(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 041 491 B4** 2013.06.13

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 041 491.3**
(22) Anmeldetag: **22.08.2008**
(43) Offenlegungstag: **25.02.2010**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **13.06.2013**

(51) Int Cl.: ***C07D 233/54*** (2006.01)
C07D 521/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Universität Bremen, 28359, Bremen, DE

(74) Vertreter:
Eisenführ, Speiser & Partner, 28217, Bremen, DE

(72) Erfinder:
Thöming, Jorg, Prof. Dr., 28355, Bremen, DE;
Waterkamp, Daniel Armin, 28209, Bremen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

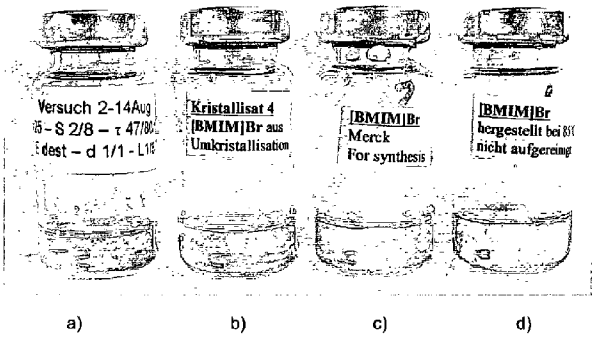
DE 199 46 368 A1
DE 10 2007 003 139 A1
WO 2008/ 080 366 A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer farblosen ionischen Flüssigkeit**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zum Herstellen einer farblosen ionischen Flüssigkeit der allgemeinen Formel (I):

$$[R\text{-}X]_z^+B^{z-} \quad (1)$$

durch Reaktion von jeweils z Heteroatomverbindungen X, bei denen wenigstens ein Heteroatom als Elektronenpaardonor wirken kann, mit jeweils einem Quaternierungsmittel R_z-B unter Bedingungen, dass sich z Kationen $[R\text{-}X]^+$ und das Anion B^{z-} bilden,
wobei die Reaktionsbedingungen so gewählt sind, dass während der Reaktion ab dem Zeitpunkt zu dem 85% des Eduktes X umgesetzt sind, die Tropfen der Produktphase einen mittleren Durchmesser von ≤ 400 µm besitzen, wobei für die Reaktion R_z-B und X in einem Verhältnis von (n:n) R_z-B: X von 2:1 bis 20:1 eingesetzt werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer farblosen ionischen Flüssigkeit.

[0002] Unter ionischen Flüssigkeiten versteht man Salzschmelzen, also Flüssigkeiten, die im Gegensatz zu molekularen Lösungsmitteln zumindest formal vollständig aus Anionen und Kationen bestehen (J. S. Wilkes, 2002, Green Chem. 2002, 4, 73). Im Regelfall – so auch in diesem Text – werden mit ionischen Flüssigkeiten Salze bezeichnet, die bei einem Druck von 1 bar einen Schmelzpunkt von maximal 100°C besitzen (vgl. aaO).

[0003] Ionische Flüssigkeiten besitzen in der Regel eine hohe thermische Stabilität (bis zu 400°C), liegen in einem großen Temperaturbereich als Flüssigkeit vor und haben einen geringen Dampfdruck. Die physikalischen chemischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten werden im Wesentlichen durch die Zusammensetzung, d. h. durch die Wahl des Anions und zu einem gewissen Grad auch durch die Größe und Art des Kations bestimmt.

[0004] Ionische Flüssigkeiten können durch die allgemeine Formel (I)

$$[R\text{-}X]_z^+B^{z-} \qquad \text{Formel (I)}$$

beschrieben werden. Um die vorgenannten Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit zu erzielen, eignet es sich besonders, dass $[R\text{-}X]^+$ ein organisches Kation ist. Unter einem organischen Kation ist in diesem Zusammenhang ein organisches Molekül zu verstehen, bei dem ein nicht-Metallatom eines oder mehrere Elektronen abgegeben hat, so dass das organische Molekül eine positive Ladung trägt. Vorteilhafte Kationen beinhalten außer Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen mindestens ein Heteroatom, wobei ein „Heteroatom" für ein Atom aus der 5. oder 6. Hauptgruppe des Periodensystems steht, bevorzugt für Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel. Besonders geeignete organische Kationen sind heteroaromatische Systeme, also Ringsysteme, die den allgemeinen Regeln der Aromatizität folgen.

[0005] Zur weiteren Beschreibung ionischer Flüssigkeiten sei auf die DE 10 2004 040 016 A1 verwiesen, die hiermit auf dem Wege der Verweisung in diesen Anmeldungstext integriert wird. Dies gilt insbesondere für die Absätze [1] bis [29] und [57] bis [63].

[0006] In der WO 2008/080366 wird die Herstellung ionischer Flüssigkeiten offenbart. Weiter beschrieben wird ein Mikroreaktor, der beispielsweise zur Reaktion zweier Flüssigkeiten eingesetzt werden kann und dabei Emulsionen mit einer Tropfengröße im Mikrometerbereich erzeugt.

[0007] In der DE 10 2007 003 139 wird unter anderem ein Verfahren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten unter Verwendung eines Reaktoraufbaus, bestehend aus zwei HPLC-Pumpen und einem Mikroreaktor offenbart.

[0008] In der DE 199 46 368 A1 wird ein Verfahren zur Friedel-Crafts-Alkylierung organischer Verbindungen offenbart.

[0009] Die Herstellung ionischer Flüssigkeiten ist der Fachwelt bekannt. Hierzu sei unter anderem auch auf die vorerwähnten Textstellen verwiesen. Ein typisches Herstellungserfahren beinhaltet das Herstellen einer ionischen Flüssigkeit der allgemeinen Formel (I) $[R\text{-}X]_z^+B^{z-}$ durch die Reaktion von z Heteroatomverbindungen X, bei denen wenigstens ein Heteroatom als Elektronenpaardonor im Sinne einer Brönstedtbase fungieren kann, mit einem Quaternierungsmittel R_z-B, also einer Verbindung, die durch heterolytische Spaltung in der Lage ist, mit einem Heteroatom der Verbindung X eine Bindung einzugehen. Beispiele für solche Quaternierungsmittel sind in der DE 10 2004 040 016 A1 in Absatz [58] aufgezählt.

[0010] Häufig handelt es sich bei der Herstellung von ionischen Flüssigkeiten um die Alkylierung eines Amins (häufig 1-Methylimidazol) mit einem Halogen-Alkan (oft 1-Chlor- oder 1-Brom-Alkan) unter Freisetzung von hohen Reaktionswärmen. Ohne Verwendung von Lösungsmitteln entstehen dabei zweiphasige Reaktionssysteme (flüssig/flüssig).

[0011] Bisher werden hauptsächlich Batchverfahren zur Synthese von ionischen Flüssigkeiten eingesetzt. Dabei werden die Edukte meist annähernd stöchiometrisch, oft unter Zugabe eines rückgeführten Lösungsmittels in einen geschlossenen Behälter gegeben und dabei teilweise mehrere Tage unter Rühren auf einer Synthesetemperatur gehalten. Es ist möglich, die Alkylierungsreaktion mit Hilfe der Aktivierung durch Mikrowellen zu beschleunigen. Diese Methode arbeitet bei sehr hohen Temperaturen und kann Reaktionszeiten von Stunden auf Minuten verkürzen. Nachteilig ist hier insbesondere, dass Zersetzungsreaktionen der ionischen Flüssigkeiten, insbesondere bei hohen Reaktionstemperaturen, auftreten. Ebenfalls treten bei erhöhten Temperaturen verstärkt Nebenreaktionen auf, die zu Verfärbungen der ionischen Flüssigkeiten führen. Es wird vermutet, dass die Verfärbungen unter anderem auf die Bildung von chromophoren Verunreinigungen zurückzuführen ist, die wahrscheinlich aus oligo- oder polymeren Strukturen der Komponeten X und/oder $[R\text{-}X]^+$, oder deren Zerfallsprodukten bestehen. Daher folgt der Synthese im Regelfall ein Reinigungsschritt, bei dem beispielsweise zusätzliche Lösungsmittel und/oder auch Aktivkohle zur Adsorption der Verunreinigungen eingesetzt werden müssen.

[0012] Im Zuge des steigenden Bedarfes an ionischen Flüssigkeiten ist zunehmend die Entwicklung kontinuierlicher Herstellverfahren Gegenstand der Forschung. Ein kontinuierliches Verfahren zum Herstellen ionischer Flüssigkeiten wird in DE 10 2004 040 016 A1 beschrieben. In diesem Dokument wird versucht, das Entstehen von unerwünschten Nebenprodukten durch Einsatz von Lösungsmitteln und schnelles Entfernen der Produktphase aus dem Reaktionsbereich zu lösen. Bedingt durch Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels und der Restlöslichkeit der beiden Edukte in dem kontinuierlich abgezogenen Produkt wird eine Aufreinigung des Produktes notwendig, um eine farblose ionische Flüssigkeit zu erhalten, die nur geringe Spuren beider Edukte und geringe Spuren von Lösungsmittel enthält.

[0013] Generell stellt die Entstehung von farbigen Nebenprodukten eine wesentliche Unzulänglichkeit insbesondere der bisherigen lösungsmittelfreien Produktionsverfahren für Imidazolchloride und -bromide dar. Dies beeinträchtigt die Qualität der ionischen Flüssigkeiten. Vor allem für spektroskopische Anwendungen sind derartig verfärbte ionische Flüssigkeiten nicht geeignet. Wie bereits gesagt, entstehen Verfärbungen insbesondere bei erhöhten Synthesetemperaturen und werden auf Verunreinigungen zurückgeführt, die vermutlich durch Polymerisierung der Komponente X mit sich selbst oder von $[R\text{-}X]^+$ mit X oder mit der dealkylierten Form von $[R\text{-}X]^+$, wie zum Beispiel bei Alkylimidazolen und deren Imidazolkationen, entstehen. Bei der Alkylierung wird insbesondere bei hohen Temperaturen die Bildung der Verfärbung begünstigt.

[0014] Um die unerwünschten Verfärbungen aus den ionischen Flüssigkeiten zu entfernen, ist im Regelfall ein zusätzlicher Prozessschritt notwendig, wie zum Beispiel eine Umkristallisation oder ein Adsorption an Aktivkohle. Aufgrund des hohen Bedarfes an ionischen Flüssigkeiten ist es wünschenswert, dass kontinuierliche Verfahren durchgeführt werden können, bei möglichst hohen Prozesstemperaturen, um die Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhöhen. Insbesondere bei großen Anlagendimensionen (geringe volumenspezifische Oberfläche) ist die Abfuhr der Reaktionswärme dabei problematisch. So besteht zum Beispiel die Gefahr von hohen Temperaturunterschieden innerhalb des Reaktionsmediums, die im Extremfall zum thermischen Durchgehen des Reaktors führen können. Außerdem führt dies zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Produktqualität durch Verfärbung.

[0015] Bisher ist es erforderlich, ohne Zusätze von Lösungsmitteln bei einer niedrigen Temperatur zu arbeiten, um eine Verfärbung von ionischen Flüssigkeiten gering zu halten. Dies führt allerdings zu sehr niedrigen Reaktionsraten.

[0016] In konventionellen Systemen können durch lange Aufheiz- und Abkühlzeiten sowie Mischzeiten die Reaktionsbedingungen (insbesondere bei Batch- und Rohrreaktoren mit geringen volumenspezifischen Oberflächen) nicht punktgenau und schnell verändert und gesteuert werden.

[0017] Bisherige Ansatzpunkte farblose ionische Flüssigkeiten herzustellen, waren die Synthesen bei niedrigen Temperaturen mit aufwendig vorgereinigten Edukten unter Einsatz von zusätzlichen Lösungsmitteln. Der Nachteil des Niedertemperaturverfahrens liegt insbesondere in der geringen Raum-Zeit-Ausbeute.

[0018] Eine weitere Methode zur Herstellung von farblosen Flüssigkeiten wird in der DE 10 2004 040 016 A1 beschrieben. Hier erlaubt der Hochtemperaturprozess eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute, allerdings ist der Einsatz eines zusätzlichen Lösungsmittels erforderlich, welches durch einen nachfolgenden Aufreinigungsschritt wieder entfernt werden muss. Dabei ist zu erwarten, dass in dem entstehenden Endprodukt stets Spuren des entsprechenden Lösungsmittels nachweisbar bleiben.

[0019] Drastisch verkürzte Reaktionszeiten für Alkylierungsreaktionen sind mit einer mikrowellenunterstützten Hochtemperaturmethode ohne zusätzliche Lösungsmittel möglich. Hier entstehen jedoch stets Verfärbungen ionischer Flüssigkeiten (siehe auch oben) und ein kontinuierlicher Betrieb für größere Umsätze wurde noch nicht beschrieben.

[0020] Arbeiten zur kontinuierlichen Herstellung von ionischen Flüssigkeiten beschreiben thermisch-kontrollierte Verfahren bei erhöhten Temperaturen, so dass auch hier Verfärbungen durch Nebenprodukte auftreten müssen.

[0021] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung farbloser ionischer Flüssigkeiten anzugeben, das wirkungsvoll das Entstehen von verfärbenden Nebenprodukten vermeidet. Bevorzugt sollte dieses Verfahren kontinuierlich durchführbar sein, eine gute Raum-Zeit-Ausbeute besitzen und zu Produkten führen können, die völlig frei von Lösungsmittelrückständen und Rückständen von Chemikalien sind, die aus weiteren Aufreinigungsschritten nicht vollständig entfernt werden können.

[0022] Aufwendige eigene Untersuchungen haben dabei ergeben, dass diese Aufgabe gelöst wird durch ein Verfahren zum Herstellen einer farblosen ionischen Flüssigkeit der allgemeinen Formel (I):

$$[R\text{-}X]_z^+B^{z-} \qquad (I)$$

durch Reaktion von jeweils z Heteroatomverbindungen X, bei denen wenigstens ein Heteroatom als Elektronenpaardonor wirken kann, mit jeweils einem Quaternierungsmittel R_z-B unter Bedingungen, dass sich z Kationen $[R\text{-}X]^+$ und das Anion B^{z-} bilden, wobei die Reaktionsbedingungen so gewählt sind, dass während der Reaktion ab dem Zeitpunkt zu dem 85% des Eduktes X, bevorzugt 80%, weiter bevorzugt 75% umgesetzt sind, die Tropfen der Produktphase einen mittleren Durchmesser von ≤ 400 um besitzen, wobei für die Reaktion R_z-B und X in einem Verhältnis von (n:n) R_z-B:X von 2:1 bis 20:1 eingesetzt werden.

[0023] Farblos im Sinne der vorliegenden Anmeldung bedeutet, dass mit dem unbewaffneten Auge kein Farbeindruck wahrgenommen werden kann. Bevorzugt liegt Farblosigkeit im Sinne dieser Anmeldung für wasserlösliche ionische Flüssigkeiten vor, wenn mit der in Beispiel 1 beschriebenen Methode die Absorption λ = 350 nm ≤ 0,1, weiter bevorzugt ≤ 0, 05 und/oder bei λ = 400 nm ≤ 0,03, weiter bevorzugt ≤ 0,015 ist.

[0024] Der mittlere Durchmesser der Tropfengröße der Produktphase im Sinne dieser Anmeldung wird wie in Beispiel 2 beschrieben bestimmt. Es ist bevorzugt, dass die Tropfen der Produktphase ab den jeweils oben genannten Zeitpunkten während der Reaktion einen mittleren Durchmesser von ≤ 100 µm und besonders bevorzugt ≤ 10 µm besitzen.

[0025] Der Zeitpunkt, ab dem Y% des Eduktes X umgesetzt sind, ist der Zeitpunkt, an dem das Verhältnis $[RX]^+:((RX]^+ + X) = Y \cdot 10^{-2}$ ist. Im Falle eines kontinuierlichen Verfahrens ist selbstverständlich dem Zeitpunkt der Ort gleichgesetzt, ab dem das entsprechende Verhältnis mindestens auftritt.

[0026] Dem Fachmann ist im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren klar, dass es sich dabei um ein Verfahren handelt, bei dem eine räumlich getrennte Produktphase entsteht. Unter Produktphase ist jetzt in dem Zusammenhang die Phase in einem mindestens 2-Phasen-System zu verstehen, in der das Produkt (ionische Flüssigkeit) gegenüber der anderen Phase (im Regelfall die Edukt-Phase) angereichert ist. Der Fachmann versteht außerdem, dass das erfindungsgemäße Verfahren nun für ionische Flüssigkeiten angewendet werden kann, die farblos sind, wenn sie als Reinstoff vorliegen.

[0027] Dem Fachmann sind allgemein Verfahren zum Herstellen ionischer Flüssigkeiten bekannt. Dabei ist es ihm auch leicht möglich, für ein bestimmtes mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens herzustellendes Produkt $[R\text{-}X]_z^+B^{z-}$ (Formel (I)) die entsprechenden Edukte auszuwählen.

[0028] Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass durch eine hervorragende Durchmischung während der Reaktion wirksam verhindert werden kann, dass sich verfärbende Beiprodukte entwickeln. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die ausreichende Durchmischung gewährleistet ist, dass in der Produktphase eine ausreichende Menge des Eduktes R_z-B vorhanden ist. Dies bewirkt, dass Zerfallsprodukte des eigentlich erwünschten Produktes in der Produktphase mit dem Edukt R_z-B wieder reagieren, so dass wieder erwünschte Produkte entstehen.

[0029] Den mittleren Durchmesser der Tropfen hält der Fachmann mittels geeigneter Maßnahmen ein. Hierzu ist ihm eine Vielzahl von Möglichkeiten bekannt, wie zum Beispiel Mischungen durch Ultraschalleinwirkung, aktive und passive Mischsysteme, insbesondere Mikromischsysteme sowie Mischer im Minibereich (≥ 1 mm) und Makrobereich (≥ 10 mm).

[0030] Wie bereits oben angedeutet, ist durch den hohen Grad an Durchmischung gewährleistet, dass innerhalb der Produktphase unerwünschte Nebenreaktionen minimiert werden oder sogar ausbleiben. Diese Vorteile eines entsprechend hohen Mischungsgrades waren bislang noch nicht erkannt worden. Dadurch, dass unerwünschte Nebenreaktionen in der Produktphase durch das erfindungsgemäße Verfahren wirksam verhindert werden, besteht die Möglichkeit, das erfindungsgemäße Verfahren unter Bedingungen durchzuführen, die einen schnelleren Umsatz (verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute) ermöglichen. Dies betrifft insbesondere die Möglichkeit einer erhöhten Reaktionstemperatur und geringerer Reaktionszeit. Letztere wiederum begünstigt kontinuierliche Verfahren.

[0031] Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass bezogen auf das Edukt X ein Umsatz von 92%, bevorzugt 95%, weiter bevorzugt 99% und besonders bevorzugt 99,8% erfolgt.

[0032] Das Herstellen farbloser ionischer Flüssigkeiten in so hohen Ausbeuten ist erst mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich.

[0033] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die Variablen der Formel (I) folgende Bedeutung haben:
z: 1 oder 2,
B^{z-}: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, NO_3^-, BF_4^-, PF_6^-, $FeCl_4^-$, $ZnCl_3^-$, $SnCl_5^-$, AsF_6^-, SbF_6^-, $AlCl_4^-$, $CF_3CO_2^-$, $NiCl_3^-$, ClO_4^-, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $CF_3SO_3^-$, CN^-, $(CN)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_5PF^-$,$(CF_3)_6P^-$, $SF_5CF_2SO_3^-$, $SF_5CHFCF_2SO_3^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $[O(CF_3)_2C_2CF_3)O]_2PO^-$, $[H(CF_3SO_3)_2]C^-$, $(CF_3)_2N^-$, $B(CN)_4^-$, $(C_2F_5)_2P(O)O^-$, $(C_2F_5)_3PF_3^-$, $(C_3F_5)_3PF_3^-$, $(C_4F_9)_3PF_3^-$, $Co(CO)_4^-$, $CH_3SO_4^-$, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, BCl_4^-, HSO_4^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, C_{5-10}-arylsulfonat, C_{1-20}-alkylsulfonat, C_{1-20}-alkylsulfat, di-C_{1-20}-al-

kylphosphat, C_{1-20}-alkylphosphonat, C_{5-10}-arylphosphonat, C_{2-20}-alkenylsulfonat, C_{2-20}-alkenylcarbonat, C_{2-20}-alkenylphosphonat, C_{5-10}-arylsulfat, C_{2-20}-alkenylsulfat, bis(C_{1-20}-alkylsulfonyl)amid, bis(C_{5-10}-arylsulfonyl)amid, bis(C_{2-20}-alkenylsulfonyl)amid, C_{1-20}-alkylcarbonat, C_{5-10}-arylcarbonat, C1-20-alkylcarboxylat, C_{2-20}-alkenylcarboxylat oder C_{5-10}-arylcarboxylat,
R, jeweils unabhängig von dem gegebenenfalls weiteren vorhandenen R: H, C_{1-20}-alkyl, C_{2-20}-alkenyl oder C_{5-10}-aryl und
X, jeweils unabhängig von dem gegebenenfalls weiteren vorhandenen X: eine mindestens ein Heteroatom enthaltende organische substituierte, unsubstituierte aliphatische, aromatische, alizyklische oder heterozyklische Gruppe oder eine Gruppe des Typs $AR^1R^2R^3$, wobei A: N oder P und R^1, R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander H, C_{1-20}-alkyl, C_{2-20}-alkenyl oder C_{5-10}-aryl bedeuten.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Herstellung der mittels dieser Variablen definierten ionischen Flüssigkeit beziehungsweise für den Einsatz der dadurch definierten Edukte besonders geeignet. Insbesondere bevorzugte Verbindungen für X sind 1-Alkylimidazol, 1,2-Dialkylimidazol, 1-Alkenylimidazol, 1-Alkoxyimidazol, 1-Arylimidazol, 2-Alkylimidazol, 2-Methylimidazol, Acridin, Ammoniak, Azepin, Benzimidazol, Benzocholin, Benzothiazol, Benzothiazolin, Benzothiophen, Benzotriazol, Benzoxazol Benzthiazol, Carbazol, Chinazol, Chinazolin, Chinolin, Chinoxalin, Chinuclidin, Coffein, Dithian, Furazan, Imidazol, Imidazolidin, Imidazolin, Indazol, Indol, Indolin, Indolizin, Isochinolin, Isoindolin, Isothiazol, Isoxazol, Melamin, Morpholine, Naphthyridin, Oxadiazol, Oxazol, Phenantridin, Phenanthrolin, Phenazin, Phenothiazin, Phenoxadin, Phthalazin, Piperazin, Piperidin, Pteridin, Purin, Pyrazin, Pyrazolidin, Pyrazolin, Pyridazin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrrol, Pyrrolidin, Pyrrolin, Pyryl, Tetrazol, Thiadiazin, Thiazin, Thiomorpholin, Thionaphthen, Thiophen, Triazin, Trimethylsilylimidazol, Trithian, Trophan.

[0035] Weiter bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die Variablen der Formel (I) folgende Bedeutung haben:
z: 1,
B^{z-}: Cl^-, Br^-, oder I^- und
$[R\text{-}X]_z^+$: 1,3-dialkylimidazolium mit jeweils unabhängig voneinander C_{1-6}-alkyl.

[0036] Für die Herstellung der durch dieses bevorzugte Verfahren hergestellten ionischen Flüssigkeiten beziehungsweise für den Einsatz der so gut definierten Edukte ist das erfindungsgemäße Verfahren ganz besonders geeignet.

[0037] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem ein Überschuss an Quaternierungsmittel R_z-B eingesetzt wird.

[0038] Dies bewirkt zusätzlich eine Verschiebung des Gleichgewichtes, die das Entstehen unerwünschter Nebenprodukte verhindert: Durch ein Überschuss des Eduktes R_z-B in der Eduktphase verschiebt sich auch das Gleichgewicht zum Übertritt des Eduktes R_z-B in die Produktphase und zum Übertritt des in der Produktphase gelösten Reaktanden X in die Eduktphase. Wie oben bereits erwähnt, ist es vorteilhaft, eine hohe Konzentration von Quaternierungsmitteln in der Eduktphase und gleichzeitig eine geringe Konzentrationen von X in der Produktphase zu haben, um unerwünschte Nebenreaktionen zu minimieren. Es ist davon auszugehen, dass eine hohe Konzentration an R_z-B das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte verschiebt und somit Dealkylierungsreaktionen, die mit der Verfärbungsbildung in Verbindung gebracht werden können, in geringerem Maße auftreten.

[0039] Dabei sind die Verhältnisse an Quaternierungsmittel R_z-B:X (Teilchenzahl:Teilchenzahl; n:n) 2:1 bis 20:1, bevorzugt von 4:1 bis 10:1. Der Fachmann wird in diesem Zusammenhang die entsprechenden Eduktverhältnisse so einsetzen, dass die erwünschte Farblosigkeit der Flüssigkeit gewährleistet ist und möglichst gleichzeitig ein möglichst geringer Überschuss an Quaternierungsmittel eingesetzt wird. Dabei wird er die Bedingungen auf die jeweiligen Reaktanden einstellen.

[0040] Bevorzugt ist auch ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem die Reaktion in einem Mikroreaktor durchgeführt wird. Ein Mikroreaktor ist im Zusammenhang ein miniaturisiertes chemisches Reaktionssystem mit typischen Kanaldurchmessern im Submillimeterbereich, bevorzugt zwischen 10 und 500 µm.

[0041] Der Vorteil von kleinen Kanalgeometrien liegt insbesondere in einem hohen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, so dass Stoff- und Wärmetransportvorgänge beschleunigt und definiert ablaufen können. Des Weiteren lassen sich die Verweilzeiten bei der erwünschten Reaktionstemperatur sehr schnell und präzise einstellen.

[0042] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem die Reaktion bei einer Temperatur von 40°C bis 200°C bevorzugt von 80°C bis 160°C und besonders bevorzugt von 100°C bis 140°C durchgeführt wird.

[0043] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht verhältnismäßig hohe Reaktionstemperaturen, die unter anderen Bedingungen zu unerwünschten Nebenprodukten führen würden. Damit lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit steigern. Gleichzeitig ist es natürlich auch sinnvoll, aus energetischen Gesichtspunkten ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten bei möglichst geringen Reaktionstemperaturen zu erzielen.

[0044] In einem bevorzugt erfindungsgemäßen Verfahren wird außer den Edukten R_z-B und X kein weiteres Lösungsmittel eingesetzt. Dies besitzt den Vorteil, dass nachfolgende Reinigungsschritte zum Entfernen des Lösungsmittels entfallen und insbesondere, dass das Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens völlig frei von weiteren Lösungsmitteln ist.

[0045] Weiter bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem die Reaktionszeit 10 Sekunden bis 24 Stunden beträgt, weiter bevorzugt 10 Sekunden bis 1 Stunde und besonders bevorzugt 10 Sekunden bis 20 Minuten.

[0046] Dem Fachmann ist selbstverständlich klar, dass die tatsächlich benötigte Reaktionszeit von den Edukten abhängt. Erstrebenswert sind generell geringere Reaktionszeiten, um eine gute Raum-Zeitausbeute zu erzielen.

[0047] Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchgeführt, was insbesondere aufgrund möglicher geringer Reaktionszeiten vereinfacht erreicht werden kann.

[0048] Bevorzugt wird der Fachmann die Verfahrensbedingungen so einstellen, dass das Produkt die oben beschriebenen bevorzugten Kriterien für Farblosigkeit erfüllt.

[0049] Durch die Erfindung ist auch eine farblose ionische Flüssigkeit möglich, hergestellt durch ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die Flüssigkeit frei von Aktivkohleresten und von Lösungsmitteln (außer den Edukten) ist, insbesondere frei von Ethylacetat, Acetonitril, Toluol und Dichlormethan.

[0050] Eine solche ionische Flüssigkeit, und dabei insbesondere die ionischen Flüssigkeiten, die durch die bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren entstehen, war bislang aus dem Stand der Technik nur bei sehr niedrigen Reaktionstemperaturen unter 50°C und nur unter Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels (z. B. Toluol) zugänglich (P. Nockemann, K. Binnemans and K. Driesen, Chem. Phys. Leit., 2005, 415, 131–136). In anderen Verfahren entstanden stets unerwünschte farbige Nebenprodukte, die zum Beispiel durch Umkristallisierungsreaktionen entfernt werden mussten. Zwangsläufig verbleiben in diesem Fall in dem Produkt (ionische Flüssigkeit) Reste – und seien es auch nur geringe – von Chemikalien, die für Aufbereitungsschritte eingesetzt werden müssen.

[0051] Bevorzugt ist dabei eine ionische Flüssigkeit, wobei die Flüssigkeit frei von Verunreinigungen ist, die aus einem Aufreinigungsschritt zum Entfernen von Nebenprodukten stammen können und frei von anderen Lösungsmitteln ist außer eventuellen Edukten zur Herstellung der Flüssigkeit.

[0052] Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es, wie bereits oben beschrieben, möglich, dass die Reaktion ausschließlich unter Einsatz der benötigten Edukte erfolgt. Es ist daher nach Reaktionsende allenfalls notwendig, im Überschuss eingesetzte Edukte zu entfernen, was im Falle vieler Quaternierungsmittel ohne Eintrag weiterer Chemikalien zum Beispiel durch Destillation unter Niederdruck durchgeführt werden kann.

[0053] Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele näher erläutert. Dabei sind diese Beispiele selbstverständlich nicht als Einschränkung gedacht.

Beispiel 1: Messung der Absorptionswerte

[0054] Zur optischen Charakterisierung des Produktes muss gewährleistet werden, dass dieses frei von Edukten ist. Die Charakterisierung erfolgt durch die Messung eines Absorptionsspektrums von Licht im Wellenbereich zwischen 210 und 700 nm. Die Messungen wurden durchgeführt mit einem Spektralfotometer der Firma Dr. Lange, Typ CADAS 200. Für die Absorptionsmessung wurde eine Präzisionsküvette aus Quarzglas mit 10 mm optischer Weglänge eingesetzt. Die Absorption der Produktprobe wurde abzüglich der Absorption von reinem, voll entsalztem Wasser gemessen, die vor jeder Messung bestimmt wurde.

[0055] Das Produkt wurde vor der Messung mit voll entsalztem Wasser im Massenverhältnis 1:1 homogen durchmischt und in die Quarzglasküvette überführt und vermessen. Die Temperatur betrug 25 C.

Beispiel 2: Bestimmung des mittleren Durchmessers in der Produktphase: (nach Johan Sjöblom: Emulsions and Emulsion Stability, Second Edition, Surfactant Science Series, Volume 132, Taylor & Francis 2006, Seite 634–647).

[0056] Zur Bestimmung der Tropfengröße der in der Eduktphase oft (hauptsächlich R_z-B) emulgierten Produktphase (hauptsächlich $[R\text{-}X]^+$) wird das Reaktionsmedium kurz nach dem Ende der Reaktionsstrecke (die Länge kann variiert werden) in eine Glaskapillare geleitet, die einen kreisförmigen inneren Querschnitt (bspw. 1–3 mm Innendurchmesser) und einen quadratischen äußeren Querschnitt besitzt. Auf eine Außenfläche der Kapillare ist eine Kamera (beispielsweise monochrome CCD Camera, Modell: Pulnix TM-1300) gerichtet, die mit einem hochvergrößernden Objektiv (beispielsweise Nikon 10X micro objective) ausgerüstet ist und auf das in der Glaskapillare strömende Fluid fokussiert ist. Auf die Gegenseite der Außenfläche, auf die die Kamera gerichtet ist, ist ein Stroboskop ausgerichtet, das mit der Kamera synchronisiert ist und zum Zeitpunkt der Aufnahme einen hellen Lichtblitz aussendet. Die Aufnahmen der in der Kapillare fließenden Emulsion wer-

den somit „eingefroren". 50 Bilder werden aufgenommen und anschließend mit einer Software (Image-Pro Plus version 4.2 von Media Cybernetics) ausgewertet. Durch die Bildanalysen kann der mittlere Durchmesser der Anzahlverteilung und der Volumenverteilung bestimmt werden.

Anzahlverteilung

$$D_0 = \frac{\sum D_i \cdot dN}{\sum dN}$$

Volumenverteilung

$$D_3 = \frac{\sum D_i^4 \cdot dN}{\sum D_i^3 \cdot dN} .$$

mit D_i = Durchmesser der Tropfen einer Fraktion, dN = die Anzahl, der in der Fraktion enthaltenen Tropfen.

[0057] Zur Festlegung der mittleren Tropfengröße der dispergierten Produktphase wird der mittlere Durchmesser der Volumenverteilung herangezogen (mittlerer Durchmesser der Tropfen in der Produktphase).

Beispiel 3: Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid ([BMIM]Br)

[0058] Der Mikroreaktor zur Herstellung farbloser ionischer Flüssigkeiten ist wie folgt aufgebaut. Die Edukte 1-Methylimidazol (3 Tage zuvor destilliert) und 1-Brombutan (1 Tag zuvor destilliert) werden jeweils über eine HPLC-Pumpe gefördert und in einem 1/16" T-Stück gemischt, an das sich eine 1,1 m lange erste Reaktionsstrecke mit dem Innendurchmesser 1000 µm (Außendurchmesser: 1/16") anschließt. Die Reaktionsstrecke wird durch ein Wärmeträgermedium auf 125°C temperiert. Nach der ersten Reaktionsstrecke wird deren Austritt in einem Interdigitalmischer des Typs SSIMM der Firma IMM GmbH in Mainz mit einem zweiten auf 70°C vorgeheizten Strom 1-Brombutan gemischt. Danach schließt sich eine zweite Reaktionsstrecke an (Innendurchmesser: 1000 µm, Außendurchmesser 1/16", Länge: 6 m), die ebenfalls auf 125°C temperiert ist. Der Druck im Reaktionssystem wird über ein Nadelventil am Ende der zweiten Reaktionsstrecke eingestellt. Er ist so eingestellt, dass der Anlagendruck über dem Siededruck der Reaktanden liegt. Nach dem Nadelventil strömt das Reaktionsprodukt durch einen Wärmetauscher in dem es auf 70°C abgekühlt wird.

[0059] Zur Bestimmung des Umsatzes muss die Reaktion am Austritt des Reaktors mit einer Säure (hier 3,6 Gew%ige Salzsäure) gestoppt werden. Hierbei wird bis dahin nicht abreagiertes 1-Methylimidazol zu 1-Methylimidazolium Chlorid umgewandelt. Über das Verhältnis der Kationen Methylimidazolium und 1,3-Butyl-Methylimidazolium lässt sich der Umsatz errechnen.

[0060] Für die Herstellung der farblosen ionischen Flüssigkeit [BMIM]Br (siehe Fig. 1) wurden in diesem Beispiel nachstehende Parameter eingestellt.

[0061] Volumenstrom 1-Methylimidazol: 0,3 mL/min, Volumenstrom 1-Brombutan, 1.Stufe: 0,81 mL/min, Volumenstrom 1-Brombutan 2. Stufe: 2,4 mL/min
Reaktionstemperatur: 125°C
Reaktionszeit, Stufe 1: 47 s, Reaktionszeit, Stufe 2: 81 s

[0062] Fig. 1 stellt dar:

a) Produkt, hergestellt nach oben beschriebener Methode,
b) aufgereinigtes Produkt und Standard für die spektroskopische Charakterisierung,
c) kommerzielles Produkt von Merck,
d) nach dem Stand der Technik hergestelltes Produkt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer farblosen ionischen Flüssigkeit der allgemeinen Formel (I):

$$[R\text{-}X]_z^+ B^{z-} \quad (1)$$

durch Reaktion von jeweils z Heteroatomverbindungen X, bei denen wenigstens ein Heteroatom als Elektronenpaardonor wirken kann, mit jeweils einem Quaternierungsmittel R_z-B unter Bedingungen, dass sich z Kationen $[R\text{-}X]^+$ und das Anion B^{Z-} bilden,
dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsbedingungen so gewählt sind, dass während der Reaktion ab dem Zeitpunkt zu dem 85% des Eduktes X umgesetzt sind, die Tropfen der Produktphase einen mittleren Durchmesser von ≤ 400 µm besitzen, wobei für die Reaktion R_z-B und X in einem Verhältnis von (n: n) R_z-B:X von 2:1 bis 20:1 eingesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Variablen der Formel (I) folgende Bedeutung haben:
z: 1 oder 2,
B^{z-}: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, NO_3^-, BF_4^-, PF_6^-, $FeCl_4^-$, $ZnCl_3^-$, $SnCl_5^-$, AsF_6^-, SbF_6^-, $AlCl_4^-$, $CF_3CO_2^-$, $NiCl_3^-$, ClO_4^-, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $CF_3SO_3^-$, CN^-, $(CN)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3)_2RF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $SF_5CF_2SO_3^-$, $SF_5CHFCF_2SO_3^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH$, $(SF_5)_3C^-$, $[O(CF_3)_2C_2CF_3)O]_2PO^-$, $[H(CF_3SO_3)_2]C^-$, $(CF_3)_2N^-$, $B(CN)_4^-$, $(C_2F_5)_2P(O)O^-$, $(C_2F_5)_3PF_3^-$, $(C_3F_5)_3PF_3^-$, $(C_4F_9)_3PF_3^-$, $Co(CO)_4^-$, $CH_3SO_4^-$, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, BCl_4^-, HSO_4^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, $C_{5\text{-}10}$-arylsulfonat, $C_{1\text{-}20}$-alkylsulfonat, $C_{1\text{-}20}$-alkylsulfat, di-$C_{1\text{-}20}$-alkylphosphat, $C_{1\text{-}20}$-alkylphosphonat, $C_{5\text{-}10}$-arylphosphonat, $C_{2\text{-}20}$-alkenylsulfonat, $C_{2\text{-}20}$-alkenylcarbonat,

C_{2-20}-alkenylphosphonat, C_{5-10}-arylsulfat, C_{2-20}-alkenylsulfat, bis(C_{1-20}-alkylsulfonyl)amid, bis(C_{5-10}-arylsulfonyl)amid, bis(C_{2-20}-alkenylsulfonyl)amid, C_{1-20}-alkylcarbonat, C_{5-10}-arylcarbonat, C_{1-20}-alkylcarboxylat, C_{2-20}-alkenylcarboxylat oder C_{5-10}-arylcarboxylat,
R, jeweils unabhängig von dem gegebenenfalls weiteren vorhandenen R: H, C_{1-20}-alkyl, C_{2-20}-alkenyl oder C_{5-10}-aryl und
X, jeweils unabhängig von dem gegebenenfalls weiteren vorhandenen X: eine mindestens ein Heteroatom enthaltende organische substituierte, unsubstituierte aliphatische, aromatische, alizyklische oder heterozyklische Gruppe oder eine Gruppe des Typs $AR^1R^2R^3$, wobei A: N oder P und R^1, R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander H, C_{1-20}-alkyl, C_{2-20}-alkenyl oder C_{5-10}-aryl bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei Variablen der Formel (I) folgende Bedeutung haben:
z: 1,
B^{z-}: Cl^-, Br^-, oder I^- und
$[R\text{-}X]_z^+$: 1,3-dialkylimidazolium mit jeweils unabhängig voneinander C_{1-6}-alkyl.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Reaktion in einem Mikroreaktor durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Reaktion bei einer Temperatur von 40°C–200°C durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei außer den Edukten R_z-B und X kein weiteres Lösungsmittel eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Reaktionszeit 10 s bis 24 h beträgt und/oder kontinuierlich durchgeführt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

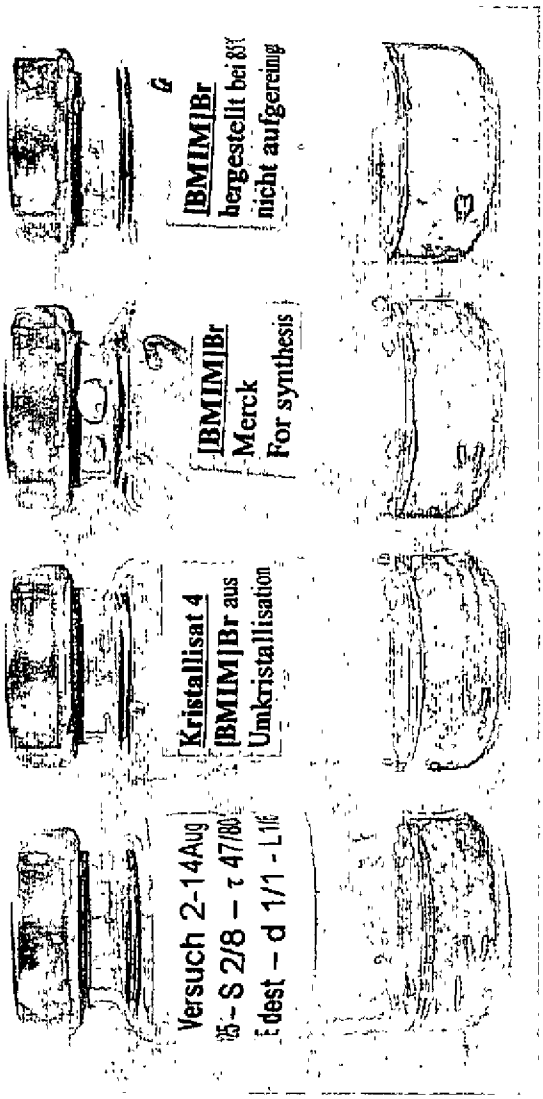



Fig. 1