

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580028437.5

[51] Int. Cl.

C07C 209/20 (2006.01)

C07C 211/43 (2006.01)

C07D 213/20 (2006.01)

C07D 233/54 (2006.01)

[43] 公开日 2007年7月25日

[11] 公开号 CN 101006046A

[22] 申请日 2005.8.3

[21] 申请号 200580028437.5

[30] 优先权

[32] 2004.8.24 [33] DE [31] 102004041139.5

[86] 国际申请 PCT/EP2005/008413 2005.8.3

[87] 国际公布 WO2006/021304 德 2006.3.2

[85] 进入国家阶段日期 2007.2.25

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 L·绍尔沃什 T·罗德

L·维滕贝克尔 K·马松内

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书5页 说明书26页

[54] 发明名称

制备高纯度季铵化合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过使对应的 sp^3 - 杂化的叔胺或 sp^2 - 杂化的叔亚胺与亚硫酸二甲酯反应而制备季铵化合物的方法。本发明方法的特征在于该反应 (i) 在选自具有 6 - 10 个碳原子的芳族烃、总共具有 5 - 10 个碳原子的对称或不对称二烷基醚、具有 5 - 8 个碳原子的环烷烃和 $C_5 - C_{10}$ 链烷烃的溶剂存在下；以及 (ii) 在 10 - 100°C 的温度下进行。

1. 一种通过使对应的 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺与亚硫酸二甲酯反应而制备季铵化合物的方法, 其中该反应在如下条件下进行:

- (i) 在选自具有 6-10 个碳原子的芳族烃、总共具有 5-10 个碳原子的对称或不对称二烷基醚、具有 5-8 个碳原子的环烷烃和 C_5-C_{10} 链烷烃的溶剂存在下; 以及
- (ii) 在 $10-100^\circ\text{C}$ 的温度下。

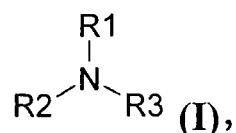
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述溶剂的用量基于 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺的用量为 10-1000 重量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所用溶剂为甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、甲基叔丁基醚、环己烷、己烷、庚烷或辛烷。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中所用的亚硫酸二甲酯与 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺的摩尔比为 0.9-1.5。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中在对应的 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺与亚硫酸二甲酯反应之后分离出所得甲基亚硫酸季铵盐的液相或固相。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法, 其中将通式(I)的胺用作 sp^3 -杂化的叔胺:



其中

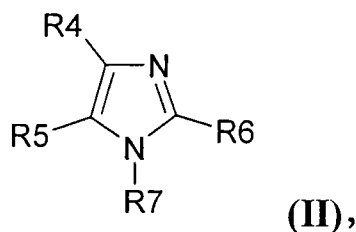
基团 R^1-R^3 各自相互独立地为具有 1-20 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团, 其中基团 R^1 还可以为氢; 或

基团 R^1 如上所定义且基团 R^2 和 R^3 一起形成具有 1-30 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的二价含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团; 或

基团 R^1 、 R^2 和 R^3 一起形成具有 1-40 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原

子或官能团间隔或取代的三价含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团。

7. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法, 其中将通式(II)的咪唑用作 sp^2 -杂化的叔亚胺:

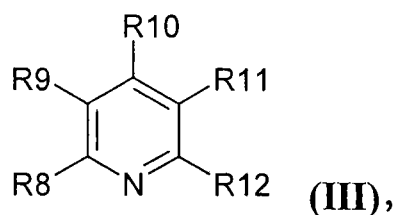


其中

基团 R^4 - R^7 各自相互独立地为磺基或具有 1-20 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团, 且基团 R^4 - R^6 还可以相互独立地为氢、卤素或官能团且 R^7 还可以为氢; 或

两个相邻基团一起形成具有 1-30 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的二价含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团且其余基团如上所定义。

8. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法, 其中将通式(III)的吡啶用作 sp^2 -杂化的叔亚胺:



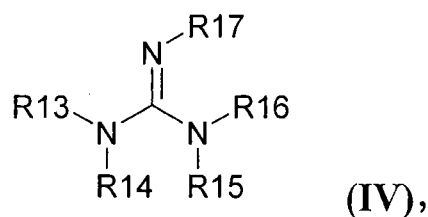
其中

基团 R^8 - R^{12} 各自相互独立地为氢、卤素、官能团或具有 1-20 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团; 或

在每种情况下独立地, 两个相邻基团一起形成具有 1-30 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的二价含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团且其余基团如上所定义。

9. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法, 其中将通式(IV)的胍用作 sp^2 -

杂化的叔亚胺:



其中

基团 R^{13} - R^{17} 各自相互独立地为具有 1-20 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团，其中基团 R^{13} 和 R^{15} 还可以相互独立地为氢；或在每种情况下相互独立地，基团 R^{13} 和 R^{14} 一起和/或 R^{15} 和 R^{16} 一起形成具有 1-30 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的二价含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团且其余基团如上所定义；或

基团 R^{14} 和 R^{15} 一起形成具有 1-30 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的二价含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团且其余基团如上所定义。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法，其中所用 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺为三甲基胺、二甲基乙基胺、二甲基正丙基胺、二乙基甲基胺、三乙基胺、三正丙基胺、二正丙基甲基胺、三正丁基胺、二正丁基甲基胺、三正戊基胺、N-甲基哌啶、二甲基苯胺、N-甲基吗啉、N-甲基咪唑、N-乙基咪唑、N-(1-丙基)咪唑、N-(1-丁基)咪唑、N-(1-己基)咪唑、N-(1-辛基)咪唑、N-(1-癸基)咪唑、N-(1-十二烷基)咪唑、N-(1-十五烷基)咪唑、吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2-乙基吡啶、2,6-二乙基吡啶或 N,N,N',N',N''-五甲基胍。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法，其中使形成的甲基亚硫酸季铵盐与水反应，释放出甲醇并形成季铵亚硫酸氢盐。

12. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法，其中使形成的甲基亚硫酸季铵盐与在 25°C 下在水溶液中测量的 pK_a 为 ≤ 14 的无机或有机质子酸反应，释放出甲醇和二氧化硫并形成对应的部分或完全脱质子酸阴离子的季铵盐。

13. 根据权利要求12的方法, 其中所制备的季铵化合物为其中部分或完全脱质子的阴离子为如下阴离子的季铵盐:

氟离子; 六氟磷酸根; 六氟砷酸根; 六氟锑酸根; 三氟砷酸根; 亚硝酸根; 硝酸根; 硫酸根; 硫酸氢根; 碳酸根; 碳酸氢根; 磷酸根; 磷酸氢根; 磷酸二氢根、乙烯基磷酸根、双氰胺离子、二(五氟乙基)次磷酸根、三(五氟乙基)三氟磷酸根、三(七氟丙基)三氟磷酸根、二[草酸根合(2-)]硼酸根、二[水杨酸根合(2-)]硼酸根、二[1,2-苯二酚合(2-)-O,O']硼酸根、四氟基硼酸根、四羧基合钴酸根;

通式(Va) $[BR^aR^bR^cR^d]^-$ 的四取代硼酸根, 其中 R^a-R^d 各自相互独立地为氟或具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多个官能团或卤素取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团;

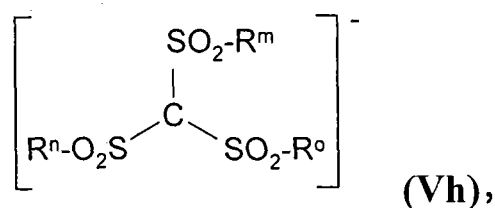
通式(Vb) $[R^e-SO_3]^-$ 的有机磺酸根, 其中 R^e 为具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多个官能团或卤素取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团;

通式(Vc) $[R^f-COO]^-$ 的羧酸根, 其中 R^f 为氢或具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多个官能团或卤素取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团;

通式(Vd) $[PF_x(C_yF_{2y+1-z}H_z)_{6-x}]^-$ 的(氟烷基)氟磷酸根, 其中 $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ 且 $0 \leq z \leq 2y+1$;

通式(Ve) $[R^g-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$ 、(Vf) $[R^i-SO_2-N-CO-R^j]^-$ 或 (IVg) $[R^k-CO-N-CO-R^l]^-$ 的酰亚胺离子, 其中 R^g-R^l 各自相互独立地为氢或具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多个官能团或卤素取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团;

通式(Vh)的甲基化物离子:



其中 R^m-R^o 相互独立地为氢或具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多个官能团或卤素取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团；

通式(Vi) $[R^pO-SO_3]$ 的有机硫酸根，其中 R^p 为具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多个官能团或卤素取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团；

通式(Vj) $[M_qHal_r]^s$ 的卤素合金属酸根，其中 M 为金属且 Hal 为氟、氯、溴或碘，q 和 r 为正整数且表示该配合物的化学计量以及 s 为正整数且表示该配合物的电荷；或

硫离子、硫氢根、通式(Vk) $[HS_v]$ 的多硫氢根，通式(Vm) $[S_v]^{2-}$ 的多硫离子，其中 v 为 2-10 的正整数，通式(Vn) $[R^sS]$ 的硫醇根，其中 R^s 为具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多个官能团或卤素取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中所制备的季铵化合物为其中部分或完全脱质子的阴离子为如下阴离子的季铵盐：四氟硼酸根、六氟磷酸根、三氟甲磺酸根、甲磺酸根、甲酸根、乙酸根、扁桃酸根、硝酸根、亚硝酸根、三氟乙酸根、硫酸根、硫酸氢根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、丙基硫酸根、丁基硫酸根、戊基硫酸根、己基硫酸根、庚基硫酸根、辛基硫酸根、磷酸根、磷酸二氢根、磷酸氢根、丙酸根、四氯铝酸根、 $Al_2Cl_7^-$ 、氯锌酸根、氯铁酸根、二(三氟甲基磺酰基)酰亚胺离子、二(五氟乙基磺酰基)酰亚胺离子、三(三氟甲基磺酰基)甲基离子、二(五氟乙基磺酰基)甲基离子、对甲苯磺酸根、二[水杨酸根合(2-)]硼酸根、四羧基合钴酸根、二亚甲基二醇单甲基醚硫酸根、辛基硫酸根、油酸根、硬脂酸根、丙烯酸根、甲基丙烯酸根、马来酸根、柠檬酸氢根、乙烯基膦酸根、二(五氟乙基)次膦酸根、二[草酸根合(2-)]硼酸根、二[1,2-苯二酚合(2-)-O,O']硼酸根、双氰胺离子、三(五氟乙基)三氟磷酸根、三(七氟丙基)三氟磷酸根、四氟基硼酸根或氯钴酸根。

制备高纯度季铵化合物的方法

本发明涉及一种通过使对应的 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺与亚硫酸二甲酯反应而制备季铵化合物的方法。

季铵化合物是用于各种应用中的重要物质。因此，例如将它们用在衣用柔顺剂、个人卫生产品和化妆品中用作活性成分，用作相转移催化剂或用作电子应用的电解质盐。另一重要应用领域是具有烷基铵、咪唑鎓或吡啶鎓作为阳离子的离子液体。

在氮上具有至少一个甲基的季铵化合物通常通过用强无机酸的甲基酯，尤其是硫酸二甲酯或甲基氯作为烷基化试剂将对应的叔胺烷基化而制备(例如参见 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第4版, 第 XI/2 卷, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958, 第 591-630 页)。使用硫酸二甲酯的缺点是其具有致癌作用，这构成潜在危险且要求严格的安全措施。使用甲基氯的缺点是其反应性低且因此要求升高反应温度并升高反应压力。这导致使后处理更困难且降低收率的次级反应。

作为替换，将碳酸二甲酯作为甲基化试剂描述于 JP 04-341,593 和 JP 09-025,173 中。其缺点是反应性低且因此要求超过 100°C 的高反应温度和约 1-4MPa 绝对压力的高反应压力。这导致使后处理更困难且降低收率的次级反应。因此，例如当在这些条件下甲基化咪唑时，发生环的羧化。当将叔烷基胺用作原料时，在这些条件下发生霍夫曼降解。

此外，甲基碘也已知为制备季铵化合物的甲基化试剂。然而，使用甲基碘的缺点是其具有致癌作用，这构成潜在危险并要求严格的安全措施。此外，甲基碘不能以所要求的工业量获得或与上述甲基化试剂相比较昂贵。

将亚硫酸二甲酯用作制备季铵化合物的甲基化试剂本身也是已知的。因此德国专利 228 247 描述了使各种吗啉类生物碱与亚硫酸二甲酯在作为溶剂的甲醇存在下通过在水浴上加热而反应形成对应的吗啉鎓甲基亚硫酸盐(在用于该德国专利文本中的旧命名系统中描述为“甲基化物亚硫酸

盐”)。氯仿和硝基苯也作为合适的替换溶剂提到。吗啉鎓甲基亚硫酸盐的分离通过在减压下蒸除溶剂和过量亚硫酸二甲酯并随后干燥而进行。DE 228 247 还公开了使所得吗啉鎓甲基亚硫酸盐随后与金属卤化物或氢卤酸反应而得到对应的吗啉鎓卤化物。

JP 2001-322,970 描述了脂族三烷基胺与亚硫酸二甲酯在极性溶剂如醇或乙腈存在下在 40-100°C 下反应而得到对应的甲基三烷基铵甲基亚硫酸盐。该产物通过在减压下蒸除溶剂而分离。JP 2001-322,970 还公开了所得甲基三烷基铵甲基亚硫酸盐随后与含水酸反应而引入所需阴离子。

与上面所列其他甲基化试剂相比,亚硫酸二甲酯的大优点在于具有足够的甲基化强度,这使得可以使用温和反应条件且同时大多数甲基亚硫酸根可以相对容易地通过在加入所需阴离子的酸之后加热形成甲醇和挥发性二氧化硫而除去。然而,本发明认识到 DE 228 247 和 JP 2001-322,970 中所述的方法在与所需阴离子的酸反应之后在分离的季铵化合物中留下的硫含量为约 ≥ 2 重量%。该硫含量干扰季铵化合物的各种应用,尤其是在电子工业中的用途。因此,通过现有技术所述的方法制备的季铵化合物必须首先在使用前进行昂贵的提纯,这构成决定性的缺点。

本发明的目的是找到一种制备季铵化合物的方法,该方法不具有现有技术的缺点、简单可行、其中要使用的烷基化试剂无毒或仅具有轻微毒性且可以简单灵活地引入所需阴离子。直接烷基化产物和引入所需阴离子之后的产物均应能够以高纯度制备而无需复杂提纯步骤且还应适用于电子工业中。

因此,我们发现了一种通过使对应的 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺与亚硫酸二甲酯反应而制备季铵化合物的方法,其中该反应在如下条件下进行:

- (i) 在选自具有 6-10 个碳原子的芳族烃、总共具有 5-10 个碳原子的对称或不对称二烷基醚、具有 5-8 个碳原子的环烷烃和 C_5 - C_{10} 链烷烃的溶剂存在下; 以及
- (ii) 在 10-100°C 的温度下。

根据本发明使用的所有溶剂的共同性能是它们具有较低极性,尤其是

与现有技术中所述的溶剂如 JP 2001-322,970 中的乙腈和醇类或 DE 228 247 中的甲醇、氯仿和硝基苯相比。该较低极性导致在反应过程中形成的甲基亚硫酸季铵盐形成单独的固相或液相且例如未反应的原料或可能的副产物因此优先保留在溶剂相中。

此外，惊人地发现与现有技术中所述溶剂相反的是，将根据本发明使用的溶剂与根据本发明的温度范围结合使用导致甲基亚硫酸根到甲磺酸根阴离子的重排得到显著抑制或甚至基本上完全得以防止。

所用具有 6-10 个碳原子的芳族烃通常为未取代的苯或被 C₁-C₄ 烷基、-CH=CH-CH=CH-、1,4-亚丁基、-O-CH₂-CH₂-CH₂-取代的苯以及具有所述范围的碳原子数的单羟基烷基苯或单烷氧基烷基苯。合适的具有 6-10 个碳原子的烃的实例是苯、甲苯、乙苯、1-丙基苯、2-丙基苯、1-丁基苯、2-丁基苯、叔丁基苯、二甲苯(邻-、间-、对-)、甲基乙基苯(邻-、间-、对-)、二乙基苯(邻-、间-、对-)、三甲基苯(连位-、对称-、不对称-)、甲酚(邻-、间-、对-)、乙基苯酚(邻-、间-、对-)、1,2,3,4-四氢萘。

所用总共具有 5-10 个碳原子的对称或不对称二烷基醚通常为具有未支化或支化烷基的二烷基醚，其中至少一个烷基为 C₃-C₉ 烷基。另一烷基中的碳原子数由所规定的碳原子总数决定。合适的总共具有 5-10 个碳原子的对称或不对称二烷基醚的实例是二异丙基醚、甲基叔丁基醚、二正丁基醚和二甘醇二甲基醚。

所用具有 5-8 个碳原子的环烷烃通常为未取代的或 C₁-C₃ 烷基取代的环烷烃。合适的具有 5-8 个碳原子的环烷烃实例是环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、环庚烷、环辛烷。

所用 C₅-C₁₀ 链烷烃通常为未支化或支化的链烷烃。合适的 C₅-C₁₀ 链烷烃实例是正戊烷、2-甲基丁烷(异戊烷)、2,2-二甲基丙烷、正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷、2,2-二甲基丁烷、正庚烷、异构庚烷、正辛烷、异构辛烷、正壬烷、异构壬烷、正癸烷、异构癸烷。

当然还可以使用各种溶剂的混合物。

在本发明方法中，优选使用甲苯、二甲苯、乙基苯、二乙基苯、甲基叔丁基醚、环己烷、己烷、庚烷或辛烷作为溶剂。

在本发明方法中溶剂的用量基于 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺的用量通常为 10-1000 重量%，优选 20-500 重量%，特别优选 20-200 重量%。

在本发明方法中，各原料和溶剂的加料方式和顺序并不重要。因此，例如可以将 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺、亚硫酸二甲酯和溶剂以任何顺序依次或同时引入反应设备中。还可以将 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺和或亚硫酸二甲酯与部分或全部量的溶剂混合，然后将两种含溶剂的原料混合。此外，还可以将两种原料之一首先置于反应设备中并在几分钟至数小时的特定时间内滴加另一种原料，其中至少一种原料用溶剂稀释。

作为本发明方法所用反应设备，原则上可以使用所有适于液相反应的反应设备。这些尤其为可以适当混合液态原料的反应设备，例如搅拌容器。

在本发明方法中，亚硫酸二甲酯与 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺的摩尔比通常为 0.9-1.5，优选 0.9-1.2，特别优选 0.9-1.1，非常特别优选 0.95-1.05。若稍微过量加入亚硫酸二甲酯，则少量未反应的 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺保留在溶剂相中并且可以经由该溶剂相与包含反应产物的相分离。若过量加入亚硫酸二甲酯，则未反应的亚硫酸二甲酯保留在溶剂相中并且同样可以经由该溶剂相与包含反应产物的相分离。

在本发明方法中， sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺与亚硫酸二甲酯之间的反应在 10-100°C 的温度和 0.05-2MPa 绝对压力，优选 0.09-0.5MPa 绝对压力，特别优选 0.09-0.2MPa 绝对压力，非常特别优选 0.095-0.12MPa 绝对压力的压力下进行。

反应所需时间首先且最重要的是取决于原料的化学性质(sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺的反应性)和所选择的反应温度。例如可以借助初步试验确定反应时间，在这些初步试验中例如确定反应动力学、测量放热反应的温度曲线和/或通过分析测定原料和产物浓度。通常而言，所需时间为几分钟至一天，通常为 0.1-24 小时，优选 0.1-10 小时。

在反应完全之后，通常停止混合反应混合物，从而可以进行相分离。取决于反应设备的类型，可能有利的是在该设备中或在单独的沉降容器中

沉降两相。在沉降两相之后，分离所得甲基亚硫酸季铵盐的液相或固相。通常而言，甲基亚硫酸季铵盐的相位于底部，而溶剂相位于顶部。

已经分离的溶剂通常可以再循环并再用作所述反应的溶剂。可能有利的是采取措施来防止可能的副产物在溶剂中累积。可以提到的可能措施例如是(i)排出少部分溶剂并用新鲜溶剂代替之或(ii)蒸馏至少小部分溶剂并随后再循环。

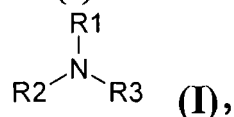
取决于甲基亚硫酸季铵盐的所需纯度，可能有利的是将已经分离的相进行随后的提纯步骤。若甲基亚硫酸季铵盐的相在操作温度下为液体，则可以将其与不溶解或仅非常微溶解甲基亚硫酸季铵盐的合适溶剂一起振摇。适于该目的的溶剂例如为可以用于本发明反应的溶剂或酯类如乙酸乙酯。若甲基亚硫酸季铵盐的相在操作温度下为固体，则例如可以用不溶解或仅非常微溶解甲基亚硫酸季铵盐的合适溶剂洗涤。适于该目的的溶剂例如同样为可以用于本发明反应的溶剂或酯类如乙酸乙酯。此外，固体甲基亚硫酸季铵盐还可以用合适的溶剂再结晶。适于该目的的溶剂是甲基亚硫酸季铵盐在其中溶解的溶剂，例如醇类、乙腈、四氢呋喃或硝基苯。

取决于提纯或未提纯的甲基亚硫酸季铵盐的进一步应用，可能有利的是将其事先干燥。若进行干燥，则优选在特别温和的温度条件下在减压下进行，以防止甲基亚硫酸季铵盐分解且尤其防止异构化成甲磺酸季铵盐。

本发明方法可以分批、半连续或连续进行。当分批进行时，将原料和溶剂混合并在所需温度下进行该反应。在反应完全之后，如所述处理反应混合物。当连续进行时，将两种原料缓慢供入反应设备中以使它们在所需温度下反应，其中溶剂可以与两种原料之一一起、分配在两种原料中或分开加入。以对应于供入的原料和溶剂量的量连续取出反应混合物并如所述后处理。后处理本身同样可以连续进行。在半连续方案的情况下，在所需温度下缓慢引入两种原料中的至少一种，此时反应通常与该加料平行地进行。在加入所需量之后，通常使反应混合物再进一步反应特定时间，然后如所述进行后处理。

在本发明方法中，所用 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺优选为胺、咪唑、吡啶或胍。

在本发明方法，优选将通式(I)的胺用作 sp^3 -杂化的叔胺：



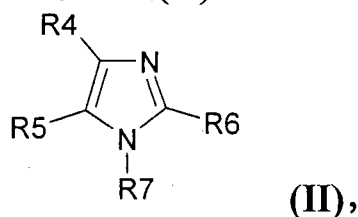
其中

基团 R^1 - R^3 各自相互独立地为具有 1-20 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团，其中基团 R^1 还可以为氢；或

基团 R^1 如上所定义以及基团 R^2 和 R^3 一起形成具有 1-30 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的二价含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团；或

基团 R^1 、 R^2 和 R^3 一起形成具有 1-40 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的三价含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团。

在本发明方法中，优选将通式(II)的咪唑用作 sp^2 -杂化的叔亚胺：

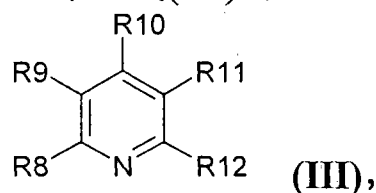


其中

基团 R^4 - R^7 各自相互独立地为具有 1-20 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团且基团 R^4 - R^6 还可以相互独立地为氢、卤素或官能团且基团 R^7 也可以为氢；或

两个相邻基团一起形成具有 1-30 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的二价含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团且其余基团如上所定义。

在本发明方法中，优选将通式(III)的吡啶用作 sp^2 -杂化的叔亚胺：

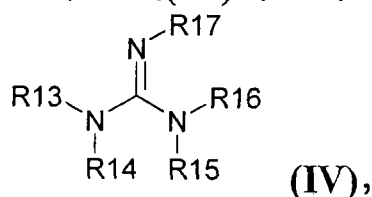


其中

基团 R^8 - R^{12} 各自相互独立地为氢、卤素、官能团或具有 1-20 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团；或

在每种情况下独立地，两个相邻基团一起形成具有 1-30 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的二价含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团且其余基团如上所定义；

在本发明方法中，优选将通式(IV)的胍用作 sp^2 -杂化的叔亚胺：



其中

基团 R^{13} - R^{17} 各自相互独立地为具有 1-20 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团，其中基团 R^{13} 和 R^{15} 也可以相互独立地为氢；或

在每种情况下独立地，基团 R^{13} 和 R^{14} 一起和/或 R^{15} 和 R^{16} 一起形成具有 1-30 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的二价含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团且其余基团如上所定义；或

基团 R^{14} 和 R^{15} 一起形成具有 1-30 个碳原子且未被取代或被 1-5 个杂原子或官能团间隔或取代的二价含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团且其余基团如上所定义。

可能的杂原子原则上是在基团 R^1 - R^{17} 定义中的所有能够从形式上替代 $-\text{CH}_2-$ 基团、 $-\text{CH}=-$ 基团、 $-\text{C}\equiv$ 基团或 $=\text{C}=-$ 基团的杂原子。若含碳基团包含杂原子，则优选氧、氮、硫、磷和硅。优选的基团尤其是 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{N}=-$ 、 $-\text{PR}-$ 、 $-\text{PR}_2$ 和 $-\text{SiR}_2-$ ，其中基团 R 为含碳基团的剩余部分。在 R^4 - R^6 和 R^8 - R^{12} 的情况下，含碳基团还可以经由杂原子直接结合于咪唑鎓或吡啶鎓环。

可能的官能团原则上是所有可以与碳原子或杂原子结合的官能团。合

适基团的实例是-OH(羟基)、=O(尤其是羰基)、-NH₂(氨基)、=NH(亚氨基)、-COOH(羧基)、-CONH₂(羧酰胺)、-SO₃H(磺基)和-CN(氰基)。官能团和杂原子还可以直接相邻,从而也包括多个相邻原子如-O-(醚)、-S-(硫醚)、-COO-(酯)、-CONH-(仲酰胺)或-CONR-(叔酰胺)的组合,例如二(C₁-C₄烷基)氨基、C₁-C₄烷氧羰基或C₁-C₄烷氧基。

作为卤素可以提到氟、氯、溴和碘。

本发明方法优选使用胺(I)、咪唑(II)、吡啶(III)和胍(IV)进行,其中基团R⁴-R⁶和R⁸-R¹²各自相互独立地为

- 氢;
- 卤素; 或
- 官能团;

以及基团R¹-R¹⁷各自相互独立地为

- 可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代和/或被一个或多个氧和/或硫原子和/或一个或多个取代或未取代的亚氨基间隔的C₁-C₁₈烷基;
- 可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代和/或被一个或多个氧和/或硫原子和/或一个或多个取代或未取代的亚氨基间隔的C₂-C₁₈链烯基;
- 可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代的C₆-C₁₂芳基;
- 可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代的C₅-C₁₂环烷基;
- 可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代的C₅-C₁₂环烯基; 或
- 可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代的5或6员含氧、氮和/或硫的杂环; 或

相邻基团R¹和R², R²和R³, R¹和R³, R⁴和R⁵, R⁵和R⁷, R⁷和R⁶, R⁸和R⁹, R⁹和R¹⁰, R¹⁰和R¹¹, R¹¹和R¹², R¹³和R¹⁴, R¹⁴和R¹⁵, R¹⁵和R¹⁶, R¹³和R¹⁷或R¹⁶和R¹⁷一起形成

- 可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代且可以被一个或多个氧和/或硫原子和/或一个或多个取代或未取代的亚氨基间隔的不饱和、饱和或芳族环。

可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代的 C₁-C₁₈ 烷基优选为甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基-1-丙基(异丁基)、2-甲基-2-丙基(叔丁基)、1-戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-1-丁基、2-甲基-2-丁基、3-甲基-2-丁基、2,2-二甲基-1-丙基、1-己基、2-己基、3-己基、2-甲基-1-戊基、3-甲基-1-戊基、4-甲基-1-戊基、2-甲基-2-戊基、3-甲基-2-戊基、4-甲基-2-戊基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-3-戊基、2,2-二甲基-1-丁基、2,3-二甲基-1-丁基、3,3-二甲基-1-丁基、2-乙基-1-丁基、2,3-二甲基-2-丁基、3,3-二甲基-2-丁基、庚基、辛基、2-乙基己基、2,4,4-三甲基戊基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-壬基、1-癸基、1-十一烷基、1-十二烷基、1-十三烷基、1-十四烷基、1-十五烷基、1-十六烷基、1-十七烷基、1-十八烷基、环戊基甲基、2-环戊基乙基、3-环戊基丙基、环己基甲基、2-环己基乙基、3-环己基丙基、苄基(苯基甲基)、二苄基甲基(二苯甲基)、三苄基甲基、1-苄基乙基、2-苄基乙基、3-苄基丙基、 α,α -二甲基苄基、对甲苯基甲基、1-(对丁基苯基)乙基、对氯苄基、2,4-二氯苄基、对甲氧基苄基、间乙氧基苄基、2-氟基乙基、2-氟基丙基、2-甲氧羰基乙基、2-乙氧羰基乙基、2-丁氧羰基丙基、1,2-二(甲氧羰基)乙基、甲氧基、乙氧基、甲酰基、1,3-二氧戊环-2-基、1,3-二噁烷-2-基、2-甲基-1,3-二氧戊环-2-基、4-甲基-1,3-二氧戊环-2-基、2-羟基乙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、4-羟基丁基、6-羟基己基、2-氨基乙基、2-氨基丙基、3-氨基丙基、4-氨基丁基、6-氨基己基、2-甲基氨基乙基、2-甲基氨基丙基、3-甲基氨基丙基、4-甲基氨基丁基、6-甲基氨基己基、2-二甲基氨基乙基、2-二甲基氨基丙基、3-二甲基氨基丙基、4-二甲基氨基丁基、6-二甲基氨基己基、2-羟基-2,2-二甲基乙基、2-苯氧基乙基、2-苯氧基丙基、3-苯氧基丙基、4-苯氧基丁基、6-苯氧基己基、2-甲氧基乙基、2-甲氧基丙基、3-甲氧基丙基、4-甲氧基丁基、6-甲氧基己基、2-乙氧基乙基、2-乙氧基丙基、3-乙氧基丙基、4-乙氧基丁基、6-乙氧基己基、乙酰基、C_nF_{2(n-a)+(1-b)}H_{2a+b}[其中 n 为 1-30, 0 < a < n 且

b=0 或 1(例如 CF₃、C₂F₅、CH₂CH₂-C_(n-2)F_{2(n-2)+1}、C₆F₁₃、C₈F₁₇、C₁₀F₂₁、C₁₂F₂₅)]、氯甲基、2-氯乙基、三氯甲基、1,1-二甲基-2-氯乙基、甲氧基甲基、2-丁氧基乙基、二乙氧基甲基、二乙氧基乙基、2-异丙氧基乙基、2-丁氧基丙基、2-辛氧基乙基、2-甲氧基异丙基、2-(甲氧羰基)乙基、2-(乙氧羰基)乙基、2-(正丁氧羰基)乙基、丁硫基甲基、2-十二烷硫基乙基、2-苯硫基乙基、5-羟基-3-氧杂戊基、8-羟基-3,6-二氧杂辛基、11-羟基-3,6,9-三氧杂十一烷基、7-羟基-4-氧杂庚基、11-羟基-4,8-二氧杂十一烷基、15-羟基-4,8,12-三氧杂十五烷基、9-羟基-5-氧杂壬基、14-羟基-5,10-二氧杂十四烷基、5-甲氧基-3-氧杂戊基、8-甲氧基-3,6-二氧杂辛基、11-甲氧基-3,6,9-三氧杂十一烷基、7-甲氧基-4-氧杂庚基、11-甲氧基-4,8-二氧杂十一烷基、15-甲氧基-4,8,12-三氧杂十五烷基、9-甲氧基-5-氧杂壬基、14-甲氧基-5,10-二氧杂十四烷基、5-乙氧基-3-氧杂戊基、8-乙氧基-3,6-二氧杂辛基、11-乙氧基-3,6,9-三氧杂十一烷基、7-乙氧基-4-氧杂庚基、11-乙氧基-4,8-二氧杂十一烷基、15-乙氧基-4,8,12-三氧杂十五烷基、9-乙氧基-5-氧杂壬基或 14-乙氧基-5,10-氧杂十四烷基。

可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代和/或被一个或多个氧和/或硫原子和/或一个或多个取代或未取代的亚氨基间隔的 C₂-C₁₈ 链烯基优选为乙烯基、2-丙烯基、3-丁烯基、顺式-2-丁烯基、反式-2-丁烯基或 C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}[其中 n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n 且 b=0 或 1]。

可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代的 C₆-C₁₂ 芳基优选为苯基、甲苯基、二甲苯基、α-萘基、β-萘基、4-联苯基、氯苯基、二氯苯基、三氯苯基、二氟苯基、甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、乙基苯基、二乙基苯基、异丙基苯基、叔丁基苯基、十二烷基苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、乙氧基苯基、己氧基苯基、甲基萘基、异丙基萘基、氯萘基、乙氧基萘基、2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二甲氧基苯基、2,6-二氯苯基、4-溴苯基、2-硝基苯基、4-硝基苯基、2,4-二硝基苯基、2,6-二硝基苯基、4-二甲基氨基苯基、4-乙酰基苯基、甲氧基乙基苯基、乙氧基甲基苯基、甲基噻吩基、异丙基噻吩基

或叔丁基噻吩基或 $C_6F_{(5-a)}H_a$ [其中 $0 \leq a \leq 5$].

可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代的 C_5 - C_{12} 环烷基优选为环戊基、环己基、环辛基、环十二烷基、甲基环戊基、二甲基环戊基、甲基环己基、二甲基环己基、二乙基环己基、丁基环己基、甲氧基环己基、二甲氧基环己基、二乙氧基环己基、丁硫基环己基、氯环己基、二氯环己基、二氯环戊基、 $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ [其中 $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ 且 $b=0$ 或 1] 或饱和或不饱和双环体系如降冰片基或降冰片烯基。

可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代的 C_5 - C_{12} 环烯基优选为 3-环戊烯基、2-环己烯基、3-环己烯基、2,5-环己二烯基或 $C_nF_{2(n-a)-3(1-b)}H_{2a-3b}$ [其中 $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ 且 $b=0$ 或 1].

可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代的 5 或 6 员含氧、氮和/或硫的杂环优选为呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡啶基、吡嗪基、苯并噁唑基、间二氧杂环戊烯基、二噁烷基(dioxyl)、苯并咪唑基、苯并噻唑基、二甲基吡啶基、甲基喹啉基、二甲基吡咯基、甲氧基呋喃基、二甲氧基吡啶基或二氟吡啶基。

若相邻基团 R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^1 和 R^3 、 R^4 和 R^5 、 R^5 和 R^7 、 R^7 和 R^6 、 R^8 和 R^9 、 R^9 和 R^{10} 、 R^{10} 和 R^{11} 、 R^{11} 和 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 、 R^{14} 和 R^{15} 、 R^{15} 和 R^{16} 、 R^{13} 和 R^{17} 或 R^{16} 和 R^{17} 一起形成可以被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和/或杂环取代且可被一个或多个氧和/或硫原子和/或一个或多个取代或未取代的亚氨基间隔的不饱和、饱和或芳族环，则两个基团一起优选为 1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、2-氧杂-1,3-亚丙基、1-氧杂-1,3-亚丙基、2-氧杂-1,3-亚丙基、1-氧杂-1,3-亚丙烯基、3-氧杂-1,5-亚戊基、1-氮杂-1,3-亚丙烯基、1- C_1 - C_4 烷基-1-氮杂-1,3-亚丙烯基、1,4-丁-1,3-二烯亚基、1-氮杂-1,4-丁-1,3-二烯亚基或 2-氮杂-1,4-丁-1,3-二烯亚基。

若上述基团包含氧和/或硫原子和/或取代或未取代的亚氨基，则氧和/或硫原子和/或亚氨基的数目并不受任何限制。通常而言，在该基团中不超过 5 个，优选不超过 4 个，非常特别优选不超过 3 个。

若上述基团包含杂原子，则通常在两个杂原子之间存在至少一个碳原子，优选至少两个碳原子。

基团 R^1 - R^3 、 R^7 和 R^{13} - R^{17} 特别优选相互独立地为未支化或支化的 C_1 - C_{12} 烷基，如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基-1-丙基(异丁基)、2-甲基-2-丙基(叔丁基)、1-戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-1-丁基、2-甲基-2-丁基、3-甲基-2-丁基、2,2-二甲基-1-丙基、1-己基、2-己基、3-己基、2-甲基-1-戊基、3-甲基-1-戊基、4-甲基-1-戊基、2-甲基-2-戊基、3-甲基-2-戊基、4-甲基-2-戊基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-3-戊基、2,2-二甲基-1-丁基、2,3-二甲基-1-丁基、3,3-二甲基-1-丁基、2-乙基-1-丁基、2,3-二甲基-2-丁基、3,3-二甲基-2-丁基、1-庚基、1-辛基、1-壬基、1-癸基、1-十一烷基、1-十二烷基、1-十四烷基、1-十六烷基、1-十八烷基、2-羟基乙基、苄基、3-苯基丙基、乙烯基、2-氟基乙基、2-(甲氧羰基)乙基、2-(乙氧羰基)乙基、2-(正丁氧羰基)乙基、二甲基氨基、二乙基氨基、三氟甲基、二氟甲基、氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、七氟异丙基、九氟丁基、九氟异丁基、十一氟戊基、十一氟异戊基、6-羟基己基或丙基磺酸。此外，还特别优选基团 R^7 为磺基或未支化或支化的磺基- C_1 - C_{12} 烷基。

基团 R^4 - R^6 和 R^8 - R^{12} 特别优选相互独立地为氢或未支化或支化的 C_1 - C_{12} 烷基，如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基-1-丙基(异丁基)、2-甲基-2-丙基(叔丁基)、1-戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-1-丁基、2-甲基-2-丁基、3-甲基-2-丁基、2,2-二甲基-1-丙基、1-己基、2-己基、3-己基、2-甲基-1-戊基、3-甲基-1-戊基、4-甲基-1-戊基、2-甲基-2-戊基、3-甲基-2-戊基、4-甲基-2-戊基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-3-戊基、2,2-二甲基-1-丁基、2,3-二甲基-1-丁基、3,3-二甲基-1-丁基、2-乙基-1-丁基、2,3-二甲基-2-丁基、3,3-二甲基-2-丁基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、2-羟基乙基、2-氟基乙基、2-(甲氧羰基)乙基、2-(乙氧羰基)乙基、2-(正丁氧羰基)乙基、二甲基氨基、二乙基氨基、氟、三氟甲基、二氟甲基、氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、七氟异丙基、九氟丁基、九氟异丁基、十一氟戊基、十一氟异戊基或 6-羟基己基。

在本发明方法中非常特别优选将三甲基胺、二甲基乙基胺、二甲基正

丙基胺、二乙基甲基胺、三乙基胺、三正丙基胺、二正丙基甲基胺、三正丁基胺、二正丁基甲基胺、三正戊基胺、N-甲基哌啶、二甲基苯胺和 N-甲基吗啉用作胺(I)。

在本发明方法中非常特别优选将 N-甲基咪唑、N-乙基咪唑、N-(1-丙基)咪唑、N-(1-丁基)咪唑、N-(1-己基)咪唑、N-(1-辛基)咪唑、N-(1-癸基)咪唑、N-(1-十二烷基)咪唑和 N-(1-十五烷基)咪唑用作咪唑(II)。

在本发明方法中非常特别优选将吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2-乙基吡啶和 2,6-二乙基吡啶用作吡啶(III)。

非常特别优选将 N,N,N',N',N''-五甲基胍在本发明方法中用作胍(IV)。

若在本发明方法中使用胺，则这些胺与亚硫酸二甲酯之间的反应优选在 10-80°C，特别优选 10-60°C，非常特别优选 10-40°C 的温度下进行。

若在本发明方法中使用咪唑、吡啶或胍，则这些化合物与亚硫酸二甲酯之间的反应优选在 20-100°C，特别优选 30-90°C，非常特别优选 50-80°C 的温度下进行。

若需要甲基亚硫酸根以外的阴离子，则可以在另一反应步骤中进一步处理所形成的甲基亚硫酸季铵盐，以引入所需阴离子。

优选的阴离子是亚硫酸氢根阴离子。为了得到季铵亚硫酸氢盐，使形成的甲基亚硫酸季铵盐与水反应释放出甲醇。作为本发明方法所用反应设备，原则上可以使用所有适于液相反应的反应设备。这些设备尤其是可以适当混合液态原料的反应设备，如搅拌容器。水与甲基亚硫酸季铵盐的摩尔比通常为 0.9-1.5，优选 0.95-1.2，特别优选 0.95-1.1，非常特别优选 0.99-1.05。该反应通常在 10-80°C，优选 10-60°C，特别优选 20-40°C 的温度下进行。压力通常为 0.05-2MPa 绝对压力，优选 0.09-0.5MPa 绝对压力，特别优选 0.095-0.12MPa 绝对压力。该反应所需时间通常为几分钟至数小时，优选 0.1-5 小时，且例如可以由反应进程(pH、甲基亚硫酸根的浓度)确定。在反应完全之后，通常在减压和 10-80°C，优选 10-60°C 的温度下取出所形成的甲醇和存在的任何过量水。所得产物可以用季铵亚硫酸氢盐在其中不溶或仅非常微溶的溶剂洗涤，所述溶剂例如为具有 6-10 个碳原子

的芳族烃、总共具有 5-10 个碳原子的对称或不对称二烷基醚、具有 5-8 个碳原子的环烷烃或 C₅-C₁₀ 链烷烃。此外，还可以将产物在季铵亚硫酸氢盐在其中溶解的溶剂如醇类、乙腈、四氢呋喃或硝基苯中再结晶。该产物通常在减压下干燥。

为了引入亚硫酸氢根以外的阴离子，使所形成的甲基亚硫酸季铵盐与在 25°C 下在水溶液中测量的 pK_a 为 1.8-14 的无机或有机质子酸反应，释放出甲醇和二氧化硫并形成对应的部分或完全脱质子酸阴离子的季铵盐。

所用无机或有机质子酸的在 25°C 下在水溶液中测量的 pK_a 优选为 1.8-10，特别优选 2-10，非常特别优选 3-10。作为本发明方法所用反应设备，原则上可以使用所有适于液相反应的反应设备。这些设备尤其是可以适当混合液态原料的反应设备，如搅拌容器。无机或有机质子酸与甲基亚硫酸季铵盐的摩尔比通常为 0.9-1.5，优选 0.95-1.1，特别优选 0.95-1.05，非常特别优选 0.99-1.02。该反应通常在 10-80°C，优选 10-60°C，特别优选 20-40°C 的温度下进行。压力通常为 0.05-2MPa 绝对压力，优选 0.09-0.5MPa 绝对压力，特别优选 0.095-0.12MPa 绝对压力。该反应所需时间通常为几分钟至数小时，优选 0.1-5 小时，且例如可以由反应进程(pH、甲基亚硫酸根)确定。在反应完全之后，通常借助碱如氢氧化钠中和存在的任何过量酸并随后用季铵盐在其中不溶解的溶剂如醇类、乙腈、四氢呋喃或硝基苯洗涤产物。产物通常在减压下干燥。

本发明方法优选用于制备其中部分或完全脱质子的阴离子为如下阴离子的季铵盐：

氟离子；六氟磷酸根；六氟砷酸根；六氟锑酸根；三氟砷酸根；亚硝酸根；硝酸根；硫酸根；硫酸氢根；碳酸根；碳酸氢根；磷酸根；磷酸氢根；磷酸二氢根、乙烯基磷酸根、双氰胺离子、二(五氟乙基)次磷酸根、三(五氟乙基)三氟磷酸根、三(七氟丙基)三氟磷酸根、二[草酸根合(2-)]硼酸根、二[水杨酸根合(2-)]硼酸根、二[1,2-苯二酚合(2-)-O,O']硼酸根、四氟基硼酸根、四羧基合钴酸根；

通式(Va) [BR^aR^bR^cR^d]⁻的四取代硼酸根，其中 R^a-R^d各自相互独立地为氟或具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多

个官能团或卤素取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团；

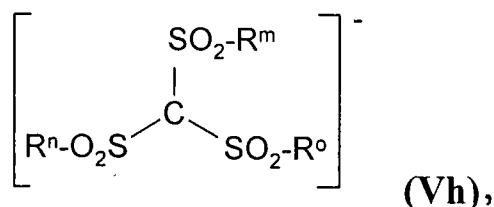
通式(Vb) $[R^e-SO_3]^-$ 的有机磺酸根，其中 R^e 为具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多个官能团或卤素取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团；

通式(Vc) $[R^f-COO]^-$ 的羧酸根，其中 R^f 为氢或具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多个官能团或卤素取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团；

通式(Vd) $[PF_x(C_yF_{2y+1-z}H_z)_{6-x}]^-$ 的(氟烷基)氟磷酸根，其中 $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ 且 $0 \leq z \leq 2y+1$ ；

通式 (Ve) $[R^g-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$ 、(Vf) $[R^i-SO_2-N-CO-R^j]^-$ 或 (IVg) $[R^k-CO-N-CO-R^l]^-$ 的酰亚胺离子，其中 R^g-R^l 各自相互独立地为氢或具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多个官能团或卤素取代的含碳有机、饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团；

通式(Vh)的甲基化物离子：



其中 R^m-R^o 各自相互独立地为氢或具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多个官能团或卤素取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团；

通式(Vi) $[R^pO-SO_3]^-$ 的有机硫酸根，其中 R^p 为具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多个官能团或卤素取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团；

通式(Vj) $[M_qHal_r]^{s-}$ 的卤素合金属酸根，其中 M 为金属且 Hal 为氟、氯、溴或碘，q 和 r 为正整数且表示该配合物的化学计量以及 s 为正整数且表示该配合物的电荷；或

硫离子、硫氢根、通式(Vk) $[HS_v]^-$ 的多硫氢根，通式(Vm) $[S_v]^{2-}$ 的多硫离子，

其中 v 为 2-10 的正整数, 通式 $(V_n) [R^sS]$ 的硫醇根, 其中 R^s 为具有 1-30 个碳原子且可以包含一个或多个杂原子和/或可以被一个或多个官能团或卤素取代的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团。

可能的杂原子原则上是所有能够在形式上代替 $-CH_2-$ 基团、 $-CH=$ 基团、 $C\equiv$ 基团或 $=C=$ 基团的杂原子。若含碳基团包含杂原子, 则优选氧、氮、硫、磷和硅。优选的基团尤其为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-N=$ 、 $-PR-$ 、 $-PR_2$ 和 $-SiR_2-$, 其中基团 R 为含碳基团的剩余部分。

可能的官能团原则上是所有可以与碳原子或杂原子连接的官能团。合适的基团实例是 $-OH$ (羟基)、 $=O$ (尤其是羰基)、 $-NH_2$ (氨基)、 $=NH$ (亚氨基)、 $-COOH$ (羧基)、 $-CONH_2$ (羧酰胺) 和 $-CN$ (氰基)。官能团和杂原子还可以直接相邻, 从而也包括多个相邻原子如 $-O-$ (醚)、 $-S-$ (硫醚)、 $-COO-$ (酯)、 $-CONH-$ (仲酰胺) 或 $-CONR-$ (叔酰胺) 的组合。

作为卤素可以提到氟、氯、溴和碘。

在四取代硼酸根 (V_a) 中作为基团 R^a-R^d 、在有机磺酸根 (V_b) 中作为基团 R^e 、在羧酸根 (V_c) 中作为基团 R^f 、在酰亚胺离子 (V_e) 、 (V_f) 和 (V_g) 中作为基团 R^g-R^l 、在甲基化物离子 (V_h) 中作为基团 R^m-R^o 、在有机硫酸根 (V_i) 中作为基团 R^p 以及在硫醇根 (V_n) 中作为基团 R^s 的具有 1-30 个碳原子的含碳有机饱和或不饱和、无环或环状脂族、芳族或芳脂族基团优选相互独立地为如下基团:

- C_1-C_{30} 烷基及其芳基-、杂芳基-、环烷基-、卤素-、羟基-、氨基-、羧基-、甲酰基-、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 或 $-CO-N<$ -取代的组分, 例如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基-1-丙基(异丁基)、2-甲基-2-丙基(叔丁基)、1-戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-1-丁基、2-甲基-2-丁基、3-甲基-2-丁基、2,2-二甲基-1-丙基、1-己基、2-己基、3-己基、2-甲基-1-戊基、3-甲基-1-戊基、4-甲基-1-戊基、2-甲基-2-戊基、3-甲基-2-戊基、4-甲基-2-戊基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-3-戊基、2,2-二甲基-1-丁基、2,3-二甲基-1-丁基、3,3-二甲基-1-丁基、2-乙基-1-丁基、2,3-二甲基-2-丁基、3,3-二甲基-2-丁基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八

烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基、苯基甲基(苄基)、二苯基甲基、三苯基甲基、2-苯基乙基、3-苯基丙基、环戊基甲基、2-环戊基乙基、3-环戊基丙基、环己基甲基、2-环己基乙基、3-环己基丙基、甲氧基、乙氧基、甲酰基、乙酰基或 $C_nF_{2(n-a)+(1-b)}H_{2a+b}$ [其中 $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ 和 $b=0$ 或 1 (例如 CF_3 、 C_2F_5 、 $CH_2CH_2-C_{(n-2)}F_{2(n-2)+1}$ 、 C_6F_{13} 、 C_8F_{17} 、 $C_{10}F_{21}$ 、 $C_{12}F_{25}$)];

- C_3 - C_{12} 环烷基及其芳基-、杂芳基-、环烷基-、卤素-、羟基-、氨基-、羧基-、甲酰基-、-O-、-CO-或-CO-O-取代的组分, 例如环戊基、2-甲基-1-环戊基、3-甲基-1-环戊基、环己基、2-甲基-1-环己基、3-甲基-1-环己基、4-甲基-1-环己基或 $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ [其中 $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ 和 $b=0$ 或 1];
- C_2 - C_{30} 链烯基及其芳基-、杂芳基-、环烷基-、卤素-、羟基-、氨基-、羧基-、甲酰基-、-O-、-CO-或-CO-O-取代的组分, 例如 2-丙烯基、3-丁烯基、顺式-2-丁烯基、反式-2-丁烯基或 $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ [其中 $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ 和 $b=0$ 或 1];
- C_3 - C_{12} 环烯基及其芳基-、杂芳基-、环烷基-、卤素-、羟基-、氨基-、羧基-、甲酰基-、-O-、-CO-或-CO-O-取代的组分, 例如 3-环戊烯基、2-环己烯基、3-环己烯基、2,5-环己二烯基或 $C_nF_{2(n-a)-3(1-b)}H_{2a-3b}$ [其中 $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ 和 $b=0$ 或 1]; 和
- 具有 2-30 个碳原子的芳基或杂芳基及其烷基-、芳基-、杂芳基-、环烷基-、卤素-、羟基-、氨基-、羧基-、甲酰基-、-O-、-CO-或-CO-O-取代的组分, 例如苯基、2-甲基苯基(2-甲苯基)、3-甲基苯基(3-甲苯基)、4-甲基苯基、2-乙基苯基、3-乙基苯基、4-乙基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、4-苯基苯基、1-萘基、2-萘基、1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基或 $C_6F_{(5-a)}H_a$ [其中 $0 \leq a \leq 5$].

当阴离子为四取代硼酸根(Va) [$BR^aR^bR^cR^d$]时, 其中的所有 4 个基团 R^a - R^d 优选相同且优选为氟、三氟甲基、五氟乙基、苯基、3,5-二(三氟甲基)苯基。特别优选的四取代硼酸根(Va)为四氟硼酸根、四苯基硼酸根和四

[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸根。

当阴离子为有机磺酸根(Vb) $[R^e-SO_3]^-$ 时,基团 R^e 优选为甲基、三氟甲基、五氟乙基、对甲苯基或 C_9F_{19} 。特别优选的有机磺酸根(Vb)为三氟甲磺酸根、甲磺酸根、对甲苯磺酸根、十九氟壬烷磺酸根、二亚甲基二醇单甲基醚硫酸根和辛基硫酸根。

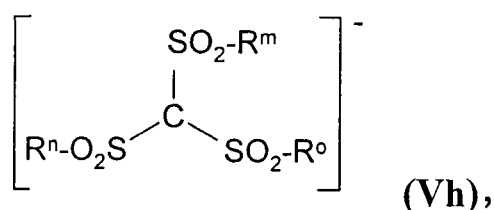
当阴离子为羧酸根(Vc) $[R^f-COO]^-$ 时,基团 R^f 优选为氢、三氟甲基、五氟乙基、苯基、羟基苯基甲基、三氟甲基、二氟甲基、氟甲基、三氟甲基、二氟甲基、氟甲基、乙烯基、2-丙烯基、 $-CH=CH-COO^-$ 、顺式-8-十七碳烯基、 $-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COO^-$ 或未支化或支化的 C_1-C_{18} 烷基,例如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基-1-丙基(异丁基)、2-甲基-2-丙基(叔丁基)、1-戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-1-丁基、2-甲基-2-丁基、3-甲基-2-丁基、2,2-二甲基-1-丙基、1-己基、2-己基、3-己基、2-甲基-1-戊基、3-甲基-1-戊基、4-甲基-1-戊基、2-甲基-2-戊基、3-甲基-2-戊基、4-甲基-2-戊基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-3-戊基、2,2-二甲基-1-丁基、2,3-二甲基-1-丁基、3,3-二甲基-1-丁基、2-乙基-1-丁基、2,3-二甲基-2-丁基、3,3-二甲基-2-丁基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十七烷基。特别优选的羧酸根(Vc)为甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、戊酸根、苯甲酸根、扁桃酸根、三氟乙酸根、二氟乙酸根、氟乙酸根、三氟乙酸根、二氟乙酸根、氟乙酸根。

当阴离子为(氟烷基)氟磷酸根(Vd) $[PF_x(C_yF_{2y+1-z}H_z)_{6-x}]^-$ 时,则 z 优选为0。特别优选其中 $z=0$ 、 $x=3$ 和 $1 \leq y \leq 4$ 的(氟烷基)氟磷酸根(Vd),具体为 $[PF_3(CF_3)_3]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[PF_3(C_3F_7)_3]^-$ 和 $[PF_3(C_4F_7)_3]^-$ 。

当阴离子为酰亚胺离子(Ve) $[R^g-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$ 、(Vf) $[R^i-SO_2-N-CO-R^j]^-$ 或(Vg) $[R^k-CO-N-CO-R^l]^-$ 时,基团 R^g-R^l 各自相互独立地优选为三氟甲基、五氟乙基、苯基、三氟甲基、二氟甲基、氟甲基、三氟甲基、二氟甲基、氟甲基或未支化或支化的 C_1-C_{12} 烷基,例如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基-1-丙基(异丁基)、2-甲基-2-丙基(叔丁基)、1-戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-1-丁基、2-甲基-2-丁基、3-甲基-2-丁基、2,2-二甲基-1-丙基、1-己基、2-己基、3-己基、2-甲基-1-戊

基、3-甲基-1-戊基、4-甲基-1-戊基、2-甲基-2-戊基、3-甲基-2-戊基、4-甲基-2-戊基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-3-戊基、2,2-二甲基-1-丁基、2,3-二甲基-1-丁基、3,3-二甲基-1-丁基、2-乙基-1-丁基、2,3-二甲基-2-丁基、3,3-二甲基-2-丁基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基或十二烷基。特别优选的酰亚胺离子(Ve)、(Vf)和(Vg)为 $[\text{F}_3\text{C-SO}_2\text{-N-SO}_2\text{-CF}_3]^-$ (二(三氟甲基磺酰基)酰亚胺离子)、 $[\text{F}_5\text{C}_2\text{-SO}_2\text{-N-SO}_2\text{-C}_2\text{F}_5]^-$ (二(五氟乙基磺酰基)酰亚胺离子)、 $[\text{F}_3\text{C-SO}_2\text{-N-CO-CF}_3]^-$ 、 $[\text{F}_3\text{C-CO-N-CO-CF}_3]^-$ 和其中基团 $\text{R}^g\text{-R}^l$ 各自相互独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、三氟甲基、二氟甲基、氟甲基、三氟甲基、二氟甲基或氟甲基的那些。

当阴离子为甲基化物离子(Vh)时,



基团 $\text{R}^m\text{-R}^o$ 各自相互独立地优选为三氟甲基、五氟乙基、苯基、三氟甲基、二氟甲基、氟甲基、三氟甲基、二氟甲基、氟甲基或未支化或支化的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基,例如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基-1-丙基(异丁基)、2-甲基-2-丙基(叔丁基)、1-戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-1-丁基、2-甲基-2-丁基、3-甲基-2-丁基、2,2-二甲基-1-丙基、1-己基、2-己基、3-己基、2-甲基-1-戊基、3-甲基-1-戊基、4-甲基-1-戊基、2-甲基-2-戊基、3-甲基-2-戊基、4-甲基-2-戊基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-3-戊基、2,2-二甲基-1-丁基、2,3-二甲基-1-丁基、3,3-二甲基-1-丁基、2-乙基-1-丁基、2,3-二甲基-2-丁基、3,3-二甲基-2-丁基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基或十二烷基。特别优选的甲基化物离子(Vh)为 $[(\text{F}_3\text{C-SO}_2)_3\text{C}]^-$ (三(三氟甲基磺酰基)甲基离子)、 $[(\text{F}_5\text{C}_2\text{-SO}_2)_3\text{C}]^-$ (二(五氟乙基磺酰基)甲基离子)以及其中基团 $\text{R}^m\text{-R}^o$ 各自相互独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、三氟甲基、二氟甲基、氟甲基、三氟甲基、二氟甲基或氟甲基的那些。

当阴离子为有机硫酸根(Vi) $[\text{R}^p\text{O-SO}_3]^-$ 时,基团 R^p 优选为支化或未支化的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基。特别优选的有机硫酸根(Vi)是甲基硫酸根、乙基硫酸根、

丙基硫酸根、丁基硫酸根、戊基硫酸根、己基硫酸根、庚基硫酸根或辛基硫酸根。

当阴离子为卤素合金属酸根(Vj) $[M_qHal_r]^s$ 时, M 优选为铝、锌、铁、钴、铈或锡。Hal 优选为氯或溴且非常特别优选为氯。q 优选为 1、2 或 3 且 r 和 s 由金属离子上的化学计量和电荷确定。

当阴离子为硫醇根(Vn) $[R^sS]$ 时, 基团 R^s 优选为支化或未支化的 C_1-C_{30} 烷基。特别优选的硫醇根(Vn)为甲硫醇根、乙硫醇根、正丙硫醇根、正丁硫醇根、正戊硫醇根、正己硫醇根、正庚硫醇根、正辛硫醇根或正十二烷基硫醇根。

在本发明方法中制备的季铵化合物非常特别优选为其中部分或完全脱质子的阴离子为如下阴离子的季铵盐: 四氟硼酸根、六氟磷酸根、三氟甲磺酸根、甲磺酸根、甲酸根、乙酸根、扁桃酸根、硝酸根、亚硝酸根、三氟乙酸根、硫酸根、硫酸氢根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、丙基硫酸根、丁基硫酸根、戊基硫酸根、己基硫酸根、庚基硫酸根、辛基硫酸根、磷酸根、磷酸二氢根、磷酸氢根、丙酸根、四氯铝酸根、 $Al_2Cl_7^-$ 、氯锌酸根、氯铁酸根、二(三氟甲基磺酰基)酰亚胺离子、二(五氟乙基磺酰基)酰亚胺离子、三(三氟甲基磺酰基)甲基离子、二(五氟乙基磺酰基)甲基离子、对甲苯磺酸根、二[水杨酸根合(2-)]硼酸根、四羧基合钴酸根、二亚甲基二醇单甲基醚硫酸根、辛基硫酸根、油酸根、硬脂酸根、丙烯酸根、甲基丙烯酸根、马来酸根、柠檬酸氢根、乙烯基膦酸根、二(五氟乙基)次膦酸根、二[草酸根合(2-)]硼酸根、二[1,2-苯二酚合(2-)-O,O']硼酸根、双氰胺离子、三(五氟乙基)三氟磷酸根、三(七氟丙基)三氟磷酸根、四氟基硼酸根或氯钴酸根。

在通用实施方案中, 将合适的 sp^3 -杂化的叔胺或 sp^2 -杂化的叔亚胺、溶剂和亚硫酸二甲酯混合并在混合下, 例如在搅拌下使该混合物在所需温度和所需压力下反应。在反应完全之后, 停止混合以使两相分离。然后将两相相互分开。优选将包含甲基亚硫酸季铵盐的液相或固相用合适的溶剂洗涤并随后在减压下干燥。所得甲基亚硫酸季铵盐具有高纯度且因此可以根据需要用于制备其他阴离子的季铵盐。

在优选实施方案中, 使所得甲基亚硫酸季铵盐在混合下, 例如在搅拌

下与在 25°C 下在水溶液中测量的 $pK_a \leq 14$ 的无机或有机质子酸反应，释放出甲醇和二氧化硫并形成对应的部分或完全脱质子酸阴离子的季铵盐。在反应完全之后，借助碱中和所存在的任何过量酸，将所得季铵盐用合适的溶剂洗涤并随后在减压下干燥。

本发明方法使得可以以高纯度制备季铵化合物而无需复杂提纯步骤，简单易行且由于使用亚硫酸二甲酯作为甲基化试剂而不要求有毒物质。由于该方法所具有的本发明特征，所形成的甲基亚硫酸根到甲磺酸根的重排基本完全得以避免或至少显著得以抑制，这在就异构副产物甲磺酸根而言具有高纯度方面也是决定性的。此外，由于初级反应产物甲基亚硫酸季铵盐与水或无机或有机质子酸的可能反应，本发明方法使得可以引入其他阴离子且因此就阴离子的选择而言是非常灵活的。在与水或无机或有机质子酸的进一步反应中使用纯甲基亚硫酸季铵盐的特殊优点是甲基亚硫酸根容易除去且完全，形成挥发性甲醇(在与水反应时形成亚硫酸氢根)或形成挥发性甲醇和挥发性二氧化硫(在与无机或有机质子酸反应的情况下)。与此相反，根据现有技术制备的甲基亚硫酸季铵盐包含显著量的异构甲磺酸根，后者再也不能分解成挥发性组分。该甲磺酸根因此甚至在引入所需阴离子之后也残留在反应混合物中并污染最终产物。

可以由本发明方法制备的季铵化合物因此也可以毫无问题地用于电子工业中。

实施例

实施例 1(根据本发明)

将 21.11g(0.192mol)亚硫酸二甲酯与 100mL 甲苯一起置于反应容器中并加入 23.8g(0.192mol) N-丁基咪唑在 25mL 甲苯中的溶液。将该溶液在 60°C 下搅拌 15 小时。在反应过程中由于形成 N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐而形成第二相。在停止搅拌后两相分离。将包含 N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐的下层相分离出来并用乙酸乙酯振摇两次。然后将 N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐在 40°C 和 0.3kPa(3 毫巴)的减压下干燥。所得产物的重量为 37.5g，对应于理论总收率(N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐和 N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲磺酸盐)为 83%。

得到的液体产物通过 NMR 谱分析并鉴定为 N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐:

[¹H-NMR, 400Mhz], D₂O.: 0.9ppm(t-3H); 1.3ppm(m-2H); 1.8ppm (m-2H); 2.8ppm(s-3H-甲磺酸根); 3.4ppm(s-3H); 3.8ppm(s-3H); 4.2ppm(t-2H); 7.4ppm(d-2H); 8.7ppm(s-1H)

在 NMR 谱的定量评价中, 信号 2.8ppm(3H-甲磺酸根): 3.8ppm(3H-咪唑鎓氮上的甲基)之比表明形成的甲磺酸根比例低于检测限。该值为 3mol%。因此, N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐的纯度>97%。

实施例 2(无溶剂的对比例)

将 62g(0.5mol) N-丁基咪唑与 55g(0.5mol)亚硫酸二甲酯混合并在搅拌下加热到 80°C。该反应强烈放热。将该溶液在 80°C 下再搅拌 5 小时, 然后冷却到大约室温并用乙酸乙酯振摇两次。然后将 N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐在 40°C 和 0.3kPa(3 毫巴)的减压下干燥。所得产物的重量为 108.6g, 对应于理论总收率(N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐和 N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲磺酸盐)为 92%。

得到的液体产物通过 NMR 谱分析并鉴定为 N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐和 N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲磺酸盐的混合物:

[¹H-NMR, 400Mhz], D₂O.: 0.9ppm(t-3H); 1.3ppm(m-2H); 1.8ppm (m-2H); 2.8ppm(s-3H-甲磺酸根); 3.4ppm(s-3H); 3.8ppm(s-3H); 4.2ppm(t-2H); 7.4ppm(d-2H); 8.7ppm(s-1H)

此外, 定量评价 NMR 谱并由信号 2.8ppm(3H-甲磺酸根): 3.8ppm(3H-咪唑鎓氮上的甲基)的比例计算出形成的甲磺酸盐比例为 16mol%。N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐的纯度因此仅为 84%。

即使在对比例 2 中不使用溶剂得到更高的收率, 但 N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐仅能以 84%的纯度得到, 这对应于 N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐的计算收率仅为约 77%。相反, 本发明实施例 1 得到>97%的显著更高纯度, 这对应于 N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐的计算收率为约 80-83%。

实施例 3(使用乙腈作为溶剂的对比例)

使用基本类似于 JP 2001-322,970 的实施例 1 的程序进行实施例 3。

将 20.0g(0.198mol)三乙基胺、21.8g(0.198mol)亚硫酸二甲酯和 40mL 乙腈混合并在搅拌下在大气压力下回流 2 小时。然后减压蒸除乙腈并得到液态三乙基甲基铵盐。将其溶于 100mL 水中并与 38.0g 浓度为 50%(对应于 0.198mol HBF₄)的含水四氟硼酸混合。将该溶液加热到 70°C, 放出形成的二氧化硫。在二氧化硫的释放停止之后, 减压蒸除水和甲醇。理论总收率为 92%(四氟硼酸三乙基甲基铵和甲磺酸三乙基甲基铵)。

与其中收率报道为 96%的 JP 2001-322,970 的实施例 1 相比, 重复该试验的收率仅为 92%。

得到的液体产物通过 NMR 谱分析并鉴定出下列信号:

[¹H-NMR, 400Mhz], D₂O.: 1.3ppm(t-9H); 2.8ppm(s-3H-甲磺酸根); 2.9ppm(s-3H); 3.3ppm(q-6H)

此外, 定量评价 NMR 谱并由信号 2.8ppm(3H-甲磺酸根): 2.9ppm(3H-铵氮上的甲基)的比例计算出形成的甲磺酸盐的比例为 6.1mol%。四氟硼酸三乙基甲基铵的纯度因此仅为 93.9%。

实施例 4(根据本发明)

实施例 4 基于上面的对比例 3, 但实质性区别在于根据本发明将甲苯用作溶剂, 相应地改变后处理, 并且选择较低反应温度。

在室温下将 20.0g(0.198mol)三乙基胺置于反应容器中并滴加 21.8g(0.198mol)亚硫酸二甲酯在 30g 甲苯中的溶液。将该混合物在大气压力下加热到 50°C 并在搅拌下维持在这些条件下 12 小时。反应过程中由于形成甲基亚硫酸三乙基甲基铵而形成第二相。在停止搅拌之后两相分离。分离出包含甲基亚硫酸三乙基甲基铵的下层相并滴加 38.0g 浓度为 50%含水四氟硼酸(对应于 0.198mol HBF₄)。将该溶液加热到 70°C, 其中放出形成的二氧化硫。在二氧化硫的释放停止之后将混合物冷却并在减压下浓缩产物以除去水和甲醇。产量为 33.36g, 对应于理论总收率(甲基亚硫酸三乙基甲基铵和甲磺酸三乙基甲基铵)为 85%。

得到的液体产物通过 NMR 谱分析并鉴定出下列信号:

[¹H-NMR, 400MHz], D₂O.: 1.3ppm(t-9H); 2.8ppm(s-3H-甲磺酸根);

2.9ppm(s-3H); 3.3ppm(q-6H)

此外，定量评价 NMR 谱并且由信号 2.8ppm(3H-甲磺酸根): 2.9ppm(3H-铵氮上的甲基)的比例计算出形成的甲磺酸盐的比例为 4.6mol%。四氟硼酸三乙基甲基铵的纯度因此为 95.4%。

本发明方法得到的纯度比使用乙腈作为溶剂的对比例 3 的纯度高 1.5%(绝对差, 95.4%对 93.9%)。这对应于不希望的甲磺酸三乙基甲基铵的量降低 1.5mol%，即由 24.6%的相对值相对降低到 75.4%的相对值(4.6mol%对 6.1mol%)。

在三乙基胺的季铵化和随后的阴离子替换而形成四氟硼酸三乙基甲基铵中，本发明方法也导致显著更纯的产物。

实施例 5(根据本发明)

将 14.6g(0.2mol) N,N-二甲基乙基胺与 150mL 正庚烷一起置于反应容器中并在 10°C 下经 10 分钟滴加 22.0g(0.2mol)亚硫酸二甲酯。在滴加之后将该溶液缓慢温热至室温并再搅拌 4 小时。在反应过程中形成白色沉淀。将沉淀吸滤，用少量庚烷洗涤并干燥。所得产物的重量为 31.5g，对应于理论总收率(甲基亚硫酸三甲基乙基铵和甲磺酸三甲基乙基铵)为 86%。

由 NMR 谱分析所得固体产物。在 1.4ppm(t-3H)、3.3ppm(s-3H-甲基亚硫酸根)和 3.4ppm(q-2H)下具有信号的 ¹H-NMR 谱(400MHz, D₂O)表明由于存在 D₂O 而由水解形成了所需产物甲基亚硫酸三甲基乙基铵和三甲基乙基铵亚硫酸氢盐的混合物。

在对甲基亚硫酸三甲基乙基铵进行含水后处理之后，可以将下游产物三甲基乙基铵亚硫酸氢盐分离并通过元素分析确认。

	分析值	理论值
碳[g/100g]	35.7	35.5
氧[g/100g]	28.4	28.4
硫[g/100g]	19.0	18.9
氢[g/100g]	8.5	8.3
氮[g/100g]	8.7	8.8
Σ	100.3	99.9

实施例 6(根据本发明)

在室温下将 49.3g(0.21mol)已经在根据实施例 1 的批料中制备的 N,N'-丁基甲基咪唑鎓甲基亚硫酸盐置于反应容器中并在搅拌下缓慢滴加 13g(0.21mol)乙酸。将反应混合物小心置于 50-0.2kPa 绝对压力(500-2 毫巴绝对压力)的减压和 40-65°C 下,其中蒸除形成的甲醇。在甲醇形成和蒸馏完成之后,将反应混合物加热到 140°C 并在 0.3kPa 绝对压力(3 毫巴绝对压力)的减压下除去二氧化硫。将二氧化硫收集在冷阱中。反应产物的产量为 37.2g,对应于理论总收率为 90%。

得到的液体产物通过 NMR 谱分析并鉴定为 N,N'-丁基甲基咪唑鎓乙酸盐:

[¹H-NMR, 400Mhz], D₂O.: 0.9ppm(t-3H); 1.3ppm(m-2H); 1.8ppm (m-2H); 1.9ppm(s-3H CH₃COO⁻); 3.4ppm(s-3H); 3.8ppm(s-3H); 4.2ppm(t-2H); 7.4ppm(d-2H); 8.7ppm(s-1H)

实施例 7(使用乙腈作为溶剂的对比例)

使用基本类似于 JP 2001-322,970 实施例 1 的程序进行实施例 7,但使用吡啶代替三乙基胺。

将 15.66g(0.198mol)吡啶、21.8g(0.198mol)亚硫酸二甲酯和 40mL 乙腈混合并在大气压力和搅拌下回流 2 小时。然后在减压下蒸除乙腈并得到液态甲基吡啶鎓盐。将该盐溶于 100mL 水中并与 38.0g 浓度为 50%的含水四氟硼酸(对应于 0.198mol HBF₄)混合。将该溶液加热到 70°C,其中形成的二氧化硫放出。在二氧化硫释放停止之后,减压蒸除水和甲醇。理论总收率为 86.8%(甲基吡啶鎓甲基亚硫酸盐和甲基吡啶鎓甲磺酸盐)。

得到的液体产物通过 NMR 谱分析并鉴定出下列信号:

[¹H-NMR, 400Mhz], D₂O.: 2.8ppm(s-3H-甲磺酸根); 4.4ppm(s-3H); 4.45ppm(s-3H-次级组分); 8.0ppm(m, 2H); 8.5ppm(m-1H); 8.8ppm(m-2H)

此外,定量评价 NMR 谱并由信号 2.8ppm(3H-甲磺酸根): 4.4ppm(3H-吡啶鎓氮上的甲基)的比例计算出形成的甲磺酸盐的比例为 10.5mol%。吡啶鎓四氟硼酸盐的纯度因此仅为 89.5%。

实施例 8(根据本发明)

在室温下将 15.82g(0.2mol)吡啶置于反应容器中并缓慢滴加

22g(0.2mol)亚硫酸二甲酯和 30g 甲苯的混合物。将所得混合物加热到 50°C 并搅拌 12 小时。在冷却反应混合物之后, 将包含甲基吡啶鎓甲基亚硫酸盐的下层相分离出来并向其中滴加 39g 浓度为 50% 的含水四氟硼酸(对应于 0.2mol HBF_4)。观察到气体放出。然后将该反应混合物在 70°C 下搅拌 2 小时, 随后在 120°C 和 0.2kPa 绝对压力(2 毫巴绝对压力)下蒸发。所得产物的重量为 28.5g, 对应于理论总收率(甲基吡啶鎓四氟硼酸盐和甲基吡啶鎓甲磺酸盐)为 85%。

得到的液体产物通过 NMR 谱分析并鉴定出下列信号:

[$^1\text{H-NMR}$, 400Mhz], D_2O : 2.8ppm(s-3H, 甲磺酸根); 4.4ppm(s, 3H-吡啶鎓氮上的甲基); 8.1ppm(m, 2H); 8.5ppm(m, 1H); 8.8ppm(m, 2H)

在 NMR 谱的定量评价中, 信号 2.8ppm(3H-甲磺酸根): 4.4ppm(3H-吡啶鎓氮上的甲基)的比例表明所形成的甲磺酸盐比例低于检测限。该值为 3mol%。因此甲基吡啶鎓四氟硼酸盐的纯度>97%。