

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum**  
Internationales Büro



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum**  
**12. Dezember 2002 (12.12.2002)**

**PCT**

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**  
**WO 02/098844 A1**

**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:** **C07C 303/26**, 309/65, C07D 295/02, H01M 6/16, 10/40

**(74) Gemeinsamer Vertreter:** **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP02/04917

**(81) Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

**(22) Internationales Anmeldedatum:** 4. Mai 2002 (04.05.2002)

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**(30) Angaben zur Priorität:**  
101 26 929.3 1. Juni 2001 (01.06.2001) DE  
101 36 121.1 26. Juli 2001 (26.07.2001) DE

**(71) Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

**(72) Erfinder; und**

**(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** **IGNATYEV, Nikolai** [UA/DE]; Prinzenstr. 104, 47058 Duisburg (DE). **SCHMIDT, Michael** [DE/DE]; Weinbergstrasse 41, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). **HEIDER, Udo** [DE/DE]; Lagerstrasse 37a, 64560 Riedstadt (DE). **SARTORI, Peter** [DE/DE]; Zur Ludwigshöhe 28, 86919 Utting (DE). **KUCHERYNA, Andry** [UA/DE]; Wörthstrasse 6, 47053 Duisburg (DE).

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**WO 02/098844 A1**

**(54) Title:** METHOD FOR PRODUCING PERFLUOROALKANESULFONIC ACID ESTERS

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG PERFLUORALKANSULFONSÄURERESTEN

**(57) Abstract:** The invention relates to a method for producing perfluoroalkanesulfonic acid esters and for further transforming the same into the salts thereof. The invention also relates to the use of the produced compounds in electrolytes, batteries, capacitors, supercapacitors, and galvanic cells.

**(57) Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkansulfonsäureresten und deren weitere Umsetzung zu deren Salzen sowie die Verwendung der hergestellten Verbindungen in Elektrolyten und in Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanischen Zellen.

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PERFLUORALKANSULFONSÄURERESTEN

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
Verbindungen mit Perfluoralkansulfonsäureresten sowie die  
10 Verwendung dieser Verbindungen in Batterien, Kondensatoren,  
Superkondensatoren und galvanischen Zellen.
- 15 Die Verbreitung von tragbaren elektronischen Geräten, wie z.B. Laptop-  
und Palmtop-Computern, Mobiltelefonen, oder Videokameras und  
damit auch der Bedarf nach leichten und leistungsfähigen Batterien hat  
in den letzten Jahren weltweit drastisch zugenommen.
- 20 Angesichts dieses sprunghaft gestiegenen Bedarfs nach Batterien und  
den damit verbundenen ökologischen Problemen kommt der  
Entwicklung von wiederaufladbaren Batterien mit einer langen  
Lebensdauer eine stetig wachsende Bedeutung zu.
- 25 Lithium-Ionen-Batterien und Doppelschichtkondensatoren mit sehr  
hohen Kapazitäten (sogenannte Super- oder Ultracapacitors) stellen  
den derzeitigen Stand der Technik dar. In beiden Systemen werden mit  
LiPF<sub>6</sub> bzw. N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> derzeit hydrolyseempfindliche und thermisch  
instabile Substanzen als Leitsalz verwendet. Im Kontakt mit feuchter  
Luft bzw. mit Restwasser aus den Lösungsmitteln kann schnell HF  
30 entstehen. Neben den toxischen Eigenschaften wirkt HF sehr negativ  
auf das Zyklenverhalten und somit auf die Performance der  
elektrochemischen Zellen.
- 35 Als Alternative wurden Imide, wie das Bis(trifluormethylsulfonyl)imid  
oder das Bis(pentafluorethylsulfonyl)imid oder Methanide, wie das  
Tris(trifluormethylsulfonyl)methanid und deren Derivate vorgestellt.  
Aber auch quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze mit  
Perfluoralkansulfonat-Anionen wurden als Leitsalze für galvanische  
Zellen entwickelt. Die Synthese dieser Salze ist jedoch relativ  
aufwendig, da ein Zwischenprodukt, der Trifluormethansulfonsäure-  
methylester (Methyltriflat), schwer darzustellen ist.

Methyltriflat ist ein starkes Methylierungsreagenz. Es wird in der präparativen Chemie zur Einführung von Methylgruppen genutzt, z.B. bei der Methylierung von heterocyclischen Verbindungen (Yu, Teylor, Tetrahedron Letter, 1999 (36), 6661-6664) oder der Methylierung von Schwefel-organischen Verbindungen (Tsuge, Hatta, Chem. Letter, 1997 (9), 945-946). Methyltriflat ist wesentlich reaktiver als Methyliodid, Dimethylsulfat und Methyltoluensulfonat, die üblicherweise verwendeten Methylierungsreagenzien bei der Synthese von quaternären Ammonium- und Phosphoniumsalzen.

5

Es gibt verschiedene Synthesewege für das Methyltriflat (Gramstad, J. Chem. Soc., 1956, 173-180 oder Beard, J. Org. Chem., 1973 (21), 3673-3677). Alle beschriebenen Synthesewege eignen sich nicht für eine Übertragung in einen großen Maßstab, da sie entweder sehr 10 toxische Ausgangsmaterialien, wie z.B. Dimethylsulfat, verwenden, die Ausbeuten sehr niedrig sind, das Reaktionsprodukt aufgereinigt werden muß, oder gefährliche Neben- bzw. Abfallprodukte anfallen, wie z.B. Schwefelsäure die mit Dimethylsulfat verunreinigt ist.

15

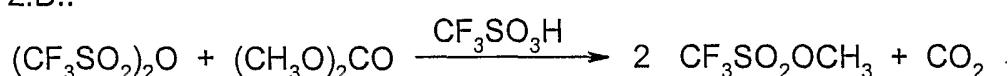
20

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein einfaches Verfahren für die Synthese von Perfluoralkansulfonsäurealkylestern und daraus herstellbare Leitsalze zur Verfügung zu stellen.

25

30

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit Perfluoralkansulfonsäureresten, unter der Verwendung eines Verfahrensschrittes, bei dem Perfluoralkansulfonsäureanhydrid in Gegenwart von Perfluoralkansulfonsäure mit Dialkylcarbonat zu Perfluoralkansulfonsäurealkylester umgesetzt wird, wobei die Reaktion unter wasserfreier Atmosphäre durchgeführt wird, z.B.:



35

Überraschend wurde gefunden, daß die Umsetzung von Perfluoralkansulfonsäureanhydrid nahezu quantitativ zum Perfluoralkansulfonsäurealkylester erfolgt. Es sind nur katalytische Mengen an Perfluoralkansulfonsäure erforderlich: üblicherweise werden nur 0,01-0,1 mol Perfluoralkansulfonsäure pro 1 mol Perfluoralkansulfonsäure-anhydrid benötigt.

Über das erfindungsgemäße Verfahren erhält man Perfluoralkansulfonsäurealkylester, die als Alkylierungsreagenzien verwendet werden können. Sie können zur Alkylierung von heterocyclischen Verbindungen oder Phosphor- und Schwefel-organischen Verbindungen verwendet werden oder zur Darstellung von N-Methylaminosäure mit geringer Racematbildung.

Weiterhin können die erfindungsgemäß erhaltenen Verbindungen mit Perfluoralkansulfonsäureresten auch in galvanischen Zellen, primären Batterien, sekundären Batterien, Kondensatoren und/oder Superkondensatoren beispielsweise als Lösungsmittel eingesetzt werden.

Ferner können die erhaltenen Ester weiter umgesetzt werden zu Perfluoralkansulfonsäuresalzen. Vorteilhafterweise ist es nicht unbedingt erforderlich, dass der erfindungsgemäß zuerst erhaltene Ester isoliert werden muss, da nicht umgesetzte Dialkylcarbonate bei der anschließenden Reaktion mit



wobei

X P oder N ist und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

- eines Wasserstoffs,
- eines Alkylrestes mit 1 bis 16 C-Atomen, der

teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, O(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), SO<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub> mit 1 ≤ n ≤ 6 und 0 ≤ x ≤ 2n+1, ggf. substituiertem Arylrest oder ggf. substituiertem heterocyclischem Rest,

substituiert sein kann,

- eines Alkylarylrestes, dessen Alkylengruppe 1 bis 16 C-Atome besitzt und der teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>,

5

10

15

25

30

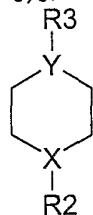
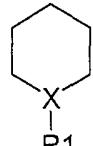
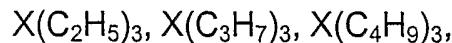
35

CN, Alkyl, Aryl oder heterocyclischem Rest, substituiert sein kann,

- eines Arylrestes, der teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, Alkyl, Aryl oder heterocyclischem Rest, substituiert sein kann, oder
  - eines heterocyclischen Restes, der teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, Alkyl, Aryl oder heterocyclischem Rest, substituiert sein kann,
- besitzen,  
wobei ein, zwei oder drei CH<sub>2</sub>-Gruppen eines Alkyl- oder Alkylenrestes durch gleiche oder verschiedene Heteroatome, vorzugsweise O, NH oder N(Alkyl) mit 1 bis 6 C-Atomen, ersetzt sein können und wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> nicht gleichzeitig perfluoriert oder perchloriert sein können,

zu den entsprechenden Perfluoralkansulfonsäuresalzen als Lösungsmittel enthalten sein können. Nach der Umsetzung fällt das Perfluoralkansulfonsäuresalz aus. Der nicht umgesetzte Ester muss lediglich abdestilliert werden, während die restliche Perfluoralkansulfonsäure mit XR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> neutralisiert ist bzw. für weitere Umsetzungen genutzt werden kann.

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei dieser nachfolgenden Umsetzung mit dem Ester eine Verbindung XR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> eingesetzt, die ausgewählt ist aus der Gruppe



wobei

X, Y P oder N ist und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> gegebenenfalls gleich oder verschieden sind, und jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

5

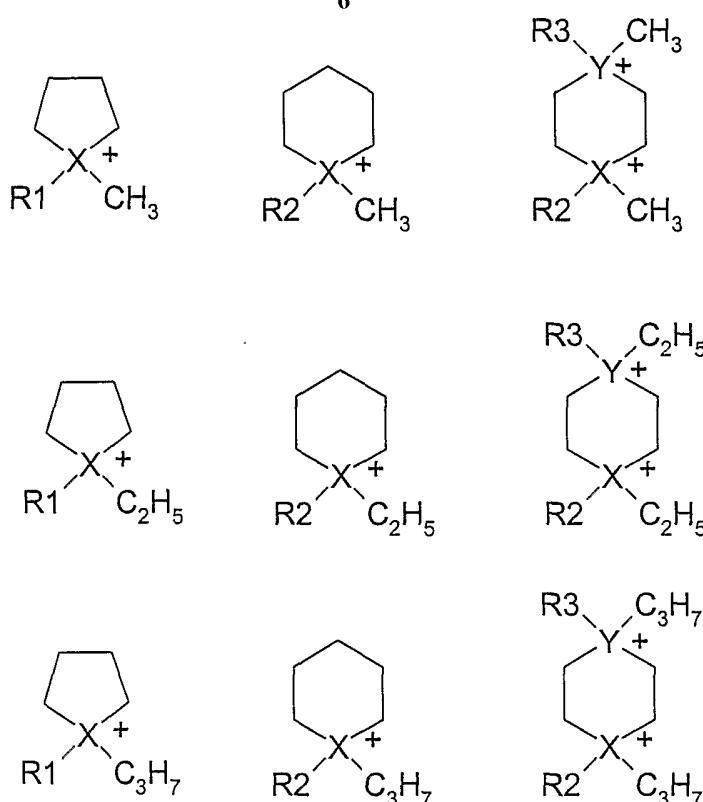
- eines Wasserstoffes,
- eines Alkylrestes mit 1 bis 16 C-Atomen,
- eines Alkylarylrestes, dessen Alkylengruppe 1 bis 16 C-Atome,
- eines Arylrestes oder
- eines heterocyclischen Restes besitzen,  
wobei ein, zwei oder drei CH<sub>2</sub>-Gruppen des Rings und/oder der Alkylreste durch gleiche oder verschiedene Heteroatome, vorzugsweise O, NH oder N(Alkyl) mit 1 bis 6 C-Atomen, ersetzt sein können und  
wobei der Ring und/oder der Alkylrest teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise mit F, Cl, N(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, O(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), SO<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub> mit 1 ≤ n ≤ 6 und 0 ≤ x ≤ 2n+1, Alkylaryl, Aryl und/oder heterocyclischem Rest, substituiert sein kann und  
wobei der Alkylarylrest, der Arylrest und/oder der heterocyclische Rest teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, Alkyl, Aryl oder heterocyclischem Rest, substituiert sein kann.

25 Ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung sind Perfluoralkansulfonsäure-salze des Typs



worin M<sup>n+</sup> (n = 1 oder 2) ausgewählt ist aus der folgenden Gruppe:

6



wobei

X, Y       P oder N ist und

5                    R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>       gegebenenfalls gleich oder verschieden sind, und  
jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

- eines Wasserstoffes,
- eines Alkylrestes mit 1 bis 16 C-Atomen,
- eines Alkylarylrestes, dessen Alkylengruppe 1 bis 16 C-Atome,
- eines Arylrestes oder
- eines heterocyclischen Restes  
besitzen,

10                    wobei ein, zwei oder drei CH<sub>2</sub>-Gruppen des Rings  
und/oder der Alkylreste durch gleiche oder  
verschiedene Heteroatome, vorzugsweise O, NH  
oder N(Alkyl) mit 1 bis 6 C-Atomen, ersetzt sein  
können und

15                    wobei der Ring und/oder der Alkylrest teilweise mit  
weiteren Gruppen, vorzugsweise mit F, Cl,  
N(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, O(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), SO<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>),  
C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub> mit 1 ≤ n ≤ 6 und 0 ≤ x ≤ 2n+1,

Alkylaryl, Aryl und/oder heterocyclischem Rest, substituiert sein kann und wobei der Alkylarylrest, der Arylrest und/oder der heterocyclische Rest teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, Alkyl, Aryl oder heterocyclischem Rest, substituiert sein kann.

5

Diese Perfluoralkansulfonsäuresalze können beispielsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden und finden auf vielfältige Weise Anwendung. Neben ihrer Verwendung als Leitsalze z.B. in Elektrolyten können sie auch als Lösungsmittel, insbesondere als ionische Flüssigkeiten, eingesetzt werden. Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit die erfindungsgemäßen Salze in der chemischen Katalyse, insbesondere als Phasentransferkatalysator, zu verwenden. Die Phasentransferkatalyse ist eine Synthesemethode, die für eine Vielzahl von organischen Reaktionen Anwendung findet und die häufig zu hohen Ausbeuten unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen führt. Bei den meisten phasentransferkatalysierten Reaktionen wird ein Anion aus einer wässrigen oder festen Phase oder einer Grenzfläche mittels des Phasentransferkatalysators in eine organische Phase transportiert, in der es mit erhöhter Reaktivität umgesetzt wird. Die erfindungsgemäßen Perfluoralkansulfonsäuresalze sind daher unter anderem für den Einsatz als ionische Flüssigkeiten oder in der Phasentransferkatalyse geeignet. Ihre diesbezügliche Anwendung bereitet dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten.

10

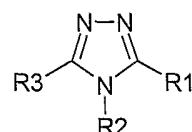
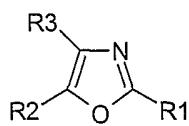
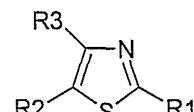
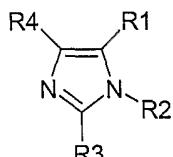
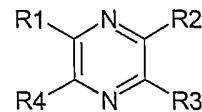
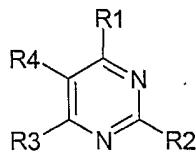
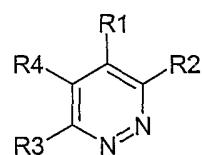
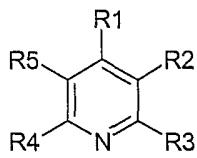
15

20

25

30

In einer weiteren besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens können Perfluoralkansulfonsäurerersalze hergestellt werden, indem ein erfindungsgemäß erhaltener Ester mit einer Verbindung ausgewählt aus der folgenden Gruppe umgesetzt wird:



wobei

R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

- eines Wasserstoffs,
  - eines Halogens, vorzugsweise Fluor, mit der Maßgabe, dass keine N-Halogen-Bindung vorliegt,
  - eines Alkylrests mit 1 bis 8 C-Atomen, der teilweise durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, O(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), SO<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub> mit 1 ≤ n ≤ 6 und 0 ≤ x ≤ 2n+1, substituiert sein kann,
  - eines Arylrestes
  - eines Alkylarylrestes
  - eines heterocyclischen Restes
  - eines alkylheterocyclischen Restes
- besitzen.

Alle erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen mit Perfluoralkansulfonsäureresten, d.h. Perfluoralkansulfonsäureester und insbesondere deren Salze, können in Elektrolyten, galvanischen Zellen,

primären und sekundären Batterien, Kondensatoren, Super- bzw. Ultrakondensatoren, beispielsweise als Lösungsmittel oder Leitsalze, eingesetzt werden. Dabei können die Salze sowohl in reiner Form als auch in Form ihrer Mischungen als Leitsalze eingesetzt werden. Es ist 5 auch möglich, die Salze gemeinsam mit weiteren, dem Fachmann bekannten Salzen als Leitsalz zu verwenden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen mit Perfluoralkansulfonsäureresten, insbesondere die Salze können in flüssigen, 10 gelartigen, polymeren oder festen Elektrolyten verwendet werden. Hierzu können Gemische enthaltend die Leitsalze sowie geeignete Polymeren und/oder geeignete Lösungsmittel eingesetzt werden. Ein Gemisch im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst reine 15 Mischungen der Komponenten, Mischungen, in denen das oder die Salze in einem Polymeren oder Gel eingeschlossen sind sowie Mischungen, in denen zwischen dem oder den Salzen und einem Polymeren oder Gel chemische und/oder physikalische Bindungen bestehen. Im Fall eines gelartigen Elektrolyten enthält das Gemisch vorzugsweise neben dem oder den Salzen und dem Polymer ein geeignetes Lösungsmittel. 20

Als Lösungsmittel für flüssige oder gelartige Elektrolyte werden 25 besonders bevorzugt aprotische Lösungsmittel oder deren Gemische eingesetzt, die zur Anwendung in einer primären oder sekundären Batterie, einem Kondensator, einem Superkondensator oder einer galvanischen Zelle geeignet sind, zum Beispiel Carbonate, Ester, Ether, Sulfolane oder Nitrile wie beispielsweise Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Butylencarbonat, Propylenkarbonat, Ethylenkarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Methylacetat,  $\gamma$ -Butyrolacton, Ethylacetat, 30 Methylpropionat, Ethylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat, Dimethylsulfoxid, Dioxolan, Sulfolan, Acetonitril, Acrylnitril, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran oder deren Gemische.

35 Als Polymere für polymere oder gelartige Elektrolyte werden vorzugsweise Homopolymere oder Copolymeren von Acrylnitril, Vinylidendifluorid, Methyl(meth)acrylat, Tetrahydrofuran, Ethylenoxid, Siloxan, Phosphazen oder eine Mischung aus wenigstens zwei der

vorstehend genannten Homopolymeren und/oder Copolymeren eingesetzt, wobei die Polymere zumindest teilweise vernetzt sein können.

5 Die so erhaltenen Elektrolyte eignen sich zum Einsatz in primären Batterien, sekundären Batterien, Kondensatoren, Super- bzw. Ultrakondensatoren und galvanischen Zellen und stellen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

10 Gegenstand der Erfindung sind auch primäre Batterien, sekundäre Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanische Zellen, die wenigstens ein erfindungsgemäß hergestelltes Perfluoralkansulfonsäuresalz und ggf. weitere Salze und/oder Zusatzstoffe enthalten. Diese weiteren Salze und Zusatzstoffe sind dem Fachmann z.B. aus Doron Aurbach, Nonaqueous Electrochemistry, Marc Dekker Inc., New York 1999; D.Linden, Handbook of Batteries, Second Edition, McGraw-Hill Inc., New York 1995 und G. Mamantov und A.I. Popov, Chemistry of Nonaqueous Solutions, Current Progress, VCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim 1994 bekannt.

15  
20  
25  
20 Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen, sowie der korrespondierenden Anmeldungen DE 101 26 929.3 und DE 101 36 121.1, eingereicht am 01.06.2001 und am 26.07.2001, sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

30 Die im folgenden angeführten Beispiele für den erfindungsgemäßen Gegenstand dienen lediglich der Erläuterung und engen die vorliegende Erfindung keineswegs in irgendeiner Weise ein. Im übrigen ist die beschriebene Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführbar.

35 Alle NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Spektrometer WP 80 SY gemessen.

## Beispiele

### Beispiel 1

#### Darstellung von Methyltrifluormethansulfonat (Methyltriflat)

5 In einem 1 l-Rundhalskolben werden 646 g (2,29 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und 36 g (0,24 mol) Trifluormethansulfosäure vorgelegt. Unter ständigem Rühren und Rückflußkühlung werden 206 g (2,29 mol) Dimethylcarbonat bei  
10 Raumtemperatur zugegeben. Innerhalb von 10 min erwärmt sich die Lösung auf 50-60°C und wird anschließend noch eine Stunde bei dieser Temperatur weiter gerührt. Anschließend wird die Lösung mit einem Ölbad auf 100-110°C erwärmt und weitere 2 Stunden gerührt. Es werden nach einer Destillation 733 g Methyltrifluormethansulfonat  
15 mit einer Reinheit über 99% isoliert (Siedebereich: 98-99°C, Ausbeute: 97,7%).

20  $^{19}\text{F}$  und  $^1\text{H}$ -NMR sind identisch mit den Literaturdaten (Paquette, Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, 1995, 3617-3622).

25 Zu dem Rückstand werden 731 g (2,59 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und 232 g (2,58 mol) Dimethylcarbonat gegeben und der oben beschriebene Prozeß wiederholt. Es werden 837 g Methyltrifluormethansulfonat mit einer Reinheit über 99% isoliert (Ausbeute: 99,1%).

Der Prozess kann mehrmals wiederholt werden.

30 Beispiel 2

#### Darstellung von Methylpentafluorethansulfonat

35 In einem 10 ml-Rundhalskolben werden 5,74 g (15,0 mmol) Pentafluorethansulfonsäureanhydrid und 0,31 g (1,55 mmol) Pentafluorethansulfosäure vorgelegt. Unter ständigem Rühren und Rückflußkühlung werden 1,35 g (15,0 mmol) Dimethylcarbonat bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung wird eine Stunde bei einer Temperatur von 60°C und anschließend bei 110°C 3 Stunden weiter

gerührt. Es werden nach einer Destillation 5,41 g Methylpentafluorethansulfonat isoliert (Siedebereich: 114-115°C, Ausbeute: 84,1%).

5 NMR  $^{19}\text{F}$ , ppm: (Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ ; Standard:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ): -80,44 s ( $\text{CF}_3$ ); -115,34 s ( $\text{CF}_2$ )  
NMR  $^1\text{H}$ , ppm: (Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ ; Standard: TMS): 4,23 s ( $\text{CH}_3$ )

10 Beispiel 3  
Darstellung von N-Methyl-N-triethylammoniumtrifluormethansulfonat

Bei Raumtemperatur wird eine Lösung aus 8,35 g (82,7 mmol) Triethylamin in 150 cm<sup>3</sup> trockenem Hexan vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden innerhalb von 10 min 13,56 g (82,7 mmol) Methyltriflat, hergestellt wie in Beispiel 1, bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung erwärmt sich und wird eine halbe Stunde weiter gerührt. Dabei wird die Lösung wieder auf Raumtemperatur gebracht. Ein weißer Niederschlag wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Das Hexan-Filtrat kann für eine weitere Umsetzung genutzt werden. Nach der Trocknung im Vakuum bei 60°C werden 21,81 g eines weißen feinkristallinen Materials isoliert (Ausbeute: 99,5%).

25 NMR  $^{19}\text{F}$ , ppm: (Lösungsmittel: Acetonitril-D<sub>3</sub>; Standard:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ): -78,04 s ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )  
NMR  $^1\text{H}$ , ppm: (Lösungsmittel: Acetonitril-D<sub>3</sub>; Standard: TMS): 1,25 tm (3 $\text{CH}_3$ ); 2,86 s ( $\text{CH}_3$ ); 3,26 q (3 $\text{CH}_2$ );  $J_{\text{H,H}}^3=7,3$  Hz

30  $^1\text{H}$ -NMR-Daten entsprechen den Literaturdaten (R. Weiß, K.-G. Wagner, M. Hertel, Chem. Ber. 117 (1984) S.1965-1972)

35 Beispiel 4  
Darstellung von Methyl(triethyl)phosphoniumtrifluormethansulfonat  
Bei Raumtemperatur wird eine Lösung aus 8,05 g (68,2 mmol) Triethylphosphin in 150 cm<sup>3</sup> trockenem Hexan vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden innerhalb von 10 min 11,19 g (68,2 mmol)

Methyltriflat, hergestellt wie in Beispiel 1, bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung erwärmt sich und wird eine halbe Stunde weiter gerührt. Dabei wird die Lösung wieder auf Raumtemperatur gebracht. Ein weißer Niederschlag wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Das Hexan-Filtrat kann für eine weitere Umsetzung genutzt werden. Nach der Trocknung im Vakuum bei 60°C werden 19,02 g eines weißen feinkristallinen Materials isoliert (Schmelzpunkt: 103-104°C, Ausbeute: 98,9%).

10 NMR  $^{19}\text{F}$ , ppm (Lösungsmittel: Aceton-D<sub>6</sub>; Standard: CCl<sub>3</sub>F): -77,82 s (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

NMR  $^1\text{H}$ , ppm (Lösungsmittel: Aceton-D<sub>6</sub>; Standard: TMS): 1,30 dt (3CH<sub>3</sub>); 1,95 d (CH<sub>3</sub>); 2,40 dq (3CH<sub>2</sub>); J<sup>3</sup><sub>H,H</sub>=7,7 Hz; J<sup>2</sup><sub>P,H</sub>=13,7 Hz; J<sup>2</sup><sub>P,H</sub>=13,8 Hz; J<sup>3</sup><sub>P,H</sub>=18,8 Hz

15 Elementaranalyse:  
gefunden: 33,72% C, 6,57% H, 11,14% S  
berechnet: 34,04% C, 6,43% H, 11,36% S ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub><sup>+</sup> CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

20 Beispiel 5  
Darstellung von 1,3-Dimethylimidazoliumtrifluormethansulfonat

Zu 6,67 g (81,2 mmol) 1-Methylimidazol werden in einem Rundkolben unter Röhren und Eisbad-Kühlung 13,70 g (83,5 mmol) Methyltriflat innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich und wird unter Rückflußkühlung 1 Stunde bei 70-75°C gerührt. Der Überschuss an Methyltriflat wird im Vakuum bei 60°C entfernt. 20,00 g eines weißen Pulvers werden isoliert.

30 NMR  $^{19}\text{F}$ , ppm (Lösungsmittel: Acetonitril-D<sub>3</sub>; Standard: CCl<sub>3</sub>F): -78,14 s (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

NMR  $^1\text{H}$ , ppm (Lösungsmittel: Acetonitril-D<sub>3</sub>; Standard: TMS): 3,82 s (2CH<sub>3</sub>); 7,35 d (2H); 8,53 t (1H); J<sup>4</sup><sub>H,H</sub>=1,6 Hz

35  $^1\text{H}$ -NMR-Daten entsprechen den Literaturdaten (U. Zollner, Tetrahedron, 44, No.24 (1988), S.7413-7426)

**Beispiel 6****Darstellung von N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluormethansulfonat**

- 5 Bei Raumtemperatur wird eine Lösung aus 6,83g (80,2mmol) N-Methyl-pyrrolidin in 150 cm<sup>3</sup> trockenem Hexan vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden innerhalb von 10min 13,12g (80,2mmol) Methyltriflat, hergestellt wie in Beispiel 1, bei Raumtemperatur zugegeben, wobei sich die Lösung erwärmt. Nach einer halben Stunde wird die Lösung wieder auf Raumtemperatur gebracht. Der aufgefallene weiße Niederschlag wird abfiltriert mit Hexan gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet. Es werden 16,61g eines weißen feinkristallinen Materials isoliert (Schmelzpunkt (mit Zersetzung): 308-310°C, Ausbeute 98,3%).
- 10
- 15 NMR <sup>19</sup>F, ppm (Lösungsmittel: Acetonitril-D<sub>3</sub>; Standard: CCl<sub>3</sub>F): -78,00 s (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)  
NMR <sup>1</sup>H, ppm (Lösungsmittel: Acetonitril-D<sub>3</sub>; Standard: TMS): 2,17 m (2H); 3,07 s (CH<sub>3</sub>); 3,45 m (2H)
- 20 Elementaranalyse nach Umkristallisation aus Methanol:  
gefunden: 33,66% C, 5,68% H, 5,60% N, 13,06% S  
berechnet: 33,73% C, 5,66% H, 5,62% N, 12,86% S (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> F<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>S)
- 25
- Beispiel 7
- Darstellung von N,N-Dimethylpiperidiniumtrifluormethansulfonat
- 30 Bei Raumtemperatur wird eine Lösung aus 7,76g (78,2mmol) N-Methyl-piperidin in 150 cm<sup>3</sup> trockenem Hexan vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden innerhalb von 10min 12,83g (78,2mmol) Methyltriflat, hergestellt wie in Beispiel 1, bei Raumtemperatur zugegeben, wobei sich die Lösung erwärmt. Nach einer halben Stunde wird die Lösung wieder auf Raumtemperatur gebracht. Der aufgefallene weiße Niederschlag wird abfiltriert mit Hexan gewaschen und im Vakuum bei 80°C getrocknet. Es werden 19,72g eines weißen feinkristallinen Materials isoliert (Schmelzpunkt nach Umkristallisation aus Methanol: 255-256°C, Ausbeute 95,8%).
- 35

NMR  $^{19}\text{F}$ , ppm (Lösungsmittel: Acetonitril-D<sub>3</sub>; Standard: CCl<sub>3</sub>F): -78,06 s (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

NMR  $^1\text{H}$ , ppm (Lösungsmittel: Acetonitril-D<sub>3</sub>; Standard: TMS): 1,79 m (3CH<sub>2</sub>); 3,02 s (2CH<sub>3</sub>); 3,27 m (2CH<sub>2</sub>)

Elementaranalyse nach Umkristallisation aus Methanol:

gefunden: 36,44% C, 6,07% H, 5,31% N, 12,20% S

berechnet: 36,50% C, 6,13% H, 5,32% N, 12,18% S (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>S)

## PATENTANSPRÜCHE

- 5        1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit Perfluoralkansulfonsäureresten, unter der Verwendung eines Verfahrensschrittes, bei dem Perfluoralkansulfonsäureanhydrid in Gegenwart von Perfluoralkansulfonsäure mit Dialkylcarbonat zu Perfluoralkansulfonsäurealkylester umgesetzt wird.
- 10      2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit Perfluoralkansulfonsäureresten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Dialkylcarbonat ausgewählt ist aus der Gruppe: Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat oder deren Mischungen.
- 15      3. Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkansulfonsäuresalzen dadurch gekennzeichnet, dass der nach Anspruch 1 hergestellte Perfluoralkansulfonsäurealkylester mit einer Verbindung gemäß der Formel



wobei

X           P oder N ist und

25      R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

- eines Wasserstoffs,
- eines Alkylrestes mit 1 bis 16 C-Atomen, der teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, O(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), SO<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub> mit 1 ≤ n ≤ 6 und 0 ≤ x ≤ 2n+1, ggf. substituiertem Arylrest oder

ggf. substituiertem heterocyclischem Rest,  
substituiert sein kann,

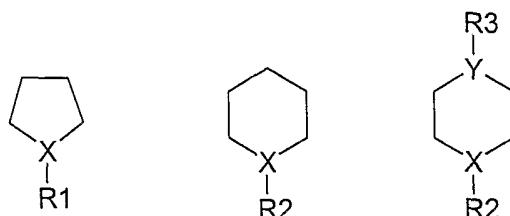
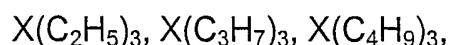
- eines Alkylarylrestes, dessen Alkylengruppe 1 bis 16 C-Atome besitzt und der teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, Alkyl, Aryl oder heterocyclischem Rest, substituiert sein kann,
- eines Arylrestes, der teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, Alkyl, Aryl oder heterocyclischem Rest, substituiert sein kann, oder
- eines Heteroarylrestes, der teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, Alkyl, Aryl oder heterocyclischem Rest, substituiert sein kann,

besitzen,

wobei ein, zwei oder drei CH<sub>2</sub>-Gruppen eines Alkyl- oder Alkylenrestes durch gleiche oder verschiedene Heteroatome, vorzugsweise O, NH oder N(Alkyl) mit 1 bis 6 C-Atomen, ersetzt sein können und wobei nicht alle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleichzeitig perfluoriert oder perchloriert sein können,

umgesetzt wird.

- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass XR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe:



- 30 wobei

X, Y P oder N ist und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> gegebenenfalls gleich oder verschieden sind, und jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

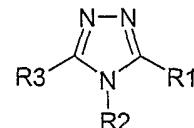
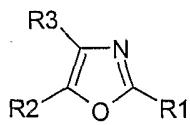
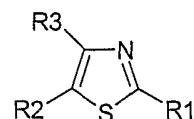
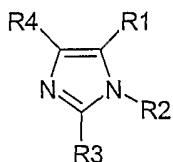
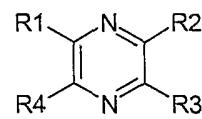
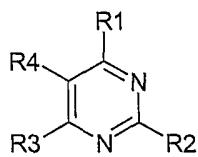
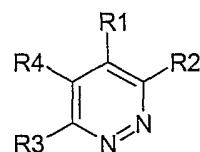
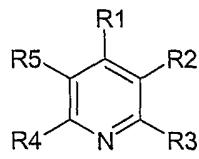
- eines Wasserstoffes,
- eines Alkylrestes mit 1 bis 16 C-Atomen,
- eines Alkylarylrestes, dessen Alkylengruppe 1 bis 16 C-Atome,
- eines Arylrestes oder
- eines heterocyclischen Restes besitzen,

wobei ein, zwei oder drei CH<sub>2</sub>-Gruppen des Rings und/oder der Alkylreste durch gleiche oder verschiedene Heteroatome, vorzugsweise O, NH oder N(Aalkyl) mit 1 bis 6 C-Atomen, ersetzt sein können und

wobei der Ring und/oder der Alkylrest teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise mit F, Cl, N(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, O(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), SO<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub> mit 1 ≤ n ≤ 6 und 0 ≤ x ≤ 2n+1, Alkylaryl, Aryl und/oder heterocyclischem Rest, substituiert sein können und

wobei der Alkylarylrest, der Arylrest und/oder der heterocyclische Rest teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, Alkyl, Aryl oder heterocyclischem Rest, substituiert sein kann.

5. Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkansulfonsäuresalzen dadurch gekennzeichnet, dass der nach Anspruch 1 hergestellte Perfluoralkansulfonsäureester mit einer Verbindung ausgewählt aus
- 30 der folgenden Gruppe umgesetzt wird:



wobei

R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

5

- eines Wasserstoffs,
- eines Halogens, vorzugsweise Fluor,  
mit der Maßgabe, dass keine N-Halogen-Bindung vorliegt,

10

- eines Alkylrests mit 1 bis 8 C-Atomen, der teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, O(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), SO<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub> mit 1 ≤ n ≤ 6 und 0 ≤ x ≤ 2n+1, substituiert sein kann,

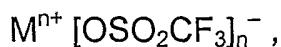
.

- eines Arylrestes
- eines Alkylarylrestes
- eines heterocyclischen Restes
- eines alkylheterocyclischen Restes

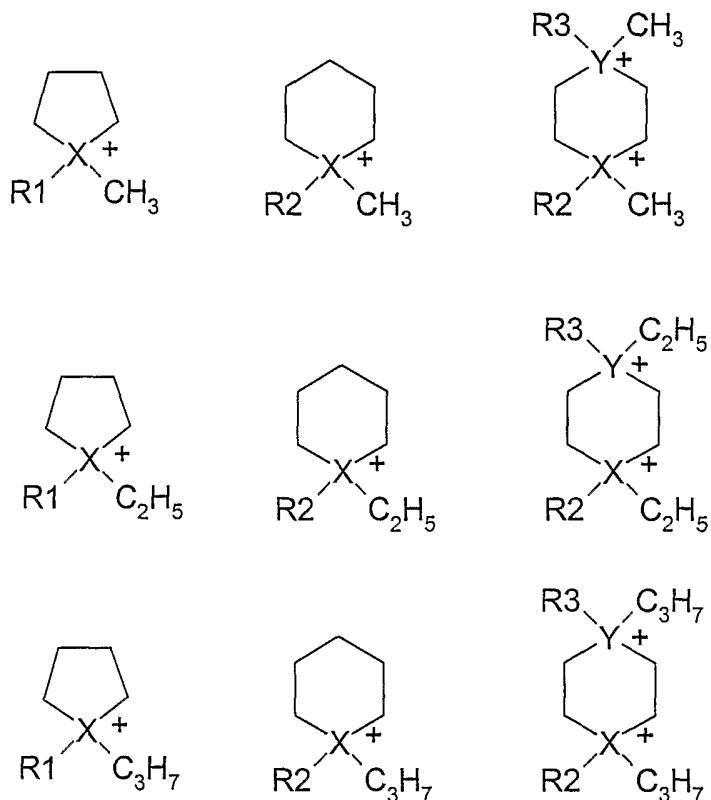
15

besitzen.

## 6. Verbindungen des Typs



worin  $M^{n+}$  ( $n = 1$  oder  $2$ ) ausgewählt ist aus der folgenden Gruppe:



5

wobei

X, Y P oder N ist und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> gegebenenfalls gleich oder verschieden sind, und jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

- eines Wasserstoffes,
- eines Alkylrestes mit 1 bis 16 C-Atomen,
- eines Alkylarylrestes, dessen Alkylengruppe 1 bis 16 C-Atome,
- eines Arylrestes oder
- eines heterocyclischen Restes

10

besitzen,  
wobei ein, zwei oder drei CH<sub>2</sub>-Gruppen des Rings und/oder der Alkylreste durch gleiche oder verschiedene Heteroatome, vorzugsweise O, NH oder N(Alkyl) mit 1 bis 6 C-Atomen, ersetzt sein können und

15

wobei der Ring und/oder der Alkylrest teilweise mit weiteren Gruppen, vorzugsweise mit F, Cl,

20

N(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>)<sub>2</sub>,  
O(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), SO<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub> mit  
1 ≤ n ≤ 6 und 0 ≤ x ≤ 2n+1, Alkylaryl, Aryl und/oder  
heterocyclischem Rest, substituiert sein können  
und

wobei der Alkylarylrest, der Arylrest und/oder der  
heterocyclische Rest teilweise mit weiteren  
Gruppen, vorzugsweise F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, Alkyl,  
Aryl oder heterocyclischem Rest, substituiert sein  
kann.

5

10

15

20

25

30

7. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen nach Anspruch 6 in Elektrolyten allein oder in Mischung mit anderen Salzen.
8. Verwendung ein oder mehrerer Verbindungen nach Anspruch 6 als Leitsalz in primären Batterien, sekundären Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren oder galvanischen Zellen, ggf. auch in Kombination mit weiteren Salzen.
9. Flüssiger, gelartiger, polymerer oder fester Elektrolyt, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach Anspruch 6 allein oder in Mischung mit anderen Salzen.
10. Primäre Batterien, sekundäre Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und/oder galvanischen Zellen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach Anspruch 6 oder enthaltend Elektrolyte nach Anspruch 9.
11. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen nach Anspruch 6 als Lösungsmittel.
12. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen nach Anspruch 6 als Katalysator, insbesondere als Phasentransferkatalysator.

13. Verwendung von Verbindungen mit Perfluoralkansulfonsäureresten hergestellt nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5

5 in galvanischen Zellen, primären Batterien, sekundären Batterien, Kondensatoren oder Superkondensatoren.

14. Primäre Batterien, sekundäre Batterien, Kondensatoren,

Superkondensatoren und/oder galvanischen Zellen

10 enthaltend eine oder mehrere Verbindungen mit

Perfluoralkansulfonsäureresten hergestellt nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.

15. Verwendung von Perfluoralkansulfonsäurealkylester hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 als Alkylierungsreagenz.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/04917

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C303/26 C07C309/65 C07D295/02 H01M6/16 H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	T. GRAMSTAD, ET AL.: "Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part IV. Perfluoroalkanesulphonic acids" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, no. 1, 1956, pages 173-180, XP002211121 Royal Society of Chemistry, Letchworth, GB cited in the application page 180, line 19 - line 23 --- -/-	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

27 August 2002

16/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/04917

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	T.M. SU, ET AL.: "The solvolysis of highly unreactive substrates using the trifluoromethanesulphonate leaving group" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 91, no. 19, 10 September 1969 (1969-09-10), pages 5386-5388, XP002211122 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0002-7863 page 5386, left-hand column, paragraph 2 ---	1
A	D.C.R. HOCKLESS, ET AL.: "1-Methyl-phenylphosphirinium triflate: synthesis, structure and reactivity" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 2, 21 January 1995 (1995-01-21), pages 257-258, XP002211152 Royal Society of Chemistry, Letchworth, GB ISSN: 0022-4936 page 257, right-hand column, line 13 - line 30 ---	3
A	D. YANG, ET AL.: "Design of efficient ketone catalysts for epoxidation by using the field effect" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 63, no. 24, 29 October 1998 (1998-10-29), pages 8952-8956, XP002211153 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0022-3263 Schema 3 ---	3
X	J.F. KING, ET AL.: "Betylates. 3. Preparative nucleophilic substitution by way of '2!-, '3!-, and '4!betylates. Stoichiometric phase transfer and substrate-reagent ion-pair (SRIP) reactions of betylates" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 104, no. 25, 15 December 1982 (1982-12-15), pages 7102-7122, XP002211154 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0002-7863 Schema II ---	6
X		3
		6
		-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/04917

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	S.E. DENMARK, ET AL.: "Catalytic epoxidation of alkenes with oxone" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 60, no. 5, 10 March 1995 (1995-03-10), pages 1391-1407, XP000917828 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0022-3263	3
X	Verbindungen 8+OTf-, 13+OTf-, 14+OTf- table 5 ---	6
A	U. CHIACCHIO, ET AL.: "A general synthetic approach to 5-alkyl-2(5H)furanones via 1,3-dipolar cycloaddition" TETRAHEDRON, vol. 54, no. 21, 21 May 1998 (1998-05-21), pages 5695-5708, XP004118419 Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL ISSN: 0040-4020	3
X	Verbindung 15 ---	6
X	S.E. DENMARK, ET AL.: "Dioxiranes are the active agents in ketone-catalyzed epoxidations with oxone" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 62, no. 26, 26 December 1997 (1997-12-26), pages 8964-8965, XP002211104 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0022-3263 page 8964, right-hand column, line 5 ---	6
X	L. ERNST, ET AL.: "Darstellung und Kristallstrukturen einiger mit N,N'-Dimethylharnstoff verbrückter Diphosphorverbindungen; NMR-Untersuchung einer gamma4P+gamma4P+-Diphosphor-verbindung" CHEMISCHE BERICHTE, vol. 123, no. 1, January 1990 (1990-01), pages 35-43, XP002211155 Verlag Chemie, Weinheim, DE ISSN: 0009-2940 Verbindung 3c ---	6
	-/-	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/04917

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	D.R. MACFARLANE, ET AL.: "Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, vol. 103, no. 20, 20 May 1999 (1999-05-20), pages 4164-4170, XP002211103 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 1520-6106 the whole document ----	6-15
A	WO 01 15258 A (MONASH UNIVERSITY) 1 March 2001 (2001-03-01) the whole document ----	6-15
A	WO 90 14676 A (SPECIALISED CONDUCTIVES) 29 November 1990 (1990-11-29) page 10, line 26 -page 11, line 15; claims 1,5 ----	6-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 582 (E-1300), 22 December 1992 (1992-12-22) -& JP 04 233210 A (MURATA MFG CO LTD), 21 August 1992 (1992-08-21) abstract -----	6-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

EP02/04917

Continuation of I.2

Claim: 6 (in part)

The search initially yielded a very large number of documents detrimental to novelty. This number is so large that it becomes impossible to determine a subject matter in any of the claims for which protection might justifiably be sought (PCT Article 6).

For these reasons a reasonable search and/or the establishment of a complete search report covering the full range of the above claim appear impossible. The search carried out and the search report for this claim can only be considered complete for the compounds of Examples 6 and 7.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/04917

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0115258	A 01-03-2001	AU 6720800 A WO 0115258 A1		19-03-2001 01-03-2001
WO 9014676	A 29-11-1990	AU 5731290 A WO 9014676 A1 EP 0431099 A1 JP 4500439 T US 5086374 A		18-12-1990 29-11-1990 12-06-1991 23-01-1992 04-02-1992
JP 04233210	A 21-08-1992	NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04917

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	C07C303/26	C07C309/65	C07D295/02	H01M6/16	H01M10/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C07C C07D H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

BEILSTEIN Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	T. GRAMSTAD, ET AL.: "Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part IV. Perfluoroalkanesulphonic acids" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, Nr. 1, 1956, Seiten 173-180, XP002211121 Royal Society of Chemistry, Letchworth, GB in der Anmeldung erwähnt Seite 180, Zeile 19 - Zeile 23 --- -/-	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. August 2002	16/09/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  English, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04917

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	T.M. SU, ET AL.: "The solvolysis of highly unreactive substrates using the trifluoromethanesulphonate leaving group" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 91, Nr. 19, 10. September 1969 (1969-09-10), Seiten 5386-5388, XP002211122 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0002-7863 Seite 5386, linke Spalte, Absatz 2 ---	1
A	D.C.R. HOCKLESS, ET AL.: "1-Methyl-phenylphosphirinium triflate: synthesis, structure and reactivity" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, Nr. 2, 21. Januar 1995 (1995-01-21), Seiten 257-258, XP002211152 Royal Society of Chemistry, Letchworth, GB ISSN: 0022-4936 Seite 257, rechte Spalte, Zeile 13 - Zeile 30 ---	3
A	D. YANG, ET AL.: "Design of efficient ketone catalysts for epoxidation by using the field effect" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 63, Nr. 24, 29. Oktober 1998 (1998-10-29), Seiten 8952-8956, XP002211153 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0022-3263 Schema 3 ---	3
X	J.F. KING, ET AL.: "Betylates. 3. Preparative nucleophilic substitution by way of '2!-, '3!-, and '4!betylates. Stoichiometric phase transfer and substrate-reagent ion-pair (SRIP) reactions of betylates" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 104, Nr. 25, 15. Dezember 1982 (1982-12-15), Seiten 7102-7122, XP002211154 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0002-7863 Schema II ---	6
		-/-

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04917

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	S.E. DENMARK, ET AL.: "Catalytic epoxidation of alkenes with oxone" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 60, Nr. 5, 10. März 1995 (1995-03-10), Seiten 1391-1407, XP000917828 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0022-3263 Verbindungen 8+OTf-, 13+OTf-, 14+OTf- Tabelle 5 ---	3
X		6
A	U. CHIACCHIO, ET AL.: "A general synthetic approach to 5-alkyl-2(5H)furanones via 1,3-dipolar cycloaddition" TETRAHEDRON, Bd. 54, Nr. 21, 21. Mai 1998 (1998-05-21), Seiten 5695-5708, XP004118419 Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL ISSN: 0040-4020 Verbindung 15	3
X		6
X	S.E. DENMARK, ET AL.: "Dioxiranes are the active agents in ketone-catalyzed epoxidations with oxone" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 62, Nr. 26, 26. Dezember 1997 (1997-12-26), Seiten 8964-8965, XP002211104 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0022-3263 Seite 8964, rechte Spalte, Zeile 5 ---	6
X	L. ERNST, ET AL.: "Darstellung und Kristallstrukturen einiger mit N,N'-Dimethylharnstoff verbrückter Diphosphorverbindungen; NMR-Untersuchung einer gamma4P+gamma4P+-Diphosphor-verbindung" CHEMISCHE BERICHTE, Bd. 123, Nr. 1, Januar 1990 (1990-01), Seiten 35-43, XP002211155 Verlag Chemie, Weinheim, DE ISSN: 0009-2940 Verbindung 3c ---	6
	-/--	

## INTERNATIONAHLER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04917

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	D.R. MACFARLANE, ET AL.: "Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Bd. 103, Nr. 20, 20. Mai 1999 (1999-05-20), Seiten 4164-4170, XP002211103 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 1520-6106 das ganze Dokument ----	6-15
A	WO 01 15258 A (MONASH UNIVERSITY) 1. März 2001 (2001-03-01) das ganze Dokument ----	6-15
A	WO 90 14676 A (SPECIALISED CONDUCTIVES) 29. November 1990 (1990-11-29) Seite 10, Zeile 26 -Seite 11, Zeile 15; Ansprüche 1,5 ----	6-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 582 (E-1300), 22. Dezember 1992 (1992-12-22) -& JP 04 233210 A (MURATA MFG CO LTD), 21. August 1992 (1992-08-21) Zusammenfassung -----	6-15

**WEITERE ANGABEN****PCT/ISA/ 210**

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 6 (teilweise)

Die Recherche ergab in ihrer Anfangsphase eine sehr große Zahl neuheitsschädlicher Dokumente. Diese Zahl ist so groß, daß sich unmöglich feststellen lässt, für was in der Gesamtheit der Patentansprüche eventuell nach zu Recht Schutz begehrt werden könnte (Art. 6 PCT).

Aus diesen Gründen erscheint die Durchführung einer sinnvollen Recherche und/oder die Erstellung eines vollständigen Recherchenberichtes bezüglich des gesamten Umfangs des obengenannten Patentanspruches unmöglich. Die durchgeführte Recherche und der Recherchenbericht für diesen Anspruch kann nur vollständig gelten für die Verbindungen der Beispiele 6 und 7.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr. 6 (teilweise)  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
  
3.  Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04917

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0115258	A	01-03-2001	AU WO	6720800 A 0115258 A1		19-03-2001 01-03-2001
WO 9014676	A	29-11-1990	AU WO EP JP US	5731290 A 9014676 A1 0431099 A1 4500439 T 5086374 A		18-12-1990 29-11-1990 12-06-1991 23-01-1992 04-02-1992
JP 04233210	A	21-08-1992		KEINE		