



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 12 225 T2** 2005.09.08

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 237 858 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 12 225.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/32672**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 980 900.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/040174**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **07.06.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **14.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.09.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C07C 311/48**  
**C08F 214/22, C07C 303/38**

(30) Unionspriorität:  
**168539 P      02.12.1999      US**

(73) Patentinhaber:  
**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US**

(74) Vertreter:  
**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH, DE, FR, GB, IT, LI, SE**

(72) Erfinder:  
**BLAU, Anna, Hanne, Wilimington, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON IMIDEN AUS SULFONYLFLUORIDEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

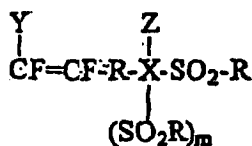
## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen von Imiden aus Verbindungen, die eine funktionelle Sulfonylfluoridgruppe aufweisen. Die so hergestellten Imide sind in vielen verschiedenen katalytischen und elektrochemischen Applikationen nützlich.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

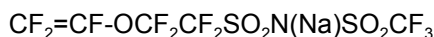
**[0002]** Verbindungen, die eine funktionelle Sulfonylfluoridgruppe aufweisen sind im Stand der Technik weithin bekannt. Es wurde insbesondere gefunden, dass Vinylether und Olefine mit einer Fluorsulfonylfluoridgruppe als Monomere zur Copolymerisation mit Tetrafluorethylen, Ethylen, Vinylidenfluorid und anderen Olefin- und Fluoridolefinmonomeren zur Bildung von Polymeren, die bei Hydrolyse in hoch nützliche Ionomere umgewandelt werden, besonders nützlich sind. Ein wichtiges Gebiet der Verwendung für auf diese Weise gebildete Ionomere ist der Bereich der Lithiumbatterien. Siehe zum Beispiel Connolly et al., US-Patent Nr. 3282875 und dem allgemein die Seriennummer 09/023244 und Serien-Nr. 09/061132 zugeordnet wird.

**[0003]** Die Herstellung von Imiden aus Verbindungen mit Sulfonylfluorid-Funktionalität, insbesondere fluorier- te organische Sulfonylimide sind auch im Stand der Technik bekannt. DesMarteau, US-Patent Nr. 5463005, offenbart zum Beispiel substituierte Perfluorolefine der Formel



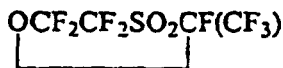
worin X = CH oder N ist, Z = H, K, Na oder ein Metall der Gruppe I oder II ist, R = eine oder mehrere Fluorkohlenwasserstoffgruppe(n), einschließlich Fluorkohlenwasserstoff-Ethern und/oder Sulfonylgruppen und/oder Perfluor-non-oxy-Säuregruppen darstellt, Y = Perfluoralkyl oder F darstellt und m = 0 oder 1 darstellt.

**[0004]** Xue, Doktorarbeit, Clemson Universität, 1996, offenbart die Bildung des Monomers



durch Reaktion von  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$  mit  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Acetonitril. Das Verfahren von Xue ist jedoch ohne vorherigen Schutz der Doppelbindung nicht auf die Sulfonylfluorid-Spezies anwendbar.

**[0005]** Weiter offenbart von Xue, op.cit., wird  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ , das durch Kombination von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  und NaH in THF und 4-stündige Reaktion bei Raumtemperatur hergestellt. Die Erfinder hiervon haben ermittelt, dass das Herstellungsverfahren von Xue eine Umwandlung von weniger als 10 % aus  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  in  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  bereitstellt. Es wird kein Trennverfahren bereitgestellt, noch wird irgendein Verfahren zur Herstellung des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  bei höherer Ausbeute bereitgestellt. Folglich ist kein Mittel zur Herstellung von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  in einem hochreinen Zustand bereitgestellt. Xue weist darauf hin, dass  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  mit einem zyklischen Sulfon der Formel



zur Herstellung des Vinylethermonomers,  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$  zur Reaktion gebracht werden kann. Auch von Xue offenbart ist eine Reaktion zwischen  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  und  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  zur Herstellung eines nicht verwendbaren Komplexmischs von Produkten. Xue gibt keine Hinweise, dass  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  bei der Umwandlung von Sulfonylfluorid enthaltenden Verbindungen in Imiden wirksam ist.

**[0006]** Meußdörffer et al., Chemiker Zeitung, 96. Jahrgang (1972), Nr. 10, 582 – 583, offenbart ein Verfahren zum Synthetisieren von  $\text{RSO}_2\text{NH}_2$ , worin R Perfluoralkyl darstellt.

**[0007]** Feiring et al., WO 9945048(A1) stellt ein Verfahren zum Imidisieren fluorierter Vinylethermonomere, die eine Sulfonylfluoridgruppe durch zuerst Schutz der Doppelbindung und dann Umwandlung des Sulfonylfluorids in ein Imid enthält.

[0008] Armand et al., EPO 0 850 920 A2 offenbart ein Verfahren zum Imidisieren von Sulfonylfluorid- und -chloridspezies, die aromatische Ringe enthalten.

# ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren umfassend:

[0010] Kontaktieren in einer flüssigen Dispersion oder Lösung einer Zusammensetzung, umfassend ein Sulfonylamidsalz, dargestellt durch die Formel

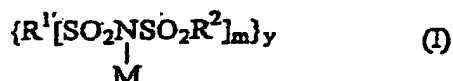


worin  $R^2$  Folgendes darstellt: Aryl, Fluoraryl oder  $XCF_2$ -, worin X für H, Halogen, fluorierte oder nicht fluorierte lineare oder zyklische Alkylradikale mit 1 – 10 Kohlenstoff(en), optional substituiert durch einen oder mehrere Ethersauerstoff(e), steht,  $M'$  ein Erdalkalimetall darstellt,  $b = 1$  oder 2 ist,  $c = 0$  oder 1 ist,  $M$  ein Erdalkalimetall darstellt, wenn  $b$  für 1 oder ein Alkalimetall steht, wenn  $b$  für 2 steht und  $c = 0$  ist, und  $M$  Alkalimetall darstellt, wenn  $b = 1$  und  $c = 1$  ist, unter der Voraussetzung, dass  $c$  nicht gleich 1 ist, wenn  $b = 2$  ist, mit

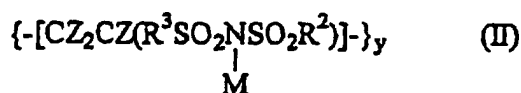
einer nicht polymeren Sulfonylfluorid-Zusammensetzung, dargestellt durch die Formel  $R^1(SO_2F)_m$  (IV), worin  $m = 1$  oder 2 ist, worin, wenn  $m = 1$  ist,  $R^1$  ein fluoriertes oder nicht fluoriertes, gesättigtes oder ungesättigtes Hydrocarbylradikal, außer Perfluorolefin, mit 1 – 12 Kohlenstoff(en) optional substituiert durch einen oder mehrere Ethersauerstoff(e), oder tertiäres Amino darstellt; oder, wenn  $m = 2$  ist,  $R^1$  ein fluoriertes oder nicht fluoriertes, gesättigtes oder ungesättigtes Hydrocarbylenradikal, außer Perfluoralkenylen, mit 1 – 12 Kohlenstoff(en) optional substituiert durch einen oder mehrere Ethersauerstoff(e), darstellt; oder mit einer polymeren Sulfonylfluorid-Zusammensetzung, umfassend Monomereinheiten, dargestellt durch die Formel



worin  $R^3$  ein Diradikal darstellt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus fluoriertem oder nicht fluoriertem Alkylen, einschließlich Oxyalkylen oder Fluoroxalkylen und jedes Z unabhängig Wasserstoff oder Halogen darstellt, und die Z's nicht gleich zu sein brauchen; und, wobei sie zur Reaktion veranlasst werden, um eine nicht polymere Imid-Zusammensetzung zu bilden, dargestellt durch die Formel



worin  $y = 1$  oder 2 ist,  $M$  ein Alkalimetall darstellt, wenn  $y$  für 1 steht oder ein Erdalkalimetall, wenn  $y$  für 2 steht,  $m = 1$  oder 2 ist, worin, wenn  $m = 1$  ist,  $R^1$  ein fluoriertes oder nicht fluoriertes, gesättigtes oder ungesättigtes Hydrocarbylradikal, außer Perfluorolefin, mit 1 – 12 Kohlenstoff(en) optional substituiert durch einen oder mehrere Ethersauerstoff(e), oder tertiäres Amino darstellt; oder, wenn  $m = 2$  ist,  $R^1$  ein fluoriertes oder nicht fluoriertes, gesättigtes oder ungesättigtes Hydrocarbylenradikal, außer Perfluoralkenylen, mit 1 – 12 Kohlenstoff(en) optional substituiert durch einen oder mehrere Ethersauerstoff(en) darstellt; unter der Voraussetzung, dass wenn  $y = 2$  und  $m = 2$  ist,  $M$  eine Kombination aus Alkali- und Erdalkalimetallen darstellen kann; oder, als Alternative, eine polymere Imid-Zusammensetzung, umfassend Monomereinheiten, dargestellt durch die Formel



worin  $y = 1$  oder 2 ist;  $R^3$  ein Diradikal darstellt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus fluoriertem oder nicht fluoriertem Alkylen, einschließlich Oxyalkylen oder Fluoroxalkylen, jedes Z unabhängig Wasserstoff oder Halogen darstellt, worin die Z's nicht gleich zu sein brauchen;  $R^2$  Folgendes darstellt: Aryl, Fluoraryl oder  $XCF_2$ -, worin X für H, Halogen, fluorierte oder nicht fluorierte lineare oder zyklische Alkylradikale mit 1 – 10 Kohlenstoff(en), optional substituiert durch einen oder mehrere Ethersauerstoff(e), steht;  $M$  ein Alkalimetall darstellt, wenn  $y$  für 1 oder ein Erdalkalimetall steht, wenn  $y$  für 2 steht.

[0011] Wie hierin verwendet, versteht man unter dem Begriff „Reagieren“ einem Reaktionsgemisch erlauben oder mindestens zwei Komponenten in einem Reaktionsgemisch erlauben, zur Bildung von mindestens einem Produkt zu reagieren. „Reagieren“ kann optional Rühren und/oder Erhitzen oder Kühlen einschließen.

## KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

**[0012]** [Fig. 1](#) ist eine Darstellung des eingesetzten Gerätes zur Bestimmung des Volumens des aus den in den spezifischen Ausführungsformen hierin beschriebenen Reaktionen gebildeten Wasserstoffgases.

## AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

**[0013]** Das erfindungsgemäße Verfahren stellt ein einfaches Verfahren zum Bereitstellen eines sehr großen Bereichs von Imiden dar, die ohne weiteres und verschiedentlich innenausgetauscht werden können, um saure Katalysatoren, Elektrolyte und Iomere, nützlich für elektrochemische Applikationen, bereitzustellen.

**[0014]** In der erfindungsgemäßen praktischen Ausführung ist es nicht notwendig, vor der Imidisierung zuerst die Doppelbindung eines Olefin- oder Vinylethers zu schützen. Die Imidisierung läuft ohne Angriff auf die Doppelbindung ab.

**[0015]** Ebenso nützlich ist die Imidisierung eines Polymers, umfassend Monomereinheiten von Vinylidenfluorid- und Monomereinheiten, umfassend eine Seitengruppe mit Sulfonylfluoridfunktionalität, insbesondere ein Perfluorvinylether-perfluoralkoxysulfonylfluorid, wie es zum Beispiel in Doyle et al., WO 9941292(A1) beschrieben wird. Die Verfahren im Stand der Technik zur Umwandlung von Sulfonylfluoriden in Imide sind aufgrund der Baseninstabilität der Vinylidenfluoridkomponente nicht auf die Copolymere von WO 9941292(A1) und andere Ausführungsformen, die Vinylidenfluorid-Monomereinheiten enthalten, anwendbar. Die Applikation der Verfahren im Stand der Technik resultiert in extensivem und nicht akzeptierbarem Abbau der Polymerhauptkette in den Vinylidenfluorid enthaltenden Polymeren. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht die Umwandlung von Sulfonylfluorid in Imid in Vinylidenfluorid enthaltenden Polymeren ohne Abbau der Polymerhauptkette vor.

**[0016]** Erfindungsgemäß versteht man unter dem Begriff „Hydrocarbyl“ ein Monoradikal, das aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Eingeschlossen im Begriff „Hydrocarbyl“, sind Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl und dergleichen. Der Begriff „Hydrocarbylen“ wird ebenso eingesetzt und man versteht darunter ein Diradikal, das aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Sowohl Hydrocarbyl- als auch Hydrocarbylenradikale, wie hierin eingesetzt, können eine oder mehr ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung(en), einen oder mehr Ethersauerstoff(e) enthalten und können teilweise oder vollkommen fluoriert sein. Im Wesentlichen ist jedwedes Hydrocarbyl- oder Hydrocarbylenradikal für die erfindungsgemäße praktische Ausführung geeignet, außer dass Radikale, die Perfluorolefin-Funktionalität enthalten, nicht für die erfindungsgemäße praktische Ausführung geeignet sind. Perfluorvinylether-Funktionalität ist jedoch bevorzugt. Die funktionelle Gruppe  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-$  ist nicht geeignet, die funktionelle Gruppe  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-$  ist jedoch nicht nur geeignet, sondern ist auch bevorzugt.

**[0017]** In einem erfindungsgemäßen Aspekt wird gefunden, dass Dimetall-Sulfonylamidsalze, die die Formel  $(\text{R}^1\text{SO}_2\text{NM}_b)_{3-b}\text{M}'_c$  (III) aufweisen, hoch wirksame Mittel zur Herstellung von Imiden aus einer großen Reihe verschiedener Verbindungen mit einer Sulfonylfluorid-Funktionalität, sowohl aus Polymer- als auch Nichtpolymer-Spezies darstellen. In den Dimetall-Sulfonylamidsalzen, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind, stellt  $\text{R}^2$  Aryl, Fluoraryl oder  $\text{XCF}_2-$  dar, worin X für H, Halogen, fluorierte oder nicht fluorierte lineare oder zyklische Alkylradikale mit 1 – 10 Kohlenstoff(en), optional substituiert durch einen oder mehr Ethersauerstoff(e) steht,  $\text{M}'$  ein Erdalkalimetall darstellt,  $b = 1$  oder  $2$  ist,  $c = 0$  oder  $1$  ist,  $\text{M}$  ein Erdalkalimetall darstellt, wenn  $b$  für  $1$  oder ein Alkalimetall steht, wenn  $b$  für  $2$  steht und  $c = 0$  ist, und  $\text{M}$  ein Alkalimetall darstellt, wenn  $b = 1$  und  $c = 1$  ist, unter der Voraussetzung, dass  $c$  ungleich zu  $1$  ist, wenn  $b = 2$  ist.

**[0018]**  $\text{R}^2$  stellt bevorzugt Fluoralkyl mit 1 – 4 Kohlenstoff(en) dar, am bevorzugtesten steht  $\text{R}^2$  für  $\text{CF}_3-$ ,  $\text{M}$  stellt bevorzugt ein Alkalimetall, am bevorzugtesten Natrium und  $b = 2$  dar.

**[0019]** In einer Ausführungsform wird eine nicht polymere Sulfonylfluorid-Zusammensetzung, dargestellt durch die Formel  $\text{R}^1(\text{SO}_2\text{F})_m$  in flüssiger Dispersion oder Lösung, mit dem Dimetall-Sulfonylamidsalz (III) zur Bildung eines Reaktionsgemisches kontaktiert.  $m = 1$  oder  $2$ , worin, wenn  $m = 1$  ist,  $\text{R}^1$  ein fluoriertes oder nicht fluoriertes, gesättigtes oder ungesättigtes Hydrocarbylradikal mit 1 – 12 Kohlenstoff(en), optional substituiert durch einen oder mehr Ethersauerstoff(e), außer Polyfluorolefin oder tertiäres Amino, darstellt; oder wenn  $m = 2$  ist,  $\text{R}^1$  ein fluoriertes oder nicht fluoriertes, gesättigtes oder ungesättigtes Hydrocarbylenradikal, außer Perfluoralkenyl, mit 1 – 12 Kohlenstoff(en), optional substituiert durch einen oder mehr Ethersauerstoff(e), bevorzugt  $m = 1$  darstellt. Bevorzugter stellt  $m = 1$  dar,  $\text{R}^1$  stellt einen Perfluorvinylether dar, dargestellt durch die Formel  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}^4)-\text{O}]_n-\text{CF}_2\text{CF}_2$  worin  $\text{R}^4$  für F oder Perfluoralkyl mit 1 – 4 Kohlenstoffatom(en) dar-

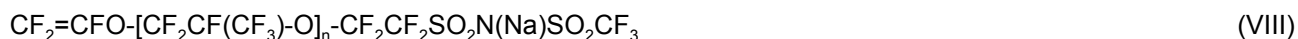
stellt,  $z = 0$  oder  $1$  und  $n = 0 - 3$  darstellt. Am bevorzugtesten stellt  $m = 1$  dar und  $R^4$  stellt Trifluormethyl,  $z = 1$  und  $n = 0$  oder  $1$  dar.

**[0020]** In einer Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren in Abwesenheit eines inerten flüssigen Verdünnungsmittels durchgeführt werden, wenn ein ausreichender Überschuss eines flüssigen  $R^1(SO_2F)_m$  zur Gewährleistung von gutem Mischen bereitgestellt wird. In Abwesenheit eines inerten Verdünnungsmittels kann die Reaktion jedoch inhomogen ablaufen und unterliegt potenziell einer plötzlichen Zersetzung. Es ist deshalb bevorzugt, das erfindungsgemäße Verfahren in einem inerten flüssigen Verdünnungsmittel durchzuführen. Zahlreiche aprotische organische Flüssigkeiten sind zur Verwendung als ein inertes flüssiges Verdünnungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet; die Anforderungen gehen nicht strikt über Flüssigkeit und Trägheit hinaus. Die Verwendung eines Lösungsmittels, das das Monomer, aber nicht das NaF-Nebenprodukt auflöst, so dass es leicht abfiltriert werden kann, ist bevorzugt. Bevorzugte Flüssigkeiten sind Ether, einschließlich THF, Nitrile, DMSO, Amide und Sulfolane. Ether sind bevorzugter, wobei THF am meisten bevorzugt ist.

**[0021]** Die Reaktion kann bei jedweder Temperatur zwischen dem Gefrier- und dem Siedepunkt des inerten flüssigen Verdünnungsmittels durchgeführt werden. Es wurde festgestellt, dass Raumtemperatur in der bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform zufriedenstellend ist. Temperaturen von Raumtemperatur bis  $80^\circ\text{C}$  sind geeignet, wobei Raumtemperatur bis  $60^\circ\text{C}$  bevorzugter sind.

**[0022]** Das Reaktionsgemisch wird bevorzugt gerührt oder anderweitig gemäß den im Stand der Technik häufig eingesetzten Mitteln bewegt.

**[0023]** In einer ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Produkt des Verfahrens am bevorzugtesten durch die Formel



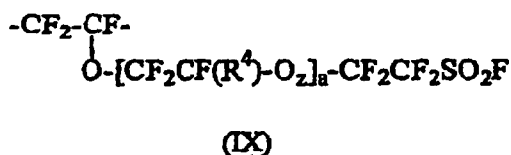
dargestellt, worin  $n = 0$  oder  $1$  ist. Es ist ein besonders überraschender erfindungsgemäßer Aspekt, dass die Umwandlung der  $-\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppe ohne die Notwendigkeit des Schutzes der Doppelbindung bewirkt werden kann. Das auf diese Weise gebildete Produkt, (VIII), kann als ein Comonomer mit fluorierten Olefinen, nicht fluorierten Olefinen, fluorierten Vinylethern, nicht fluorierten Vinylethern und Kombinationen davon vorteilhaft eingesetzt werden. Bevorzugte Comonomere schließen Ethylen, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Perfluoralkylvinylether, Vinylidenfluorid und Vinylfluorid ein. Die Copolymerisierung des Monomers (VIII) kann mit einer Reihe verschiedener Comonomere, wie zum Beispiel gemäß den Lehren von DesMarteau, op.cit. oder von Feiring et al., op.cit., bewirkt werden oder kann breiter gefasst gemäß den Verfahren von Connolly et al., op.cit., bewirkt werden. Die auf diese Weise gebildeten Ionomere sind in einer großen Reihe verschiedener elektrochemischer Applikationen nützlich.

**[0024]** Ein Bereich von besonderer Nützlichkeit ist in Lithiumbatterien. Für diesen Zweck kann das Produktmonomer, (VIII), durch Kontaktieren des Monomers (VIII) mit einer verdünnten Lösung aus LiCl in THF zur Lithiumform innenausgetauscht werden. Die vorstehend angegebenen Polymerisationen können dann bewirkt werden. Als Alternative können die Polymerisationen zuerst bewirkt werden, gefolgt von Innenaustausch mit LiCl in THF. In einer alternativen Ausführungsform kann das erfindungsgemäße bevorzugte Natriumimid mit wässriger Säure zur Bildung der Säure gefolgt durch Behandlung mit wässrigem Lithiumsalz zur Bildung der Lithiumionenzusammensetzung behandelt werden.

**[0025]** In einer weiteren Ausführungsform wird eine Sulfonylfluorid-Polymerzusammensetzung mit dem Dimetall-Sulfonylamidsalz (III) in flüssiger Dispersion oder Lösung zur Bildung eines Reaktionsgemischs kontaktiert. Das Polymer umfasst Monomereinheiten, dargestellt durch die Formel



worin  $\text{R}^3$  ein Diradikal darstellt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus fluoriertem oder nicht fluoriertem Alkyl, einschließlich Oxyalkylen oder Fluoroxyalkylen, und jedes Z unabhängig Wasserstoff oder Halogen darstellt und nicht gleich zu sein braucht.  $\text{R}^3$  stellt bevorzugt Oxyalkylen dar. In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform ist (V) durch die Formel



dargestellt, worin  $R^4$  für F oder Perfluoralkyl mit 1 – 4 Kohlettstoff(en) steht,  $z = 0$  oder 1 ist und  $a = 0 - 3$  ist.  $R^4$  ist am bevorzugtesten Trifluormethyl,  $z = 1$  und  $a = 0$  oder 1.

**[0026]** Das die Monomereinheiten (IX) umfassende Polymer kann bis zu 50 Mol-% der Monomer-Einheiten (IX) umfassen. Die hiermit inkorporierten Comonomereinheiten können sich von zahlreichen olefinisch ungesättigten Spezies wie im Stand der Technik identifiziert, einschließlich Ethylen, Vinylidenfluorid ( $\text{VF}_2$ ), Vinylfluorid und Kombinationen davon zur Bildung von Terpolymeren herleiten. Zusätzliche Termonomere schließen Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Perfluoralkylvinylether und solche anderen ethylenisch ungesättigten Spezies, wie sie im Stand der Technik bekannt sind, ein.

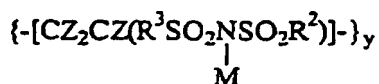
**[0027]** Für die erfindungsgemäße praktische Ausführung ist insbesondere ein Copolymer bevorzugt, das bis zu 50 Mol-% einschließt, am bevorzugtesten bis zu 20 Mol-% Comonomereinheiten (IX) und sich von  $\text{VF}_2$  herleitende Comonomereinheiten, am bevorzugtesten mindestens 50 Mol-% sich von  $\text{VF}_2$  herleitende Monomereinheiten. Es ist ein überraschender erfindungsgemäßer Aspekt, dass das Copolymer von (IX) mit mindestens 50 Mol-% sich von  $\text{VF}_2$  herleitenden Einheiten gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Bildung des entsprechenden Imids erfolgreich zur Reaktion gebracht werden kann. Aufgrund der gut bekannten Baseninstabilität der  $\text{VF}_2$  enthaltenden Polymere sind die Verfahren im Stand der Technik zur Bildung von Imiden aus Sulfonylfluoriden mit Polymeren, die mehr als Spuren Mengen sich von  $\text{VF}_2$  herleitenden Monomereinheiten aufweisen, nicht funktionsfähig, weil die Imidisierungsmittel im Stand der Technik die Polymerhauptkette angreifen, wobei sie zu extensivem Abbau führen.

**[0028]** Es bestehen keine besonderen Limitationen auf das Molekulargewicht von Polymeren, die für die erfindungsgemäße praktische Ausführung geeignet sind. Oligomere Polymere können bei oder nahezu Raumtemperatur selbst Flüssigkeiten sein und sind deshalb als das die Flüssigkeit dispergierende Medium des Verfahrens gut geeignet. Es ist jedoch im Allgemeinen der Einsatz eines inerten Verdünnungsmittels, bevorzugt ein Lösungsmittel für das Polymer, bevorzugt. Mit zunehmendem Molekulargewicht des Polymers werden die Löslichkeit und die Lösungsviskosität zu zunehmend schwierigen Problemen, welche eine homogene Reaktion schwierig machen. Das bevorzugte Copolymer von  $\text{VF}_2$  und Comonomer (IX) ist verglichen mit anderen Fluoropolymeren aufgrund der relativ höheren Löslichkeit der  $\text{VF}_2$  enthaltenden Polymere in nicht fluorierten Lösungsmitteln besonders gut für die erfindungsgemäße praktische Ausführung geeignet.

**[0029]** Zahlreiche aprotische organische Flüssigkeiten sind zur Verwendung als Lösungsmittel für die Sulfonylfluorid-Polymerzusammensetzung im erfindungsgemäßen Verfahren geeignet. Wie angegeben, stellt die Löslichkeit des Polymer-Reaktanten einen limitierenden Faktor dar. Bevorzugte Lösungsmittel sind Ether, einschließlich THF, Nitrile, DMSO, Amide und Sulfolane. Ether sind bevorzugter, wobei TMF am bevorzugtesten ist. Aufgrund der Limitationen auf die mit einem hohen Molekulargewicht einhergehende Löslichkeit sind Polymere mit niedrigerem Molekulargewicht bevorzugt.

**[0030]** Geeignete und bevorzugte Reaktionstemperaturen sind die wie im Fall des hierin vorstehend beschriebenen nicht polymerischen Reaktanten.

**[0031]** Für die Zwecke hierin ist das in dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polymer durch die Formel



dargestellt, worin  $y = 1$  oder 2 ist;  $R^3$  ein Diradikal darstellt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus fluoriertem oder nicht fluoriertem Alkyl, einschließlich Oxyalkylen oder Fluoroxoalkylen, jedes Z unabhängig Wasserstoff oder Halogen darstellt, worin die Z's nicht gleich zu sein brauchen;  $R^2$  Folgendes darstellt: Aryl, Fluoraryl oder  $\text{XCF}_2$ , worin X für H, Halogen, fluorierte oder nicht fluorierte lineare oder zyklische Alkylradikale mit 1 – 10 Kohlenstoff(en), optional substituiert durch einen oder mehrere Ethersauerstoff(e), steht; M ein Alkalimetall darstellt, wenn  $y = 1$  oder ein Erdalkalimetall darstellt, wenn  $y = 2$  darstellt. Wenn  $y = 2$  darstellt, stellt M ein Erdalkalimetall dar. Durch Vorgabe von  $y = 2$  ist die Festlegung beabsichtigt, dass das Erdalkalimetall, M in (II), das eine Valenz von 2 aufweist, an zwei verschiedene Polymerketten von jeweils jeder der angezeig-

ten Zusammensetzung gebunden ist, was folglich als eine metallische Vernetzung dient. Es ist abhängig von der Kettenkonfiguration auch möglich, dass das Erdalkalimetall M an zwei Segmente der gleichen Polymerkette gebunden wird.

**[0032]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt praktisch ausgeführt mit einer gereinigten Form des Dimetall-Sulfonylamidsalzes (III). Xue, op.cit., lehrt nur ein Verfahren, das sehr kleine Mengen von hoch kontaminiertem (III) bereitstellt. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben mittels üblicher chemischer Analyseverfahren bestimmt, dass das Verfahren von Xue  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  mit einer Umwandlung von weniger als 10 % produzierte, wobei der Rest seines Reaktionsproduktes nicht umgewandeltes Ausgangsmaterial ist. Im Stand der Technik wird kein Verfahren zur Herstellung von (III) in reiner Form bereitgestellt.

**[0033]** Im erfindungsgemäßen Verfahren sollte das Dimetall-Sulfonylamidsalz-Ausgangsmaterial  $(\text{R}^2\text{SO}_2\text{NM}_b)_{3-b}\text{M}'_c$ , (III), zuerst selbst bei einer hohen Ausbeute hergestellt werden. In (III) stellt  $\text{R}^2$  Folgendes dar: Aryl, Fluoraryl oder  $\text{XCF}_2$ -, worin X für H, Halogen, fluorierte oder nicht fluorierte lineare oder zyklische Alkylradikale mit 1 – 10 Kohlenstoff(en), optional substituiert durch einen oder mehr Ethersauerstoff(e) steht,  $\text{M}'$  ein Erdalkalimetall darstellt,  $b = 1$  oder 2 ist,  $c = 0$  oder 1 ist, M ein Erdalkalimetall darstellt, wenn  $b = 1$  oder ein Alkalimetall darstellt, wenn  $b = 2$  und  $c = 0$  ist, und M Alkalimetall darstellt, wenn  $b = 1$  und  $c = 1$  darstellt, unter der Voraussetzung, dass  $c$  nicht gleich 1 ist, wenn  $b = 2$  ist.

**[0034]** Bevorzugt stellt M ein Alkalimetall und  $c = 0$ ,  $b = 2$  dar, und  $\text{R}^2$  stellt ein Perfluoralkylradikal dar. M stellt am bevorzugtesten Natrium dar, und  $\text{R}^2$  stellt ein Trifluormethylradikal dar. Der Erfinder hiervon hat gefunden, dass das Dimetall-Sulfonylamidsalz (III) überraschend bei viel höheren Reinheiten als in dem Verfahren von Xue, einer Reinheit von größer als 50 %, bevorzugt größer als 90 %, am bevorzugtesten größer als 95 % durch Kontaktieren eines Sulfonylamids oder Monometall-Sulfonylamidsalzes davon hergestellt werden kann, wobei die Formel  $(\text{R}^2\text{SO}_2\text{NH})_{3-a}\text{M}''$ , (VII), mit mindestens einem Alkali- oder Erdalkalimetallhydrid und einer aprotischen Flüssigkeit zur Bildung eines Reaktionsgemisches aufweist, das mit jedwedem gewünschtem Umwandlungsgrad bis zu 100 %, der bevorzugt ist, zur Reaktion gebracht werden darf. Im Sulfonylamid oder dem Monometallsalz davon (VII), ist  $a = 1$  oder 2,  $\text{M}''$  stellt Erdalkalimetall dar, wenn  $a = 1$ ,  $\text{M}''$  stellt Alkalimetall oder Wasserstoff dar, wenn  $a = 2$  ist und  $\text{R}^2$  Folgendes darstellt: Aryl, Fluoraryl oder  $\text{XCF}_2$ -, worin X H, Halogen oder ein fluoriertes oder nicht fluoriertes lineares oder zyklisches Alkylradikal mit 1 – 10 Kohlenstoff(en), optional substituiert durch einen oder mehr Ethersauerstoff(e) darstellt. Das Hydrid kann ein Gemisch aus mehr als einem Alkali- oder Erdalkalihydriden oder einem Gemisch aus Alkali- und Erdalkalihydriden sein. Wenn bevorzugt, kann die Reaktion in Stufen mit verschiedenen Hydriden ablaufen, die zu verschiedenen Zeiten in die Reaktion eingespeist werden.

**[0035]**  $\text{R}^2$  stellt bevorzugt Perfluoralkyl, am bevorzugtesten Trifluormethyl dar und  $\text{M}''$  stellt Natrium dar.  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  stellt das bevorzugte Ausgangsmaterial zur Herstellung von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  dar, das für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt ist. Die bevorzugte aprotische Flüssigkeit ist Acetonitril. Die Reaktion zur Herstellung des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  wird bevorzugt fortgesetzt, bis das eine oder andere Ausgangsmaterial vollkommen aufgebraucht ist, und die Reaktion anhält. Die Stöchiometrie wird bevorzugt dergestalt eingestellt, dass nur Spurenmengen von einem der beiden Ausgangsmaterialien zurückbleiben, wenn die Reaktion abgeschlossen ist. Das Hydrid wird am bevorzugtesten geringgradig unter der stöchiometrischen Menge zugefügt.

**[0036]** Das Sulfonylamid und das Monometallsalz davon (VII) sind in den aprotischen Lösungsmitteln, die im Verfahren zur Herstellung des Dimetall-Sulfonylamidsalzes (III) eingesetzt werden, löslich, das Dimetall-Sulfonylamidsalz (III) selbst ist es aber nicht. Der Löslichkeitsunterschied wird hierin ausgenutzt, um das Reaktionsprodukt vom Reaktionsgemisch zu trennen und um eine Zusammensetzung zu erhalten, die mindestens 50 Mol-% Sulfonylamidsalze, bevorzugt mindestens 90 Mol-%, am bevorzugtesten mindestens 95 Mol-% umfasst, welche Salze durch die Formel  $(\text{R}^2\text{SO}_2\text{NM}_b)_{3-b}\text{M}'_c$  (III), wie hierin vorstehend definiert, dargestellt sind. Jedwedes im Stand der Technik zum Trennen der Feststoffe von Flüssigkeiten bekannte zweckmäßige Verfahren kann eingesetzt werden, einschließlich Filtration, Zentrifugation und Destillation.

**[0037]** Während es bevorzugt ist, die Synthese von (III) bis zum Abschluss laufen zu lassen, könnte dies abhängig von der gewählten aprotischen Lösung nicht immer praktisch sein. In unverdünntem Acetonitril wird in ca. 4 Stunden bei Raumtemperatur eine 100%ige Umwandlung erreicht. In unverdünntem THF ist jedoch zur 100%igen Umwandlung eine Reaktionsdauer von sechs Tagen erforderlich. Im letzteren Fall kann es erwünscht sein, das Reaktionsprodukt zu trennen, bevor die Reaktanten voll zur Reaktion gebracht werden. Das Trennungsverfahren, das auf dem hierin vorstehend beschriebenen bisher unbekannt gewesenen Löslichkeitsunterschied basiert, stellt ein praktisches Verfahren zur Isolation des Dimetall-Sulfonylamidsalzes (III) bei hoher Reinheit bereit, wenn die Umwandlung gering gewesen ist.

**[0038]** Es wurde gefunden, dass in der erfindungsgemäßen praktischen Ausführung das rückständige, von der Synthese des Dimetall-Sulfonylamidsalz (III) zurückgebliebene Hydrid sich nicht sehr nachteilig auf die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens auswirkt. Obwohl dies nicht kritisch ist, wird das  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  für das erfindungsgemäße Verfahren im Wesentlichen frei von Kontamination mit NaH bevorzugt. Dies wird durch Einsetzen von geringgradig weniger als der stöchiometrischen NaH-Menge bei ihrer Herstellung erreicht, wodurch sichergestellt wird, dass das NaH erschöpft ist, wenn die Reaktion eine vollständige Umwandlung erreicht. Jedweder Überschuss des löslichen Zwischenprodukts  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  wird leicht durch Wasch-/Filtrationszyklen, bevorzugt unter Verwendung von frischen Aliquoten des Lösungsmittels, getrennt.

**[0039]** Beim Herstellen des Dimetall-Sulfonylamidsalzes, (III), wurde gefunden, dass die Komponenten des Reaktionsgemischs in jedweder Reihenfolge kombiniert werden können, dass es aber bevorzugt ist, zuerst das Sulfonylamid oder ein Monometallsalz (II) davon zu mischen, mit der aprotischen Flüssigkeit eine Lösung zu bilden, gefolgt durch Zufügen des Hydrids, nachdem sich die Lösung gebildet hat. Wurde das Hydrid zuerst mit dem aprotischen Lösungsmittel gemischt, so hat dies zu einer schlechten Reaktion oder einer langsameren als erwarteten Umwandlung geführt.

**[0040]** Eine geeignete Temperatur zur Herstellung des Dimetall-Sulfonylamidsalzes (III) liegt zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt der ausgewählten aprotischen Flüssigkeit. Es wurde gefunden, dass es für die erfindungsgemäße praktische Ausführung zum Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens bei Raumtemperatur zufriedenstellend ist. Etwas höhere Temperaturen resultieren jedoch in einer schnelleren Reaktion. In der bevorzugtesten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird Acetonitril als das Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0 °C und 80 °C, bevorzugt zwischen Raumtemperatur und 80 °C, am bevorzugtesten zwischen Raumtemperatur und 60 °C eingesetzt.

**[0041]** Zur Herstellung des Dimetall-Sulfonylamidsalzes (III) geeignete aprotische Lösungsmittel sollten im Wesentlichen wasserfrei sein. Wasser veranlasst, dass die Reaktion in die falsche Richtung abläuft, zum Beispiel zur Bildung von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  und NaOH, und es stellt eine Route zur Herstellung eines Sulfonats anstelle eines Imids bereit. In einer bevorzugten Ausführungsform wurde es als zufriedenstellend befunden, Acetonitril mit einem Wassergehalt von weniger als oder gleich ca. 500 ppm einzusetzen, wobei ein Wassergehalt von weniger als oder gleich ca. 50 ppm bevorzugt ist. Acetonitril ist recht hygroskopisch, und es ist bei der Handhabung sorgfältig darauf zu achten, dass eine Wasserkontamination aus der Atmosphäre vermieden wird.

**[0042]** Das bevorzugte aprotische Lösungsmittel zur Herstellung des Dimetall-Sulfonylamidsalzes (III) umfasst Acetonitril. Es wurde festgestellt, dass Acetonitril im Vergleich zu anderen aprotischen Lösungsmitteln die Umwandlung um eine erhebliche Menge beschleunigt. In unverdünntem Acetonitril wird in ca. 4 Stunden eine im Wesentlichen quantitative Umwandlung erreicht. In Gegenwart von so wenig wie 5 % Acetonitril im THF, wie von Xue, op.cit., gelehrt, wird in ca. 25 h eine im Wesentlichen quantitative Umwandlung erreicht. Diese Ergebnisse stehen in starkem Gegensatz zu den sechs Tagen, die unter den von Xue gelehrtten Bedingungen erforderlich sind.

**[0043]** Es wurde festgestellt, dass die Auswahl des Lösungsmittels eine weitreichende Wirkung auf die Umwandlungsrate hat, obwohl die meisten aprotischen Lösungsmittel über einen ausreichenden Zeitraum hinweg zu einer hohen Umwandlung führen. Acetonitril ist stark bevorzugt. Andere aliphatische und aromatische Nitrile scheinen, während sie geeignet sind, nicht viel besser zu sein als das von Xue eingesetzte THF, sie können aber als Substitute für THF eingesetzt werden. Geeignete Nitrile schließen höhere Alkylnitrile, Dinitrile, wie zum Beispiel Adiponitril, Benzonitril und dergleichen ein. Andere geeignete Lösungsmittel schließen Ether, DMF, DMSO, DMAC und Amide ein. Kombinationen geeigneter Lösungsmittel sind auch geeignet.

**[0044]** Jedwede der hierin vorstehenden Verfahren, allein oder in Kombination, stellen eine hoch gereinigte Form des Sulfonylamidsalzes (III) in dramatischem Unterschied im Vergleich zur praktischen Ausführung von Xue dar. Die hoch gereinigte Form von  $(\text{R}^2\text{SO}_2\text{NM}_b)_{3-b}\text{M}'$ , (III), mit einer größeren Reinheit als 95 %, die ohne weiteres unter Verwendung der hierin beschriebenen Verfahren erreicht werden kann, ist dann zum Gebrauch im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung reiner Imide, (I) oder (II), bei hohen Ausbeuten geeignet, wobei die Reinheit davon direkt von der Reinheit von (III) abhängt. Jedwedes der hierin beschriebenen Herstellungsverfahren ist zur Bereitstellung von (III) in Reinheiten von größer als 95 % fähig.

**[0045]** Die Atmosphäre, der das Dimetall-Sulfonylamidsalz (III) ausgesetzt ist, sollte im Wesentlichen auch wasserfrei sein. Es wurde gefunden, dass Wasserdampfkonzentrationen von ca. 25 ppm höchst geeignet sind. Höhere Grade der Wasserdampfkonzentration können toleriert werden, es ist aber zur Kenntnis zu nehmen,



dass je höher die Wasserdampfkonzentration der Atmosphäre ist, um so größer ist die Kontamination während der sich anschließenden Reaktion. Als eine allgemeine Regel gilt, je weniger Wasser, um so besser, in welcher Form auch immer.

**[0046]** Der Begriff „inerte Atmosphäre“, wie hierin verwendet, verweist auf eine wasserfreie Atmosphäre, die eine Wasserdampfkonzentration von weniger als ca. 50 ppm aufweist. Es ist nicht beabsichtigt, eine nicht oxidative Atmosphäre zu implizieren. Folglich können die Reaktionen hierin in entfeuchteter Luft wie auch in trockenem Stickstoff oder anderen nicht chemisch aktiven Gasen durchgeführt werden. Trockener Stickstoff ist jedoch bevorzugt.

**[0047]** In einem bevorzugten Herstellungsverfahren des Dimetall-Sulfonylamidsalzes, (III), wird  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  bei einer Konzentration im Bereich von 5 – 10 Gew.-% in Acetonitril in einer inerten Atmosphäre, wie zum Beispiel Stickstoff, aufgelöst. Bei höheren Konzentrationen wird die Aufrechterhaltung eines guten Mischens schwieriger werden, wenn sich das  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNA}_2$ -Produkt zu bilden beginnt, wobei eine Dispersion herbeigeführt wird. Deshalb können bei höheren Konzentrationen als ca. 10 Gew.-% andere Formen des Rührens anstelle von einfachem Rühren, wie zum Beispiel Ultraschallrührung oder Mikrofluidisierung bevorzugt werden, wie sie zum Beispiel unter Verwendung eines MicroFluidizers™, der von Microfluidics, Inc., Newton, MA, erhältlich ist.

**[0048]** Während der Aufrechterhaltung der inerten Atmosphäre wird NaH unter Rühren zugefügt und das Rühren fortgesetzt, bis die Reaktion in ca. 4 Stunden abgeschlossen ist. Es wurde gefunden, dass die Wasserstoffgas-Entwicklungsrate, die mit jedwedem im Fach bekannten zweckmäßigen Verfahren bestimmt wurde, einen wirksamen Reaktionsindikator darstellt. Das Aufhören des Wasserstoff Gasflusses signalisiert den Abschluss der Reaktion.

**[0049]** Die zugefügte NaH-Menge hängt von den speziellen Anforderungen und Absichten bei der praktischen Ausführung hiervon ab. Das Zufügen eines geringen Überschusses, über die stöchiometrische NaH-Menge hinausgehend, gewährleistet die vollständige Umwandlung des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  oder  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  in  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNA}_2$ . Dies lässt jedoch das so hergestellte  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNA}_2$  noch kontaminiert mit unlöslichem NaH zurück, von dem es schwer zu trennen ist. Es wurde jedoch festgestellt, dass rückständiges NaH im erfindungsgemäßen Verfahren und für die Produkte davon größtenteils inert ist. Wenn das Ziel andererseits darin besteht, das möglichst reinste  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNA}_2$  zu erlangen, dann kann ein geringer Defizit von NaH unter der stöchiometrischen Menge eingesetzt werden, um zu gewährleisten, dass das NaH vollständig verbraucht wird. Das Einsetzen eines NaH-Defizits resultiert in einer weniger als vollständigen Umwandlung des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  oder  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  in  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNA}_2$ . Das lösliche rückständige Zwischenprodukt  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  lässt sich aus dem unlöslichen  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNA}_2$  leicht wegwaschen.

**[0050]** Das Dimetall-Sulfonylamidsalz (III) kann unter Vakuum bei erhöhter Temperatur getrocknet werden, der Verwender muss aber die Möglichkeit der spontanen und heftigen Zersetzung des Materials erkennen. Es wird nachdrücklich empfohlen, dieses Material niemals in vollkommen trockenem Zustand zu handhaben. Es wird nachdrücklich empfohlen, das Material jederzeit feucht zu halten. Es scheint, dass die kleinere Zusammensetzung  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNA}_2$  weniger stabil ist als die Zusammensetzungen von höherem Molekulargewicht wie  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NNA}_2$ . Eine geeignete Temperatur hängt von der spezifischen Zusammensetzung davon ab. Das bevorzugte  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNA}_2$  sollte bei einer Temperatur getrocknet werden, die bevorzugt nicht höher als 80 °C, am bevorzugtesten nicht höher als 65 °C ist. Es wurde beobachtet, dass bestimmte der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, einschließlich der bevorzugten  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNA}_2$ , einer bestimmten aggressiven Zersetzung unterliegen, wenn sie bis zur Zersetzungsschwelle erhitzt werden, es wurde aber auch bei einer Gelegenheit beobachtet, dass das bevorzugte  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNA}_2$  der spontanen Zersetzung bei Raumtemperatur unterliegt. Die Verbindung ist feuchtigkeitsempfindlich und sollte unter wasserfreien Bedingungen gehandhabt werden. Es wird angenommen, dass das Produkt etwas instabil ist und potenziell dem explosiven Abbau unterliegen kann.

## BEISPIELE

### BEISPIEL 1

**[0051]**  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  wurde von der Tokyo Chemical Industry, Portland, Oregon, (TCI), bezogen und in zwei Sublimationszyklen unter einem Vakuum (von ca. 0,1 Pa,  $10^{-3}$  Ton) getrocknet und gereinigt, wobei ein mit Wasser gekühlter (ca. 20 °C) Kühlfinger und ein Ölbad bei 80 °C eingesetzt wurden. Wasserfreies Acetonitril wurde von EM Science Gibbstown, NJ, bezogen, zur Gewährleistung von Trockene mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  aufgeschlämmt und destilliert und über Molekülsieben in einem Trockenkasten bis zur Gebrauchsfertigkeit gelagert. Natrium-

hydrid (95 %) wurde von Aldrich Chemical bezogen.

**[0052]** Im Inneren eines Trockenkastens, Modell HE-63-P (Vacuum Atmosphere Company, Hawthorne, CA) mit einer trockenen Stickstoffatmosphäre, wurde ein Rundkolben mit 30,003 g des sublimierten  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  und 750 ml des getrockneten Acetonitrils beschickt. 9,003 g des Natriumhydrids wurden über einen Zeitraum von 60 min langsam zugefügt, während das Reaktionsgemisch mit einem Magnetrührstab gerührt wurde. Die Temperatur des Reaktionsgemischs stieg während des Additionsverfahrens von 21,6 °C auf 50,5 °C an. Das Gemisch wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 4 – 5 Stunden hatte das Reaktionsmedium ein opakes, „cremiges“ Aussehen angenommen, und es wurde keine weitere Bläschenbildung, die für die Bildung von Wasserstoff indikativ ist, beobachtet.

**[0053]** Das zur Reaktion gebrachte Gemisch wurde durch ein Glasfilter (mittlere Porosität) im Inneren des Trockenkastens filtriert. Der weiße Feststoff wurde dreimal mit 100 ml des wasserfreien Acetonitrils gewaschen, vom Filter an einen Schlenk-Kolben überführt und dann noch im Trockenkasten, unter Vakuum (1 Pa,  $10^{-2}$  Torr) 5 h bei Raumtemperatur getrocknet. Ca. 10 % des Filtrats gingen beim Überführen vom Filter an den Schlenk-Kolben verloren. Der Schlenk-Kolben wurde fest verschlossen, aus dem Trockenkasten entfernt und 15 h bei Raumtemperatur der weiteren Evakuierung unter Ölpumpen-Vakuum (0,1 Pa,  $10^{-3}$  Torr) ausgesetzt. Der Schlenk-Kolben wurde dann in ein bei 50 °C eingestelltes Ölbad eingetaucht und für vier Stunden dort gehalten, zu welcher Zeit das Bad auf 65 °C erhitzt wurde und der Schlenk-Kolben darin für weitere 20 h gehalten wurde, während er noch der Evakuierung unter Ölpumpen-Vakuum (0,1 Pa,  $10^{-3}$  Torr) ausgesetzt wurde. Daran anschließend wurde  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  nur im Trockenkasten gehandhabt.

**[0054]** Es wurden 30,0 g Produkt isoliert. Das Produkt zersetzte sich bei 110 °C, während große Gasmengen generiert wurden.

**[0055]** Es wurde bei einer Gelegenheit beobachtet, dass das bevorzugte  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  der spontanen Zersetzung bei Raumtemperatur unterliegt, und es wird deshalb empfohlen, dieses Material nicht zu trocknen, sondern es anstelle dessen die ganze Zeit über in Suspension zu halten.

## BEISPIEL 2

**[0056]** Ein Kolben wurde im Inneren des Trockenkastens von Beispiel 1 mit 5,142 g  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$ , das aus  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$  und  $\text{NH}_3$  gemäß dem Verfahren von Meußdörffer et al., op.cit. hergestellt wurde, und 100 ml wasserfreiem Acetonitril, das wie in Beispiel 1 hergestellt wurde, beschickt. 0,784 g NaH (Aldrich) wurden langsam über einen Zeitraum von 5 min zugefügt. Das Gemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur ohne Beobachtung gerührt. Unlösliches  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NNa}_2$  hatte sich auf dem Boden des Kolbens niedergeschlagen. Das Reaktionsgemisch wurde durch ein Glasfilter (feine Porosität) filtriert, und der weiße Rückstand wurde dreimal mit 50 ml wasserfreiem Acetonitril gewaschen. Der Rückstand wurde vom Filter gesammelt und in einen Schlenk-Kolben gegeben. Daran anschließend wurde das Material aus dem Trockenkasten genommen und 24 h bei einer Ölbadtemperatur von 65 °C unter Ölpumpen-Vakuum (0,1 Pa,  $10^{-3}$  Torr) getrocknet.  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NNa}_2$  wurde nur im Trockenkasten gehandhabt. Es wurden 4,37 g Produkt isoliert.

**[0057]** Bei einer Gelegenheit wurde beobachtet, dass das bevorzugte  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  einer spontanen Zersetzung bei Raumtemperatur unterliegt, und es wird deshalb empfohlen, dieses Material nicht zu trocknen, sondern es anstelle dessen jederzeit als eine Suspension zu halten.

## BEISPIEL 3

**[0058]** Unter Einsatz der Reagenzien und der Ausrüstung von Beispiel 1 wurden in einem Trockenkasten 3,123 g sublimiertes  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  in 100 ml des wasserfreien Acetonitrils in einem Rundkolben aufgelöst. 1,127 g Natriumhydrid wurden zur Bildung eines ersten Reaktionsgemischs langsam zugefügt. Das Zufügen von NaH fand über einen Zeitraum von 10 min statt, während das erste Reaktionsgemisch mit einem Magnetrührstab bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach 3 h konnte anhand der  $^{19}\text{F}$ -NMR in der Lösung kein Fluor nachgewiesen werden, was auf eine vollständige Umwandlung von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  in  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  hindeutete, wodurch ein Gemisch aus  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  und Acetonitril mit etwas rückständigem NaH gebildet wurde.

**[0059]**  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  (PSEPVE), hergestellt gemäß dem Verfahren von Connolly et al., US-Patent Nr. 3282875, wurde mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  aufgeschlämmt und destilliert. 10,002 g des so behandelten PSEPVE wurden dem Gemisch aus  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  zugefügt und Acetonitril wie hierin vorstehend zur Bildung eines zweiten Reaktionsgemischs hergestellt. Das zweite Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt.

Nach 10 min wurde das Gemisch klar, was für eine vollständige Reaktion des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  indikativ ist, und dann leicht wolkig, was für die Präzipitation des NaF-Nebenproduktes indikativ ist. Nach 30 Minuten konnte anhand der Fluor-NMR eine erhebliche Konzentration der imidisierten Form von PSEPVE bestätigt werden. Das reagierte Gemisch wurde zentrifugiert und dann durch ein Glasfilter (mittlere Porosität) filtriert. Der Rückstand wurde mit 100 ml wasserfreiem Acetonitril gewaschen. Alle flüchtigen Substanzen wurden unter Vakuum von 0,1 Pa,  $10^{-3}$  Torr bei Raumtemperatur entfernt, und der leicht beige Rückstand wurde 16 h bei 0,1 Pa, ( $10^{-3}$  Torr) auf 110 °C erhitzt. Die Ausbeute betrug 9,494 g.

**[0060]** Die  $^{19}\text{F}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bestätigte die Struktur



$^{19}\text{F}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$ /Freon-11

$(\text{CF}_2^{\text{A,A'}}=\text{CF}^{\text{B}}\text{OCF}_2^{\text{C}}\text{CF}^{\text{D}}(\text{CF}_3^{\text{E}})\text{OCF}_2^{\text{F}}\text{CF}_2^{\text{G}}\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3^{\text{H}})$ : -112,6, -120,9 ppm (A, 1F, A', 1F), -135,7 ppm (B, 1F), -78,0 ppm ( $\text{CF}_2$ , C, 2F), -144,2 ppm (CF, D, 1F), -79,1 ppm ( $\text{CF}_3$ , E, 3F), -83,7 ppm ( $\text{CF}_2$ , F, 2F), -116,0 ppm ( $\text{CF}_2$ , G, 2F), -78,9 ppm ( $\text{CF}_3$ , H, 3F).

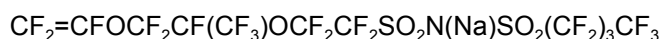
MS: Negativer Elektronenspray; 574,14, M-Na.

#### BEISPIEL 4

**[0061]** Im Inneren des Trockenkastens von Beispiel 1 wurde ein Rundkolben mit 5,027 g des aus  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$  und  $\text{NH}_3$  gemäß dem Verfahren von Meußendörffer et al., op.cit., hergestellten  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$  und wie in Beispiel 1 hergestelltem 100 ml wasserfreiem Acetonitril beschickt. 0,890 g Natriumhydrid (Aldrich) wurden zur Bildung eines ersten Reaktionsgemisches langsam zugefügt. Das Zufügen von NaH fand über einen Zeitraum von 10 min statt, während das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührstab gerührt wurde. Nach 22-stündigem Rühren konnte anhand der  $^{19}\text{F}$ -NMR in der Lösung kein Fluor nachgewiesen werden, was indikativ für eine vollständige Umwandlung ist, wobei ein Gemisch aus  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NNa}_2$  in Acetonitril, kontaminiert durch etwas rückständiges NaH, gebildet wurde.

**[0062]** 7,797 g des PSEPVE in Beispiel 3 wurden dem Gemisch aus  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NNa}_2$  und dem hierin vorstehend hergestellten Acetonitril zur Bildung eines zweiten Reaktionsgemisches zugefügt. Das zweite Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach 10 min wurde das Gemisch klar, was indikativ für eine vollständige Reaktion des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  ist und dann leicht wolkig, was indikativ für die Präzipitation des NaF-Nebenproduktes ist. Die NMR des nach 30 min entnommenen Reaktionsgemisches bestätigte die erhebliche Anwesenheit der imidisierten Form von PSEPVE. Das Reaktionsgemisch wurde zentrifugiert und dann durch ein Glasfilter (mittlere Porosität) filtriert. Der Rückstand wurde mit 100 ml wasserfreiem Acetonitril gewaschen. Alle flüchtigen Substanzen wurden unter Vakuum entfernt, und der leicht beige Rückstand 16 h bei 0,1 Pa, ( $10^{-3}$  Torr) auf 110 °C erhitzt. Die Ausbeute betrug 8,358 g.

**[0063]** Die  $^{19}\text{F}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CD}$  bestätigte die Struktur.



$^{19}\text{F}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$ /Freon-11

$(\text{CF}_2^{\text{A,A'}}=\text{CF}^{\text{B}}\text{OCF}_2^{\text{C}}\text{CF}^{\text{D}}(\text{CF}_3^{\text{E}})\text{OCF}_2^{\text{F}}\text{CF}_2^{\text{G}}\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_2^{\text{H}}\text{CF}_2^{\text{I}}\text{CF}_2^{\text{J}}\text{CF}_3^{\text{K}})$ : -112,6, -120,7 ppm (A, 1F, A', 1F), -135,6 ppm (B, 1F), -78,0 ppm ( $\text{CF}_2$ , C, 2F), -144,1 ppm (CF, D, 1F), -79,1 ppm ( $\text{CF}_3$ , E, 3F), -83,7 ppm ( $\text{CF}_2$ , F, 2F), -115,9 ppm ( $\text{CF}_2$ , G, 2F), -112,6 ppm ( $\text{CF}_2$ , H, 2F), -120,6 ppm ( $\text{CF}_2$ , I, 2F), -125,8 ppm ( $\text{CF}_2$ , J, 2F), -79,1 ppm ( $\text{CF}_3$ , K, 3F).

MS: Negativer Elektronenspray, 723, 98, M-Na.

#### BEISPIEL 5

**[0064]** Benzonitril (Aldrich) wurde durch Mischen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und dann destilliert. Unter Einsatz der Reagenzien und Ausrüstung von Beispiel 1 wurden im Inneren des Trockenkastens 3,008 g des sublimierten  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  in 90 ml des getrockneten Benzonitrils in einem Rundkolben aufgelöst. Zur Bildung eines ersten Reaktionsgemisches wurden 1,018 g des Natriumhydrids langsam zugefügt, während das Reaktionsgemisch mit einem Magnetrührstab bei Raumtemperatur gerührt wurde. Das Reaktionsgemisch änderte nach 10 min sein Aussehen. Es wurde ein weißes Präzipitat gebildet, was eine Verdickung der Aufschlammung herbeiführte. Kurz danach schlug die Farbe des Reaktionsgemisches nach gelb um. Nach 60 min wurde das Reaktionsgemisch rot. Nach 6 h konnte Fluor noch anhand der  $^{19}\text{F}$ -NMR in der Lösung nachgewiesen werden. Nach ins-

gesamt 24 h bei Raumtemperatur wurden 8,511 g PSEPVE von Beispiel 3 zugefügt, wodurch ein zweites Reaktionsgemisch gebildet wurde. Das zweite Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe schlug von rot nach gelb um. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bestätigte nach 2 h die Bildung der Struktur



#### BEISPIEL 6

**[0065]** In diesem Beispiel wurde ein Apparat zur Bestimmung des durch die Reaktion als eine Funktion der Zeit gebildeten Wasserstoffgasvolumens eingesetzt. Der Apparat ist in [Fig. 1](#) veranschaulicht. Ein Hals eines Dreihals-Rundkolbens, **1**, der einen Magnetrührstab, **2**, hielt, war mit einer Vorrichtung, SRAD, **3**, zum Zufügen eines festen Reaktanten mit einem Winkel von  $75^\circ\text{C}$  ausgerüstet, die zum Einspeisen eines Feststoffes in den Kolben eingesetzt wurde. Ein zweiter Hals war mit einer Thermopaarsonde, **4**, ausgerüstet, und ein dritter Hals war mit einem Sperrhahn, **5**, versehen. Der Sperrhahn, **5**, wurde über ein 4 cm langes Tygon®-Schlauchstück, **6**, an ein Aldrich Safe-purge™-Ventil, **7**, das Mineralöl enthielt, angeschlossen. Das Safe-purge-Ventil, **7**, wurde über einen Gummischlauch, **8**, an einen 250 ml fassenden, mit Wasser gefüllten Messzylinder, **9**, angeschlossen, der auf dem Kopf stehend in einen 600 ml mit Wasser gefüllten Becher, **10**, gestellt wurde. Im Betrieb wurden die flüssigen Reaktanten durch jedweden der Hälse in den Kolben gespeist, die SRAD (Solid Reactant Addition Device), **3**, wurde mit der gewünschten Menge des festen Reaktanten beschickt und wieder an dem Kolben, **1**, in der nach unten zeigenden Position, wie in der Figur gezeigt, befestigt. Der Becher, **10**, wurde bis zu ca. 50 % seiner Kapazität mit Wasser gefüllt, während der Messzylinder, **9**, vollständig mit Wasser gefüllt wurde. Der Sperrhahn **5**, wurde geöffnet und der Adapter, **3**, wurde invertiert, wodurch die Abgabe des festen Reaktanten an die Reaktanten im Kolben und dadurch die Initiierung der Reaktion erfolgte. Als sich aus der Reaktion Wasserstoff bildete, verdrängte er das Wasser aus dem Messzylinder, wobei ein volumetrisches Mittel zur Bestimmung der Rate und der Gesamtmenge der Wasserstoffbildung bereitgestellt wurde.

**[0066]** Durch Einsatz der Verfahren und des Materials von Beispiel 1 wurden im Inneren des Trockenkastens 0,546 g des sublimierten  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  in 100 ml des wasserfreien Acetonitrils im Dreihals-Rundkolben von [Fig. 1](#) aufgelöst. 0,213 g des Natriumhydrids wurden sorgfältig in die SRAD gegeben. Der Kolben wurde sorgfältig aus dem Trockenkasten genommen und an den Rest des Apparates von [Fig. 1](#) angeschlossen. Nachdem alle Anschlüsse etabliert worden waren, wurde der Sperrhahn des Reaktionskolbens geöffnet. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt und die SRAD wurde invertiert, wodurch die Einspeisung des NaH in die Lösung im Kolben erfolgte. Es konnte sofort eine Reaktion beobachtet werden. Über einen Zeitraum von 5 min wurden 80 ml Gas gesammelt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches nahm von  $23^\circ\text{C}$  auf  $26^\circ\text{C}$  zu. Über die nächsten 120 min verlangsamte sich die Gasbildung, und 74 ml des Gases wurden im Messzylinder gesammelt. Während dieses Zeitraums veränderte sich das Aussehen des Reaktionsgemisches. Der feine Rückstand im Reaktionsgemisch veränderte sich in ein dickeres Präzipitat, das sich leicht auf dem Boden des Kolbens absetzte, wenn mit dem Rühren aufgehört wurde. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, während dieses Zeitraums wurden 10 ml zusätzliches Gas gesammelt. Der Kolben wurde in einen Trockenkasten gebracht, und eine Probe der Lösung wurde der NMR unterzogen. Es wurde kein Fluor nachgewiesen, was auf eine vollständige Umwandlung von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  in unlösliches  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  hindeutete.

#### BEISPIEL 7

**[0067]** Ein Überschuss von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  und NaOH wurden in Wasser zur Herstellung von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNaH}$  zur Reaktion gebracht. Wasser und überschüssiges  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  wurden unter Vakuum ( $0,1\text{ Pa}$ ,  $10^{-3}\text{ Torr}$ ) bei  $70^\circ\text{C}$  entfernt; der Rückstand wurde 16 h bei  $0,1\text{ Pa}$  ( $10^{-3}\text{ Torr}$ ) bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Nach den Verfahren von Beispiel 1, wurde im Inneren des Trockenkastens ein 250 ml fassender Zweihals-Rundkolben mit einem Magnetrührstab mit 1,034 g des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNaH}$  beschickt. Das Material wurde in 100 ml wasserfreiem Acetonitril von Beispiel 1 aufgelöst. Die Verfahren von Beispiel 10 wurden befolgt, aber der Dreihals-Kolben wurde durch den Zweihals-Kolben ersetzt, und das Thermopaar wurde weggelassen. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt, und die SRAD wurde invertiert, wodurch das NaH in die Lösung im Kolben gespeist wurde. Es konnte keine sofortige Reaktion beobachtet werden. Über die ersten 150 min konnten nur insgesamt 10 ml eines sich bildenden Gases gesammelt werden. Nach 150 min begann die Gasbildung. Über die nächsten 105 min wurden im Messzylinder zusätzliche 135 ml Gas gesammelt. Während dieser Zeit änderte sich das Aussehen des Reaktionsgemisches. Der feine Rückstand im Reaktionsgemisch veränderte sich in eine dickere Präzipitation, die sich leicht am Boden des Kolbens absetzte, wenn mit dem Rühren aufgehört wurde. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit wurden 10 ml zusätzliches Gas gesammelt. Der Kolben wurde in den Trockenkasten gegeben, und eine Probe der Lösung

wurde der NMR unterzogen. Es konnte kein Fluor nachgewiesen werden, was auf die vollständige Umwandlung von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  in unlösliches  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  hindeutete.

## BEISPIEL 8

**[0068]** Nach dem Verfahren von Beispiel 10 wurde im Inneren des Trockenkastens ein 250 ml fassender Dreihals-Rundkolben mit 75 ml wie in Beispiel 1 hergestelltem wasserfreiem Acetonitril beschickt. 0,189 g NaH wurden in die SRAD gegeben. 0,879 g des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  von Beispiel 10 wurden in 25 ml des wie in Beispiel 1 hergestellten Acetonitrils aufgelöst und in einen Zugabetrichter gegeben, der für das Thermopaar von Beispiel 10 substituiert wurde. Nachdem die erforderlichen Anschlüsse vorgenommen wurden, wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt, und die NaH wurde dem Lösungsmittel sofort zugefügt. Über einen Zeitraum von 3 h wurden 6 ml Gas gesammelt. Die  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$ -Lösung wurde zugefügt, und das Reaktionsgemisch wurde weiter bei Raumtemperatur gerührt. 1 h 45 min nach dem Zufügen des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  wurden zusätzliche 4 ml Gas gesammelt. Das Reaktionsgemisch schlug nach leicht gelb um. 4 h nach dem Zufügen des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  schien die Reaktion zu beginnen. 6 h und 40 min nach dem Zufügen der Mononatrium-Lösung wurden seit der Zugabe insgesamt 80 ml Gas gesammelt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 14 h und 30 min gerührt. Es wurden insgesamt 116 ml Gas gesammelt. Die erwartete Menge beträgt 103 ml. Der Kolben wurde in den Trockenkasten gebracht, und aus der Lösung wurde eine NMR-Probe entnommen. Bei  $-80,6$  ppm konnte nur eine Spur eines Fluorsignals nachgewiesen werden, was auf die Umwandlung von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  in unlösliches  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  hindeutete.

**[0069]** 2,120 g PSEPVE wurden der nun stark gelben Lösung zugefügt, die einen gelblichen Feststoff enthielt. Das Reaktionsgemisch schlug nach orange um, und nach 15-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch klar. Es bildete sich ein feines Präzipitat. Nach 1 h wurde eine NMR-Probe gesammelt, welche die Bildung des Produktes  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$  und überschüssiges PSEPVE aufwies.

## VERGLEICHBSBEISPIEL 1

**[0070]** Im Inneren des Trockenkastens von Beispiel 1 wurde ein Kolben mit 0,93 g  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  von Beispiel 11, 0,135 g NaH (Aldrich) und 20 ml wasserfreiem THF (Aldrich, abdestilliertes Na-Metall) beschickt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt und wurde dann durch ein Glasfilter (feine Porosität) filtriert. Das Filtrat wurde in einem Kolben gesammelt und aus dem Trockenkasten genommen. Alle Lösungsmittel wurden unter Vakuum (0,1 Pa,  $10^{-3}$  Torr) entfernt, und der Rückstand wurde 24 h bei 0,1 Pa ( $10^{-3}$  Torr) auf  $65^\circ\text{C}$  erhitzt. 0,862 g (5,04 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  wurden rückgewonnen, was 92,6 % des Ausgangsmaterials entspricht. Das getrocknete Material wurde in den Trockenkasten gebracht und 50 ml wasserfreies Acetonitril wurden zugefügt, weil vermutet wird, dass  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  in THF geringgradig löslich ist. Der größte Teil des Materials wurde im Acetonitril aufgelöst, und es konnte nur eine geringe Spur eines Feststoffes in der Lösung beobachtet werden. Es wurde nicht versucht, diesen Rückstand zu trennen. Es sollte mit Sicherheit angenommen werden, dass weniger als 10 % des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  nach 4 h in THF bei Raumtemperatur in  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  umgewandelt wurden.

## BEISPIEL 9

**[0071]** Nach den Verfahren von Beispiel 11 wurde der Rundkolben im Inneren des Trockenkastens mit 0,866 g des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  von Beispiel 11 beschickt. Das Material wurde in 100 ml wasserfreiem THF (Aldrich; destilliert aus Na-Metall, gelagert über Molekülsieben im Inneren des Trockenkastens) aufgelöst. 0,171 g NaH wurden in die SRAD gegeben. Nachdem die erforderlichen Anschlüsse gemäß Beispiel 10 vorgenommen wurden, wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt, und das NaH wurde der Lösung zugefügt. Es konnte keine offensichtliche Reaktion beobachtet werden. Unter normalisierten Bedingungen würden insgesamt 113,3 ml gesammelter Wasserstoff eine vollständige Umwandlung darstellen. Das als eine Funktion der Zeit gesammelte Gas ist in Tabelle 1 ersichtlich.

TABELLE 1		
Abgelaufene Zeit (nach Zufügen von NaH)	Gesammeltes Gas (ml)	Geschätzte Umwandlung (%)
0 h 45 min	4	3,5
2 h 30 min	10	8,8
5 h 45 min	10	8,8
21 h 45 min	18	15,9
26 h 15 min	25	22,1
32 h 45 min	28	24,7
47 h	38	33,6
49 h 15 min	43	38,0
53 h 30 min	47	41,6
84 h 45 min	53	46,9
86 h 45 min	55	48,6
97 h 15 min	65	57,5
118 h	78	69,0
122 h 15 min	85	75,2
139 h 45 min	110	97,3
142 h	114	100,5

**[0072]** Die Reaktion wurde nach sechs Tagen bei Raumtemperatur abgeschlossen. Der Reaktionskolben wurde in den Trockenkasten gebracht.

**[0073]** 2,511 g PSEPVE wurden dem farblosen Reaktionsgemisch, das einen weißen Feststoff enthielt, zugefügt. Nach 10-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch klar. Es bildete sich eine feine Präzipitation. Nach 1 h wurde eine NMR-Probe entnommen, welche die Bildung des Produktes  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$  und eines Überschusses PSEPVE zeigte.

#### BEISPIEL 10

**[0074]** Unter Befolgung des Verfahrens von Beispiel 11, wurde im Inneren des Trockenkastens der Rundkolben mit 0,633 g des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  von Beispiel 11 beschickt. Das Material wurde in 100 ml wasserfreiem Acetonitril, das wie in Beispiel 1 hergestellt wurde, aufgelöst. 0,103 g NaH wurden in die SRAD gegeben. Nachdem die erforderlichen Anschlüsse vorgenommen wurden, wurde das Reaktionsgemisch gerührt und durch Eintauchen in ein auf 50 °C eingestelltes Ölbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h erhitzt, und der Druck durfte sich im Inneren des Kolbens ausgleichen. Für eine Zeitdauer von 30 min wurde kein Druck durch den Druckmischer abgelassen. Nach 2-stündigem Erhitzen wurde das NaH der Lösung zugefügt. Während einer Zeitdauer von 20 min konnte keine offensichtliche Reaktion beobachtet werden. Nach 20 min. wurde Gas aus dem Reaktionsgemisch abgegeben. Es wurde berechnet, dass die Bildung von ca. 83 ml Gas einer vollständigen Umwandlung entsprach.

TABELLE 2	
Abgelaufene Zeit (nach Zufügen von NaH)	Gesammeltes Gas (ml)
0 h 20 min	0
0 h 25 min	25
0 h 30 min	71
0 h 35 min	85
1 h 0 min	91

**[0075]** Nach einer Stunde trat keine weitere Gasbildung mehr auf. Die Aufzeichnung der Gassammlung ist in Tabelle 2 ersichtlich. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde bei 50 °C Ölbadtemperatur mit keiner weiteren Gasakkumulation gerührt. Der Reaktionskolben wurde ins Innere des Trockenkastens gebracht, und es wurde eine NMR-Probe aus der klaren Lösung über dem weißen Rückstand entnommen. Im Rauschen des

NMR-Spektrums konnte nur eine Spur eines Fluorsignals bei  $-80,6$  ppm nachgewiesen werden, was auf die Umwandlung von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  in unlösliches  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  hindeutete.

**[0076]** 1,740 g PSEPVE wurden dem farblosen Reaktionsgemisch, das einen weißen Feststoff enthielt, zugefügt. Das Reaktionsgemisch schlug nach gelb um, und nach 10-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch klar. Es bildete sich eine feine Präzipitation. Nach 1 h wurde eine NMR-Probe gesammelt, in welcher die Bildung des Produktes  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$  und der PSEPVE-Überschuss ersichtlich ist.

#### BEISPIEL 11

**[0077]** Unter Befolgung des Verfahrens von Beispiel 10 wurde der Rundkolben mit 1,195 g des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  beschickt, das in einem Gemisch aus 95 ml THF und 5 ml wasserfreiem Acetonitril aufgelöst wurde. 0,195 g des NaH wurden in die SRAD gegeben. Nach Anschluss der restlichen Teile des Apparates von Beispiel 10 wurde das NaH den Reaktanten im Kolben zugefügt. Es konnte keine sofortige Reaktion beobachtet werden. Über die erste 1 h, bildeten sich insgesamt nur 4 ml Gas. Über die nächsten 5 h bildeten sich nur insgesamt 7 ml von den erwarteten 157 ml. Wasserstoffgas wurde gesammelt. Das Reaktionsgemisch wurde ohne weitere Beobachtung insgesamt 25 h bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Periode wurden 160 ml Gas gesammelt.

**[0078]** 4,500 g PSEPVE wurden dem farblosen Reaktionsgemisch, das einen weißen Feststoff enthielt, zugefügt. Das Reaktionsgemisch änderte seine Farbe nicht, und nach 10-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch klar. Es bildete sich eine feine Präzipitation. Nach 1 h wurde eine NMR-Probe gesammelt, welche die Bildung des Produktes  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$  und eines Überschusses PSEPVE zeigte.

#### BEISPIEL 12

**[0079]** Unter Einsatz der Reagenzien und der Ausrüstung von Beispiel 1 wurden im Inneren des Trockenkastens 3,033 g des sublimierten  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  in einen Rundkolben gegeben und in 50 ml des wasserfreien Acetonitrils aufgelöst. 1,511 g  $\text{CaH}_2$  (Aldrich; 90 – 95 %) wurden zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h bei Raumtemperatur mit einem Magnetührstab gerührt. Im Reaktionsgemisch konnte nach diesem Zeitraum mittels der NMR kein Fluor nachgewiesen werden, was auf die komplette Umwandlung von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  in  $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Nca})_2$  hindeutete.

**[0080]** 9,461 g destilliertes PSEPVE wurden zugefügt, und das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 h bei Raumtemperatur konnte keine Umwandlung des Produktes beobachtet werden.

**[0081]** Das Reaktionsgemisch wurde 7 Tage auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Inneren des Trockenkastens durch ein Glasfilter (mittlere Porosität) filtriert, und der Kolben mit der gesammelten Lösung wurde aus dem Trockenkasten genommen. Alle flüchtigen Substanzen wurden unter Vakuum ( $0,1\text{ Pa}$ ,  $10^{-3}$  Torr) entfernt, und der beige Rückstand wurde 16 h auf  $100^\circ\text{C}$  bei  $0,1\text{ Pa}$ , ( $10^{-3}$  Torr) erhitzt.

**[0082]** Die  $^{19}\text{F}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bestätigte die Struktur  $(\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3)_2\text{Ca}$ .

**[0083]** Die Ausbeute betrug 1,729 g.

$^{19}\text{F}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$

$(\text{CF}_2^{\text{A,A'}}=\text{CF}^{\text{B}}\text{OCF}_2^{\text{C}}\text{CF}^{\text{D}}(\text{CF}_3^{\text{E}})\text{OCF}_2^{\text{F}}\text{CF}_2^{\text{G}}\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3^{\text{H}})_2\text{Ca}$ :  $-114,3$ ,  $-122,7$  ppm (A, 1F, A', 1F),  $-137,3$  ppm (B, 1F),  $-79,5$  ppm ( $\text{CF}_2$ , C, 2F),  $-145,9$  ppm (CF, D, 1F),  $-80,9$  ppm ( $\text{CF}_3$ , E, 3F),  $-85,5$  ppm ( $\text{CF}_2$ , F, 2F),  $-117,6$  ppm ( $\text{CF}_2$ , G, 2F),  $-80,6$  ppm ( $\text{CF}_3$ , H, 3F).

MS: Negativer Elektronenspray; 573,98, (M-Ca)/2.

#### BEISPIEL 13

**[0084]** Im Inneren des Trockenkastens wurde ein Rundkolben mit 3,051 g des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ , das auf die Weise von Beispiel 1 hergestellt wurde, und 100 ml wasserfreiem Acetonitril, das wie in Beispiel 1 hergestellt wurde, beschickt. 1,068 g des NaH (Aldrich) wurden über einen Zeitraum von 5 min langsam zugefügt. Das Gemisch wurde 26 h bei Raumtemperatur im Inneren des Trockenkastens gerührt und periodisch durch Fluor-NMR überprüft, bis kein Fluor mehr nachgewiesen werden konnte. 3,27 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{F}$ , das wie von Aldrich geliefert verwendet wurde, wurden dem Kolben zugefügt. Das auf diese Weise gebildete Reaktionsgemisch wurde 144

h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zentrifugiert, und alle flüchtigen Substanzen wurden aus der Reaktionslösung entfernt. Der Rückstand wurde 24 h bei 110 °C bei 0,1 Pa,  $10^{-3}$  Torr getrocknet. Der Rückstand wurde in 100 ml wasserfreiem Acetonitril wieder aufgelöst und durch ein Papierfilter filtriert. Alle flüchtigen Substanzen wurden aus der Lösung entfernt. Der Rückstand wurde 16 h bei 110 °C bei 0,1 Pa ( $10^{-3}$  Torr) getrocknet. Die NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und Massenspektrometrie bestätigte die Struktur  $\text{PhSO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$ .

**[0085]** Die Ausbeute betrug 4,284 g.

$^{19}\text{F}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$ : -79,9 ppm ( $\text{CF}_3$ , 3F).  $^1\text{H}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$ : 7,90 ppm (2H), 7,54 ppm (3H).

MS: Negativer Elektronenspray; 288,09, M-Na.

#### BEISPIEL 14

**[0086]** Wie in Beispiel 1 wurde ein Rundkolben mit 3,082 g des  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ , das wie in Beispiel 1 hergestellt wurde, und 100 ml wasserfreiem Acetonitril, das wie in Beispiel 1 hergestellt wurde, beschickt. 1,134 g des NaH (Aldrich) wurden über eine Zeitdauer von 5 min langsam zugefügt. Das Gemisch wurde 16 h bei Raumtemperatur im Inneren des Trockenkastens gerührt. Es wurde anhand der NMR kein Fluor nachgewiesen. 2,025 g  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$  (Aldrich, wie geliefert) wurden zugefügt. Das auf diese Weise gebildete Reaktionsgemisch wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zentrifugiert, und alle flüchtigen Substanzen wurden entfernt. Der Rückstand wurde 24 h bei 0,1 Pa,  $10^{-3}$  Torr, bei 110 °C getrocknet. Der Rückstand wurde erneut in 100 ml wasserfreiem Acetonitril aufgelöst und durch ein Papierfilter filtriert. Alle flüchtigen Stoffe wurden aus der Lösung entfernt. Der Rückstand wurde 16 h bei 110 °C bei 0,1 Pa,  $10^{-3}$  Torr getrocknet. Die Ausbeute betrug 4,20 g.

**[0087]** Die NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und die Massenspektrographie bestätigten die Struktur

$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$ .  $^{19}\text{F}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$ : -79,7 ppm ( $\text{CF}_3$ , 3F).  $^1\text{H}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$ : 2,966 ppm (3H).

MS: Negativer Elektronenspray; 226,06, M-Na.

#### BEISPIEL 15

**[0088]** Ein 400 ml fassender Hastelloy-Autoklav, der auf  $< -20$  °C vorgekühlt wurde, wurde mit PSEPVE (150 g) und 15 ml 0,17 M Hexafluorpropylenoxiddimerperoxid beschickt. Der Behälter wurde geschlossen, evakuiert, dann weiter mit Vinylidenfluorid (64 g) und  $\text{CO}_2$  (150 g) beschickt und 18 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Der überschüssige Druck wurde abgelassen und der viskose Rückstand wurde anhand der  $^{19}\text{F}$ -NMR (Aceton  $d_6$ ) analysiert, was deutlich auf ein rückständiges Monomer hindeutete. Die geschätzte Umwandlung von PSEPVE betrug ca. 60 %. Die gesamte Probe wurde mehrere Stunden bei 100 °C (0,5 mm) entflüchtigt. Die Probe stellte einen ziemlich zähen Gummi dar, der durch Applikation von Kraft deformierbar war. Er floss bei Raumtemperatur nicht signifikant unter seinem eigenen Gewicht.

**[0089]**  $^{19}\text{F}$ -NMR (Aceton  $d_6$ ): +45,5 (s,  $a=0,91$ ), -77,5 bis 79,8 (m,  $a=7,00$ ), -91 bis -95,5 (m,  $a=4,038$ ), -108 bis -115,9 (m,  $a=4,680$ ), -121,8, -122,3 und -122,8 (Serie verbreiteter m,  $a=1,651$ ), -124 bis -127 (verbreiterte m,  $a=0,766$ ), -129,5 (s,  $a=0,0244$ ), dem internen  $\text{CF}_2$  von  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)$ -Fragment (Endgruppe) zugeordnet, -144 (verbreitetes m, CF von PSEPVE-Seitenketten). Die Integration war konsistent mit 24,5 Mol-% PSEPVE. Die Integration der Endgruppen aus Dimer-Peroxid-Fragmenten, vorausgesetzt, dass alle Enden von diesem Typ sind, ergibt ein  $M_n$  für das Copolymer von schätzungsweise 106 000. Die  $^1\text{H}$ -NMR zeigte nur ein breites Signal 3,5–2,7.

**[0090]** 4,47 g des so hergestellten Copolymers wurden 24 h bei 100 °C bei 0,1 Pa ( $10^{-3}$  Torr) getrocknet. 100 ml des wasserfreien THF wurden dem Polymer zugefügt, und das Reaktionsgemisch wurde 16 h zum Auflösen des Polymers auf Rückfluss erhitzt. 1,344 g des in Beispiel 1 hergestellten  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  wurden über eine Zeitdauer von 2 h bei Raumtemperatur zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde nach 3 h wolkig. Zusätzliche 0,418 g  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  wurden über die nächsten 6 Tage zugefügt. Nachdem das gesamte  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  zugefügt wurde, wurde das so gebildete Reaktionsgemisch auf 50 °C erhitzt. Nach 3 Tagen bei 50 °C deutete die  $^{19}\text{F}$ -NMR darauf hin, dass die Reaktion abgeschlossen war.

**[0091]** Das Reaktionsgemisch wurde aus dem Trockenkasten genommen und zentrifugiert. Eine hellbraune Lösung konnte von einem dunkelbraunen Rückstand getrennt werden. Die Analyse des Rückstandes zeigte, dass es sich hauptsächlich um NaF und das überschüssige  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$ -Ausgangsmaterial handelte. Alle flüchtigen Substanzen wurden aus den kombinierten Lösungen entfernt und der beige Rückstand wurde 16 h auf 110 °C bei 0,1 Pa ( $10^{-3}$  Torr) erhitzt. Die Ausbeute beträgt 3,8 g.



**[0092]** Die  $^{19}\text{F}$ -NMR in  $d_8$ -THF bestätigte die vollständige Umwandlung der Sulfonylfluoridgruppen des Polymers in Imid.  $^{19}\text{F}$ -NMR: Rückstand in  $d_8$ -THF; -79 bis -85 ppm ( $\text{CF}_2\text{SO}_2$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF})$ ,  $2 \times \text{CF}_2\text{O}$ , 10F), -90 bis -135 ppm ( $\text{CF}_2\text{SO}_2$ ,  $\text{VF}_2$ -Fluor), -146,0 ppm ( $\text{CF}(\text{CF}_3)$ , 1F); die Integration ergibt 28 Mol-% PSEPVE-Imid im Polymer.  $^1\text{H}$ -NMR: Rückstand in  $d_8$ -THF: 2 bis 3,8 ppm  $\text{VF}_2$ -Protonen.

## BEISPIEL 16

**[0093]**  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  wurde gemäß den Lehren von Guo et al. Huaxue Xuebao (1984), 42(6), 592-5, synthetisiert.

**[0094]** Wie in Beispiel 1 wurde ein Rundkolben mit 2,02 g  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ , das wie in Beispiel 1 hergestellt wurde, und 60 ml wasserfreiem Acetonitril, wie in Beispiel 1 hergestellt, beschickt. 3,73 g  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  wurden über eine Zeitdauer von 5 min tropfenweise zugefügt. Nach 20 – 25 min wurde das Gemisch klar und veranlasste dann eine Präzipitation. Das Gemisch wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde durch ein Papierfilter im Inneren des Trockenkastens filtriert. Alle flüchtigen Substanzen wurden entfernt, und der weiße Rückstand wurde 16 h bei 0,1 Pa ( $10^{-3}$  Torr) auf 100 °C erhitzt. Die Ausbeute betrug 3,635 g.  $^{19}\text{F}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bestätigte die Struktur  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$ .

$^{19}\text{F}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$ :

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{ACF}_2\text{BOCF}_2\text{CCF}_2\text{DSO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3\text{E}$ : -80,60 ppm ( $\text{CF}_3$ , E, 3F), -82,77 ppm ( $\text{CF}_2$ , C, 2F), -88,90 ppm ( $\text{CF}_2$ , B, 2F), -118,31 ppm ( $2 \times \text{CF}_2$ , A + D, 4F).

$^1\text{H}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$ :  $\text{CH}_2\text{A}=\text{CHBCH}_2\text{CCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\sim$ : 2,87 ppm ( $\text{CH}_2$ , C, tdt, 2H), 5,26 ppm ( $\text{CH}_2$ , A, 2F) und 5,74 ppm ( $\text{CH}_2$ , B, 1F).

## Patentansprüche

## 1. Verfahren umfassend:

Kontaktieren in einer flüssigen Dispersion oder Lösung

eine Zusammensetzung, umfassend ein Dimetall-Sulfonylamidsalz, dargestellt durch die Formel  $(\text{R}^2\text{SO}_2\text{NM}_{b-c})_{3-b}\text{M}'_c$ ,

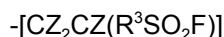
worin  $\text{R}^2$  Folgendes darstellt: Aryl, Fluoraryl oder  $\text{XCF}_2$ -, worin X für H, Halogen, fluorierte oder nicht fluorierte lineare oder zyklische Alkylradikale mit 1 – 10 Kohlenstoff(en), optional substituiert durch einen oder mehrere Ethersauerstoff(e), steht,  $\text{M}'$  ein Erdalkalimetall darstellt,  $b = 1$  oder 2 ist,  $c = 0$  oder 1 ist, M ein Erdalkalimetall darstellt, worin  $b$  für 1 oder ein Alkalimetall steht, worin  $b$  für 2 steht und  $c = 0$  ist, und M Alkalimetall darstellt, wenn  $b = 1$  und  $c = 1$  ist, unter der Voraussetzung, dass  $c$  nicht gleich 1 ist, wenn  $b = 2$  ist,

mit

einer nicht polymeren Sulfonylfluorid-Zusammensetzung, dargestellt durch die Formel  $\text{R}^1(\text{SO}_2\text{F})_m$ ,

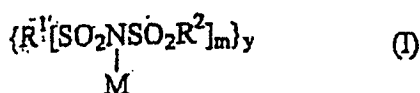
worin  $m = 1$  oder 2 ist, worin, wenn  $m = 1$  ist,  $\text{R}^1$  ein fluoriertes oder nicht fluoriertes, gesättigtes oder ungesättigtes Hydrocarbylradikal, außer Perfluorolefin, mit 1 – 12 Kohlenstoff(en) optional substituiert durch einen oder mehrere Ethersauerstoff(e), oder tertiäres Amino darstellt; oder, wenn  $m = 2$  ist,  $\text{R}^1$  ein fluoriertes oder nicht fluoriertes, gesättigtes oder ungesättigtes Hydrocarbylenradikal, außer Perfluoralkenylen, mit 1 – 12 Kohlenstoff(en) optional substituiert durch einen oder mehrere Ethersauerstoff(e), darstellt;

oder mit einer polymeren Sulfonylfluorid-Zusammensetzung, umfassend Monomereinheiten, dargestellt durch die Formel



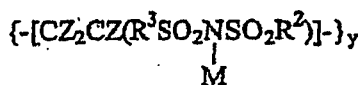
worin  $\text{R}^3$  ein Diradikal dargestellt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus fluoriertem oder nicht fluoriertem Alkylen, einschließlich Oxyalkylen oder Fluoroxyalkylen und jedes Z unabhängig Wasserstoff oder Halogen darstellt, und nicht gleich zu sein braucht; und,

wobei sie zur Reaktion veranlasst werden, um eine nicht polymere Imid-Zusammensetzung zu bilden, dargestellt durch die Formel



worin  $y = 1$  oder 2 ist, M Alkali- oder Erdalkalimetall darstellt, wenn  $y$  für 1 bzw. 2 steht,  $m = 1$  oder 2 ist, worin, wenn  $m = 1$  ist,  $\text{R}^1$  ein fluoriertes oder nicht fluoriertes, gesättigtes oder ungesättigtes Hydrocarbylradikal, außer Perfluorolefin, mit 1 – 12 Kohlenstoff(en) optional substituiert durch einen oder mehrere Ethersauerstoff(e), oder tertiäres Amino darstellt; oder, wenn  $m = 2$  ist,  $\text{R}^1$  ein fluoriertes oder nicht fluoriertes, gesättigtes oder

ungesättigtes Hydrocarbylenradikal, außer Perfluoralkenylen, mit 1 – 12 Kohlenstoff(en) optional substituiert durch einen oder mehrere Ethersauerstoff(e) darstellt; unter der Voraussetzung, dass wenn  $y = 2$  und  $m = 2$  ist, M eine Kombination aus Alkali- und Erdalkalimetallen darstellen kann; oder, in der Alternative, eine polymere Imid-Zusammensetzung, umfassend Monomereinheiten, dargestellt durch die Formel



worin  $y = 1$  oder  $2$  ist;  $R^3$  ein Diradikal darstellt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus fluoriertem oder nicht fluoriertem Alkylen, einschließlich Oxyalkylen oder Fluoroxoalkylen, jedes Z unabhängig Wasserstoff oder Halogen darstellt, worin die Z's nicht die gleichen zu sein brauchen;  $R^2$  Folgendes darstellt: Aryl, Fluoraryl oder  $XCF_2$ -, worin X für H, Halogen, fluorierte oder nicht fluorierte lineare oder cyclische Alkylradikale mit 1 – 10 Kohlenstoff(en), optional substituiert durch einen oder mehrere Ethersauerstoff(e), steht; M ein Alkalimetall darstellt, wenn y für 1 oder ein Erdalkalimetall steht, wenn y für 2 steht.

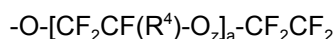
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin  $m = 1$  ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend eine inerte, aprotische organische Flüssigkeit.
4. Verfahren nach Anspruch 3, worin die organische Flüssigkeit einen Ether darstellt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, worin der Ether Tetrahydrofuran darstellt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, worin  $R^2$  ein Perfluoralkylradikal darstellt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, worin  $R^2$  ein Trifluormethylradikal darstellt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, worin M ein Alkalimetall darstellt,  $b = 2$  und  $c = 0$  ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, worin M Natrium darstellt.
10. Verfahren nach Anspruch 2, worin  $R^1$  ein Perfluorvinyletherradikal darstellt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, worin das Perfluorvinyletherradikal durch die Formel



dargestellt ist, worin  $R^4$  F oder Perfluoralkyl mit 1 – 4 Kohlenstoff(en) darstellt,  $z = 0$  oder  $1$  ist, und  $a = 0 - 3$  ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, worin  $R^4$  Trifluormethyl darstellt,  $z = 1$  ist, und  $a = 0$  oder  $1$  ist.
13. Verfahren nach Anspruch 1, worin Z für F steht.
14. Verfahren nach Anspruch 1, worin  $R^3$  ein Perfluoroxoalkylenradikal darstellt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, worin  $R^3$  ein Perfluoroxoalkylenradikal darstellt, dargestellt durch die Formel



worin  $R^4$  F oder Perfluoralkyl mit 1 – 4 Kohlenstoff(en) darstellt,  $z = 0$  oder  $1$  ist, und  $a = 0 - 3$  ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, worin  $R^4$  Trifluormethyl darstellt,  $z = 1$  ist, und  $a = 0$  oder  $1$  ist.

17. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Sulfonylfluoridpolymer-Zusammensetzung weiter Comonomereinheiten umfasst, die sich von der Gruppe herleiten, bestehend aus fluorierten, aber nicht perfluorierten Olefinen, nicht fluorierten Olefinen, fluorierten Vinylothern, nicht fluorierten Vinylothern und Gemischen davon.

18. Verfahren nach Anspruch 17, worin sich die Comonomereinheiten aus der Gruppe herleiten, beste-

hend aus Ethylen, Perfluoralkylvinylether, Vinylidenfluorid und Vinylfluorid und Gemischen davon.

19. Verfahren nach Anspruch 18, worin die Comonomereinheiten Vinylidenfluorid umfassen.

20. Verfahren nach Anspruch 19, worin das Vinylidenfluorid bei einer Konzentration von mindestens 50 Mol-% in der Sulfonylfluoridpolymer-Zusammensetzung vorliegt.

21. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Monomereinheiten, dargestellt durch die Formel  $-\text{CZ}_2\text{CZ}(\text{R}^3\text{SO}_2\text{F})-$ , im Sulfonylfluoridpolymer bei einer Konzentration bis zu 50 Mol-% vorliegen.

22. Verfahren nach Anspruch 21, worin die Monomereinheiten, dargestellt durch die Formel  $-\text{CZ}_2\text{CZ}(\text{R}^3\text{SO}_2\text{F})-$ , im Sulfonylfluoridpolymer bei einer Konzentration von bis zu 20 Mol-% vorliegen.

23. Verfahren nach Anspruch 9, weiter umfassend den Schritt zur Durchführung eines Innenaustauschs zur Bildung des Lithiumimids.

24. Verfahren nach Anspruch 23, worin der Innenaustausch durch Kontaktieren des Natriumimids mit organischer Lithiumchloridlösung durchgeführt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Zusammensetzung, umfassend das Dimetall-Sulfonylamidsalz mindestens 50 Mol-% des Dimetall-Sulfonylamidsalzes umfasst.

26. Verfahren nach Anspruch 25, worin die Zusammensetzung mindestens 90 Mol-% des Dimetall-Sulfonylamidsalzes umfasst.

27. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Dimetall-Sulfonylamidsalz mit der nicht polymeren Sulfonylfluorid-Zusammensetzung kontaktiert wird, wobei sie zur Reaktion veranlasst werden, um die nicht polymere Imid-Zusammensetzung zu bilden.

28. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Dimetall-Sulfonylamidsalz mit der polymeren Sulfonylfluorid-Zusammensetzung kontaktiert wird, wobei sie zur Reaktion veranlasst werden, um die polymere Imid-Zusammensetzung zu bilden.

29. Verfahren nach Anspruch 18, worin die Sulfonylfluoridpolymer-Zusammensetzung weiter eine Termonomereinheit umfasst, die sich von einem Perfluorolefin herleitet.

30. Verfahren nach Anspruch 29, worin das Perfluorolefin Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen oder eine Kombination davon darstellt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

