

(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
28. Februar 2013 (28.02.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/026854 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07D 207/04 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/066292
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
22. August 2012 (22.08.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2011 111 059.7
24. August 2011 (24.08.2011) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** SCHMIDT, Michael [DE/DE]; Weinbergstrasse 41, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). IGNATYEV, Nikolai [UA/DE]; Prinzenstrasse 104, 47058 Duisburg (DE). SEMRAU, Guenter [DE/DE]; An der Strut 10, 63699 Kefenrod (DE). FRANK, Walter [DE/DE]; Zur Waldesruh 156, 42329 Wuppertal (DE). BARTHEN, Peter [DE/DE]; Loethstrasse 9, 47495 Rheinberg (DE). BREITENSTEIN, Christoph [DE/DE]; Neickmannsfeld 2, 45476 Muelheim (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** SULFUR-CONTAINING ADDITIVES FOR ELECTROCHEMICAL OR OPTOELECTRONIC DEVICES

(54) **Bezeichnung :** SCHWEFELHALTIGE ADDITIVE FÜR ELEKTROCHEMISCHE ODER OPTOELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to sulfur-containing compounds of formula I, to the production thereof and to the use thereof as additives in electrochemical or electrooptical devices, more particularly in electrolytes for lithium batteries, lithium ion batteries, double-layer capacitors, lithium ion capacitors, solar cells, electrochromic displays, sensors and/or biosensors.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft schwefelhaltige Verbindungen der Formel I, deren Herstellung und deren Verwendung als Additive in elektrochemischen oder elektrooptischen Vorrichtungen, insbesondere in Elektrolyten für Lithium-Batterien, Lithium-Ionen-Batterien, Doppelschichtkondensatoren, Lithium-Ionen-Kondensatoren, Solarzellen, elektrochromen Displays, Sensoren und/oder Biosensoren.



WO 2013/026854 A1

Schwefelhaltige Additive für elektrochemische oder optoelektronische Vorrichtungen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft schwefelhaltige Verbindungen der Formel I, deren Herstellung und deren Verwendung als Additive in elektrochemischen oder optoelektronischen Vorrichtungen, insbesondere in Elektrolyten für Lithium-Batterien, Lithium-Ionen-Batterien, Doppelschichtkondensatoren, Lithium-Ionen-Kondensatoren, Solarzellen, elektrochrome Displays, Sensoren und/oder Biosensoren.
- 10 Eine Schlüsselkomponente für elektrochemische oder optoelektronische Vorrichtungen ist der Elektrolyt. Dieser beeinflusst die Lebensdauer, Sicherheit und Leistung beispielsweise einer Lithium-Ionen-Zelle entscheidend.
- 15 In den letzten Jahren wurde insbesondere der Focus auf die Entwicklung von Additiven für elektrochemische Zellen gelegt, insbesondere für Lithium- und Lithium-Ionen-Batterien, sowie Doppelschichtkondensatoren. Praktisch jeder kommerziell eingesetzte Elektrolyt beinhaltet heute minimal ein Additiv.
- 20 Additive zielen dabei auf die Verbesserung chemischer und elektrochemischer Eigenschaften des Elektrolyten ab. Bereits kleine Mengen an Additiven können dabei die Eigenschaften des Elektrolyten signifikant verbessern. So beschäftigt sich eine Vielzahl von wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Review-Artikeln mit Additiven (siehe z.B. Chem. Rev. 104, 4303-4417). Additive werden zum Beispiel eingesetzt, um die thermische Stabilität oder die Leitfähigkeit des
- 25 Elektrolyten zu erhöhen, Verunreinigungen im Elektrolyten (z.B. Wasser oder HF) abzufangen, die Zyklenfestigkeit, Belastbarkeit und Lebensdauer einer elektrochemischen Zelle zu verbessern oder die Sicherheit der Batterie zu erhöhen.
- 30 Typischerweise werden hierfür meist organische Verbindungen wie Vinylencarbonat, Propan-sulton oder Vinylacetat (zur Verbesserung der Zyklenfestigkeit), Biphenyl (Überladeschutz), organische Amine (Abfangen von HF) oder verschiedene Sulphone (Verbesserung der thermischen Stabilität) eingesetzt.
- 35 Das Haupteinsatzgebiet für Additive ist die Optimierung des sogenannten „Solid Electrolyte Interface“ (SEI), d.h. der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. Diese SEI beeinflusst signifikant Zyklenfestigkeit, kalendarische Alterung und Belastbarkeit (Hochstromfestigkeit) der elektrochemischen oder elektrooptischen Vorrichtung.
- 40 Im Elektrolyt beispielsweise für Lithium-Ionen-Batterien, liegen die Lithium-Ionen nicht als „nackte“ Kationen vor, sondern Sie sind von Lösemittel-Molekülen umhüllt. Diese sogenannte Solvat-Hülle vergrößert das kleine Lithium-Ion um ein Vielfaches.

Beim Laden einer Lithium-Ionen-Batterie enthaltend eine Graphit-Anode, dringen solvatisierte Lithium-Ionen in die äußeren Strukturen der Graphit-Anode ein. Da alle Lösungsmittel unter

diesen extrem reduzierenden Bedingungen elektrochemisch instabil sind, zersetzen sie sich unter Bildung organischer Lithiumsalze. Die im Elektrolyten schwer löslichen Lithiumsalze lagern sich auf der Elektrode und in den äußeren Strukturen des Graphits ab und bilden dort jene Schicht, die als SEI bezeichnet wird (siehe z.B. Chem. Rev. 104, 4303-4417).

5

Diese für Lithium-Ionen durchlässige aber gleichzeitig elektronisch isolierende Schicht verhindert den direkten Kontakt zwischen Elektrode und Lösungsmittel. Eine weitere Zersetzung des Lösungsmittels wird somit verhindert. Zudem wirkt die SEI desolvatisierend, d.h. das Lithium-Ion streift beim Durchgang die Lösungsmittel-Moleküle ab und wandert als nacktes Kation in die Elektrode. Ohne diesen Effekt käme es zu einer signifikanten Aufweitung der Graphitschichten beim Laden und zu einer Kontraktion beim Entladen der Zelle. Dieses „Atmen“ würde ohne eine geeignete SEI mit zunehmenden Lade/Entladezyklen zu einem „Zerbröseln“ der Elektrode und somit zu einem schnellen Lebensende der Batterie führen.

10

15 Aufbau und Eigenschaften der SEI können signifikant durch Additive beeinflusst werden. Das Ziel ist es, eine Verbesserung der Zyklenfestigkeit zu erreichen, ohne eine Verschlechterung des Innenwiderstandes zu erzeugen.

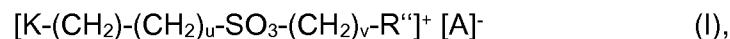
20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Additive für Elektrolyte zu entwickeln, die schneller und gezielter mit geladenen Oberflächen reagieren und damit beispielsweise für elektrochemische Vorrichtungen die Bildung der SEI positiv zu beeinflussen.

25

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die schwefelhaltigen Verbindungen der Formel I, wie nachfolgend beschrieben, gelöst.

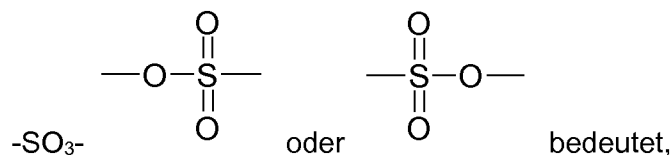
Ein erster Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I)



30 wobei

u 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 bedeutet und wobei mindestens eine CH₂-Gruppe der -(CH₂)_u-Alkylkette mit u = 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 durch O ersetzt sein kann oder mindestens eine Doppelbindung enthalten kann,

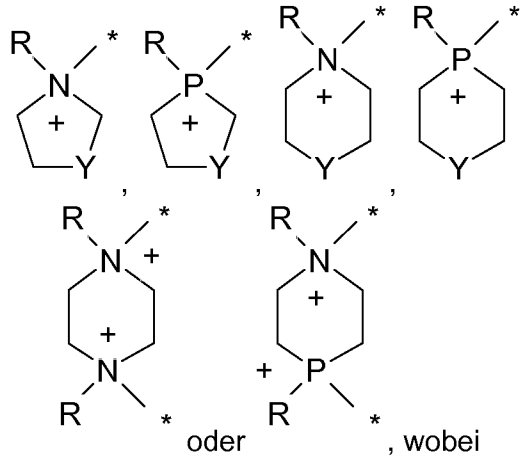
35 v 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet,



40 R'' jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die nicht fluoriert, teilweise fluoriert oder vollständig fluoriert sein kann, eine geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen und einer oder mehrerer Doppel-

bindungen, eine geradkettige oder verzweigte Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen und einer oder mehrerer Dreifachbindungen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen, die durch F, Cl und/oder eine geradkettige oder verzweigte, teilweise fluoriierte oder vollständig fluoriierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen einfach oder mehrfach substituier sein kann, bedeutet,

- 5 K ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe
 R_3N^{+x} , R_3P^{+x} ,

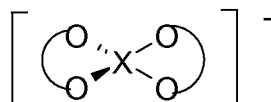


- R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, wobei mindestens eine, nicht direkt mit N oder P verbundene, CH_2 -Gruppe der genannten Reste R durch O ersetzt sein kann,

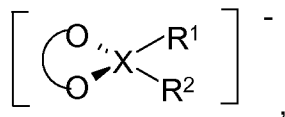
- * die Bindung von K zur (CH_2) -Gruppe in Formel (II) bedeutet,

- 15 Y CH_2 , O, S oder NR' bedeutet und
 R' Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet,
 A ein Anion ist, ausgewählt aus der Gruppe

- 20 $[F_zB(C_mF_{2m+1})_{4-z}]^-$,
 $[F_yP(C_mF_{2m+1})_{6-y}]^-$,
 $[(C_mF_{2m+1})_2P(O)O]^-$,
 $[C_mF_{2m+1}P(O)O_2]^{2-}$,
 $[O-C(O)-C_mF_{2m+1}]^-$,
 $[O-S(O)_2-C_mF_{2m+1}]^-$,
 $[N(C(O)-C_mF_{2m+1})_2]^-$,
 25 $[N(S(O)_2-C_mF_{2m+1})_2]^-$,
 $[N(C(O)-C_mF_{2m+1})(S(O)_2-C_mF_{2m+1})]^-$,
 $[N(C(O)-C_mF_{2m+1})(C(O)F)]^-$,
 $[N(S(O)_2-C_mF_{2m+1})(S(O)_2F)]^-$,
 $[N(S(O)_2F)_2]^-$,
 30 $[C(C(O)-C_mF_{2m+1})_3]^-$,
 $[C(S(O)_2-C_mF_{2m+1})_3]^-$,



und



wobei

m 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 bedeutet, wobei teilweise CF₂-Gruppen in den genannten Anionen durch O, S(O)₂, NR oder CH₂ ersetzt sein können,

z 1, 2, 3 oder 4 bedeutet,

y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,

X B oder Al bedeutet,

R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander F, Cl, Br, I, eine geradkettige oder verzweigte Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die nicht fluoriert, teilweise fluoriert oder vollständig fluoriert sein kann, oder -O-C(O)-Alkyl bedeutet, wobei Alkyl eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet, die nicht fluoriert, teilweise fluoriert oder perfluoriert sein kann,

und wobei



jeweils unabhängig voneinander ein zweizähniger Rest bedeutet, der sich von einem 1,2- oder 1,3- Diol, von einer 1,2 -oder 1,3- Dicarbonsäure oder einer 1,2- oder 1,3- Hydroxycarbonsäure ableitet, in dem jeweils zwei benachbarte OH-Gruppen der entsprechenden Verbindung mit dem Zentralatom X jeweils eine Bindung eingehen und dabei zwei H-Atome formal abgespalten werden und wobei die Elektroneutralität des entsprechenden Salzes der Formel (I) zu beachten ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I), wie zuvor beschrieben, bilden bei Potentialen zwischen ca. 2,5 V und 0,9 V gegen Li/Li⁺ eine passivierende Deckschicht auf der negativen Elektrode, die sogenannte SEI, wie zuvor beschrieben.

Eine überraschende und herausragende Eigenschaft dieser Verbindungen der Formel (I) ist, dass sie als Additive in Elektrolyten eingesetzt, im allgemeinen nicht zu einer Erhöhung des Innenwiderstandes der elektrochemischen Zelle führen wie z.B. Vinylencarbonat oder Propansulton.

Da es sich bei den Verbindungen der Formel (I) um Salze handelt, sind sie in der Regel nicht flüchtig und besitzen keinen messbaren Dampfdruck. Dies ist ein weiterer Vorteil gegenüber den bisher eingesetzten organischen Additiven, beispielsweise Propansulton.

Ähnliche Verbindungen zu den Verbindungen der Formel (I) sind in H. Distler und E.-H. Pommer, Erdöl und Kohle, 1965, 18(5), 381-386 beschrieben. Die quartären Ammoniumsalze der beschriebenen Taurinester sind wasserlösliche mikrozide Verbindungen, insbesondere zur Al-

genbekämpfung. Das Gegenion dieser quartären Ammoniumsalze ist Methylsulfat, beispielsweise in der Verbindung TAS, auch unter dem Markennamen Sepacid® bekannt, d.h. das Tetramethylammoniumsalz des Taurinphenylesters oder auch synonym dazu Phenylsulfonylethyl-trimethylammoniummethylsulfat.

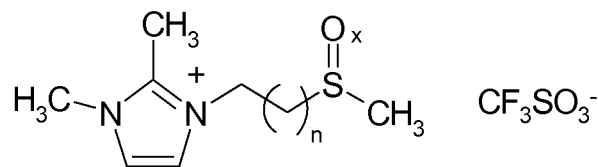
5

In DE 4211140 werden ähnliche Phosphoniumsalze und ihre Verwendung als Glanzmittel für wässrig-saure galvanische Nickelbäder beschrieben, beispielsweise Triphenylphosphoniumessigsäurebenzylesterchlorid, 3-(Triphenylphosphonium)propyl-methylketonchlorid, 4-(Triphenylphosphonium)buttersäure-chlorid, 4-(Triphenylphosphonium)acetessigsäuremethylester-chlorid, 5-(Triphenylphosphonium)valeriansäureethylesterbromid oder Triphenylphosphoniumallylchlorid. Quartäre Phosphoniumsalze von Sulfonsäureestern mit dem Gegenion Chlorid oder Bromid werden nicht beschrieben.

10

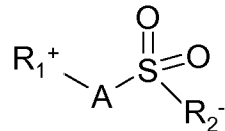
Xun He und Tak Hang Chan, Tetrahedron, 2006, 62, 3389-3394 beschreiben nicht-flüchtige und geruchsarme Organoschwefelverbindungen, die an ionischen Flüssigkeiten verankert sind, als recycelbare Reagenzien für die Swern-Oxidation, beispielsweise die Verbindungen

15



$$n = 1, 2, 5; x = 1, 2$$

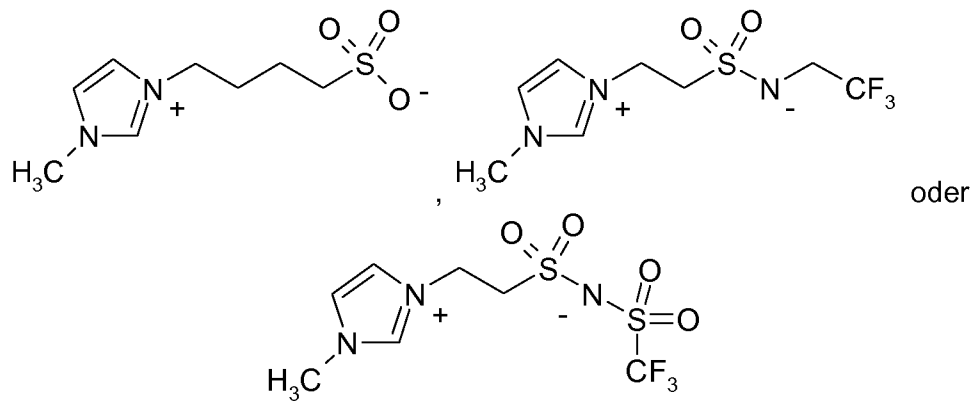
20 In WO 2005/055286 werden zwitterionische Verbindungen der Formel



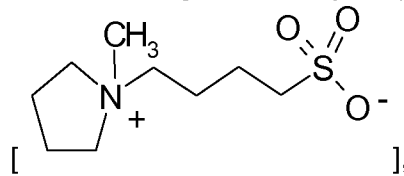
$$R_2 = O^-, ^-N-CH_2-R_3, ^-N-(CO)-R_3 \text{ oder } ^-N-SO_2-R_3$$

beschrieben, wobei R_1^+ ein heterocyclisches Kation, ein Ammoniumkation, ein Guanidiniumkation oder ein Phosphoniumkation bedeutet, A ein Spacer und R_3 H, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocyclyl, Alkenyl, Alkinyl oder Aryl bedeutet, zur Verwendung in einer Solarzelle als Bestandteil von Ladungstransportschichten. Repräsentativ werden die folgenden Verbindungen beschrieben:

25



- 5 WO 2006/017898 beschreibt zwitterionische Additive für elektrochemische Vorrichtungen der allgemeinen Struktur Kation-Spacer-Anion. Repräsentative Verbindungen für diese Zwitterionen, d.h. für Verbindungen, die sowohl eine positive Ladung als auch eine negative Ladung in einem Molekül tragen, sind die Verbindungen N-Methyl-N-(n-butansulfonat)pyrrolidinium



N-Methyl-N-(n-propanesulfonat)pyrrolidinium oder

- 10 1-Butylimidazolium-3-(n-butansulfonat) [].

- Eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen ist beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, ferner auch Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, 15 Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Eicosyl, welche gegebenenfalls auch teilweise fluoriert oder vollständig fluoriert (synonym dazu perfluoriert) sein kann. Der Ausdruck „perfluoriert“ gibt an, dass alle H-Atome in der angegebenen Alkylgruppe durch F-Atome substituiert sind. Der Ausdruck „teilweise fluo- 20 riert“ gibt an, dass mindestens ein H-Atom in der angegebenen Alkylgruppe durch ein F-Atom substituiert ist. Beispiele für teilweise fluorierte oder perfluorierte Alkylgruppen sind Difluormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Nonafluorbutyl.

- Eine geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, in dem auch mehrere Doppelbindungen vorhanden sein können, ist beispielsweise Allyl, 2- oder 3-Butenyl, iso- 25 Butenyl, sec.-Butenyl, ferner 4-Pentenyl, iso-Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, -C₉H₁₇, -C₁₀H₁₉ bis -C₂₀H₃₉; vorzugsweise Allyl, 2- oder 3-Butenyl, iso-Butenyl, sec.-Butenyl, ferner bevorzugt 4-Pentenyl, iso-Pentenyl oder Hexenyl.

Eine geradkettige oder verzweigte Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, in dem auch mehrere Dreifachbindungen vorhanden sein können, ist beispielsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, ferner 4-Pentinyl, 3-Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl, Octinyl, $-C_9H_{15}$, $-C_{10}H_{17}$ bis $-C_{20}H_{37}$, vorzugsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, 4-Pentinyl, 3-Pentinyl oder Hexinyl.

Eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen ist beispielsweise Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, Propoxy, Butoxy, sec.-Butoxy oder tert.-Butoxy, ferner auch Pentoxy, 1-, 2- oder 3-Methylbutoxy, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, Hexadecyloxy, Heptadecyloxy, Octadecyloxy, Nonadecyloxy oder Eicosyloxy, die nicht fluoriert, teilweise fluoriert oder vollständig fluoriert sein kann. Der Ausdruck „teilweise fluoriert“ gibt an, dass mindestens ein H-Atom in der angegebenen Alkoxygruppe durch ein F-Atom substituiert ist. Der Ausdruck „vollständig fluoriert“ gibt an, dass alle H-Atome in der angegebenen Alkoxygruppe durch F-Atome substituiert sind.

Eine Arylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist beispielsweise Phenyl, Naphthyl oder Phenanthryl, die durch F, Cl und/oder einer geradkettigen oder verzweigten, teilweise fluorierten oder vollständig fluorierten Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiert sein kann, bevorzugt Phenyl, welches durch F, Cl und/oder eine geradkettigen oder verzweigte, teilweise fluorierte oder vollständig fluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiert sein kann, beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-(iso-Propyl)phenyl, o-, m- oder p-(tert.-Butyl)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethyl)phenyl, o-, m-, p-(Pentafluorethyl)phenyl, o-, m-, p-(Nonafluorbutyl)phenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Bis(pentafluorethyl)phenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Difluorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dichlorphenyl, 5-Fluor-2-trifluormethylphenyl, 3,4,5-Trifluorphenyl oder 2,4,5-Trifluorphenyl. Besonders bevorzugt bedeutet die Arylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen Phenyl, welches durch F und/oder eine geradkettige oder verzweigte teilweise fluorierte oder perfluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiert sein kann.



Die Darstellung

bedeutet jeweils unabhängig voneinander einen zweizähligen Rest, der sich von einem 1,2- oder 1,3- Diol, von einer 1,2 -oder 1,3- Dicarbonsäure oder einer 1,2- oder 1,3- Hydroxycarbonsäure ableitet, in dem jeweils zwei benachbarte OH-Gruppen der entsprechenden Verbindung mit dem Zentralatom X jeweils eine Bindung eingehen und dabei zwei H-Atome formal abgespaltet werden.

Geeignete 1,2- oder 1,3-Diole zur Erzeugung des zweizähligen Restes, wie zuvor beschrieben, sind sowohl aliphatisch als auch aromatisch, beispielsweise 1,2-Dihydroxybenzol (Catechol, Brenzkatechin), Propan-1,2-diol, Butan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-Diol, Cyclohexyl-

trans-1,2-diol oder Naphthalen-2,3-diol, die gegebenenfalls mit F und/oder mindestens einer geradkettigen oder verzweigten, nicht fluorierten, teilweise fluorierten oder perfluorierten Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiert sein können. Ein Beispiel für derartig substituierte 1,2- oder 1,3-Diole ist 1,1,2,2-Tetra(trifluormethyl)-1,2-ethandiol.

5

Geeignete 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäuren zur Erzeugung des zweizähligen Restes, wie zuvor beschrieben, sind sowohl aliphatisch als auch aromatisch, beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure (Propan-1,3-dicarbonsäure), Phthalsäure oder Isophthalsäure, die gegebenenfalls mit F und/oder mindestens einer geradkettigen oder verzweigten, nicht fluorierten, teilweise fluorierten oder perfluorierten Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiert sein können.

10

Geeignete 1,2- oder 1,3-Hydroxycarbonsäuren zur Erzeugung des zweizähligen Restes, wie zuvor beschrieben, sind sowohl aliphatisch als auch aromatisch, beispielsweise Salicylsäure, Tetrahydroxysalicylsäure, Äpfelsäure, 2-Hydroxyessigsäure, die gegebenenfalls mit F und/oder mindestens einer geradkettigen oder verzweigten, nicht fluorierten, teilweise fluorierten oder perfluorierten Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiert sein können. Ein Beispiel für derartig substituierte 1,2- oder 1,3-Hydroxycarbonsäuren ist 2,2-Bis(trifluormethyl)-2-hydroxy-essigsäure.

15

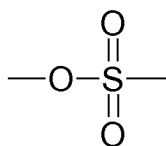
20

Die Variable u bedeutet 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt steht u für 1, 2 oder 3.

Mindestens eine CH₂-Gruppe der -(CH₂)_u-Alkylenkette mit u = 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 kann durch O ersetzt sein oder kann mindestens eine Doppelbindung enthalten. Bevorzugt ist die -(CH₂)_u-Alkylenkette unsubstituiert und u hat eine der zuvor angegebenen oder bevorzugt angegebenen Bedeutungen.

25

Die Variable v bedeutet 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt steht v für 0.



30

Bevorzugt steht -SO₃- für

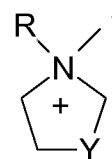
In den Verbindungen der Formel I steht R¹ bevorzugt jeweils unabhängig voneinander für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die nicht fluoriert, teilweise fluoriert oder vollständig fluoriert sein kann, eine geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen und einer oder mehrerer Doppelbindungen oder eine geradkettige oder verzweigte Alkynylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen und einer oder mehrerer Dreifachbindungen, beispielsweise Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Ethenyl, Ethinyl, Allyl oder Prop-1-in-yl.

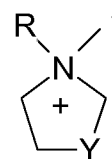
35

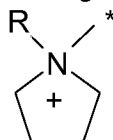
Besonders bevorzugt steht R“ jeweils unabhängig voneinander für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, die nicht fluoriert, teilweise fluoriert oder vollständig fluoriert sein kann. Ganz besonders bevorzugt steht R“ für Methyl.

- 5 Die Variable Y in den Formeln für die Kationen K, wie zuvor beschrieben, bedeutet CH₂, O, S oder NR', wobei R' Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, besonders bevorzugt bedeutet Y CH₂.

- 10 Der Substituent R in den Formeln für die Kationen K, wie zuvor beschrieben, bedeutet bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl, besonders bevorzugt Methyl.



In den Verbindungen der Formel I steht K bevorzugt für das Kation , wobei Y und R eine der zuvor angegebenen Bedeutungen haben, ganz besonders bevorzugt für das Pyrrolidiniumkation



niumkation , wobei R eine der zuvor genannten Bedeutungen hat.

- 15 Die Variable m in den Formeln der Anionen A, wie zuvor beschrieben, bedeutet bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, besonders bevorzugt 2, 3 oder 4, ganz besonders bevorzugt 2 oder 4.

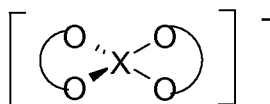
- 20 Die Variable y in den Formeln der Anionen A, wie zuvor beschrieben, bedeutet 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, bevorzugt 3, 4 oder 5, besonders bevorzugt 3 oder 5, ganz besonders bevorzugt 3.

Die Variable z in den Formeln der Anionen A, wie zuvor beschrieben, bedeutet 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 1, 2 oder 3, ganz besonders bevorzugt 3.

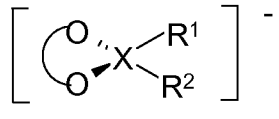
- 25 Die Variable X in den Formeln der Anionen A, wie zuvor beschrieben, bedeutet B oder Al, bevorzugt B.

In den Verbindungen der Formel I steht A bevorzugt für ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe

- 30 $[F_z B(C_m F_{2m+1})_{4-z}]^-$,
 $[F_y P(C_m F_{2m+1})_{6-y}]^-$,
 $[O-C(O)-C_m F_{2m+1}]^-$,
 $[O-S(O)_2-C_m F_{2m+1}]^-$,
 $[N(S(O)_2-C_m F_{2m+1})_2]^-$,
 $[N(S(O)_2 F)_2]^-$,



- 35 oder



wobei

m 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 bedeutet,

z 1, 2 oder 3 bedeutet,

5 y 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,

X B bedeutet,

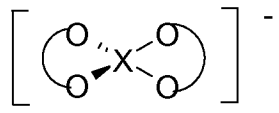
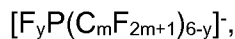
R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander F, eine geradkettige oder verzweigte Perfluoral-
kylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-
Atomen oder -O-C(O)-Alkyl bedeutet, wobei Alkyl eine geradkettige oder verzweigte Alkylgrup-
pe mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet, die nicht fluoriert, teilweise fluoriert oder perfluoriert sein
kann,

und wobei



15 jeweils unabhängig voneinander ein zweizähniger Rest bedeutet, der sich von einem 1,2- oder
1,3- Diol, von einer 1,2 -oder 1,3- Dicarbonsäure oder einer 1,2- oder 1,3- Hydroxycarbonsäure
ableitet, in dem jeweils zwei benachbarte OH-Gruppen der entsprechenden Verbindung mit
dem Zentralatom X jeweils eine Bindung eingehen und dabei zwei H-Atome formal abgespaltet
werden.

20 In den Verbindungen der Formel I steht A besonders bevorzugt für ein Anion, ausgewählt aus
der Gruppe



wobei

25 m 2, 3 oder 4 bedeutet,

y 3, 4 oder 5 bedeutet,

X B bedeutet,

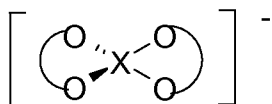
und wobei



30 jeweils unabhängig voneinander ein zweizähniger Rest bedeutet, der sich von einem 1,2- oder
1,3- Diol, von einer 1,2 -oder 1,3- Dicarbonsäure oder einer 1,2- oder 1,3- Hydroxycarbonsäure
ableitet, in dem jeweils zwei benachbarte OH-Gruppen der entsprechenden Verbindung mit
dem Zentralatom X jeweils eine Bindung eingehen und dabei zwei H-Atome formal abgespaltet
werden.

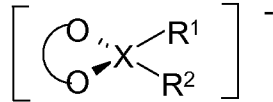
35 Bevorzugte Anionen der Formel $[\text{F}_z\text{B}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_{4-z}]^{-}$ sind die Anionen $[\text{F}_3\text{B}(\text{CF}_3)]^{-}$ oder $[\text{F}_3\text{B}(\text{C}_2\text{F}_5)]^{-}$.

- Bevorzugte Anionen der Formel $[F_yP(C_mF_{2m+1})_{6-y}]^-$ sind die Anionen $[PF_6]^-$, $[F_3P(C_2F_5)_3]^-$, $[F_3P(C_3F_7)_3]^-$, $[F_3P(C_4F_9)_3]^-$, $[F_4P(C_2F_5)_2]^-$, $[F_4P(C_3F_7)_2]^-$, $[F_4P(C_4F_9)_2]^-$, $[F_5P(C_2F_5)]^-$, $[F_5P(C_3F_7)]^-$ oder $[F_5P(C_4F_9)]^-$, besonders bevorzugt $[PF_6]^-$, $[F_3P(C_2F_5)_3]^-$, $[F_3P(C_3F_7)_3]^-$, $[F_3P(C_4F_9)_3]^-$, $[F_5P(C_2F_5)]^-$, $[F_5P(C_3F_7)]^-$ oder $[F_5P(C_4F_9)]^-$, ganz besonders bevorzugt $[F_3P(C_2F_5)_3]^-$ und
- 5 $[F_5P(C_2F_5)]^-$.
- Bevorzugte Anionen der Formel $[(C_mF_{2m+1})_2P(O)O]^-$ sind die Anionen $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$, $[(C_3F_7)_2P(O)O]^-$ oder $[(C_4F_9)_2P(O)O]^-$.
- 10 Bevorzugte Anionen der Formel $[C_mF_{2m+1}P(O)O_2]^{2-}$ sind die Anionen $[C_2F_5P(O)O_2]^{2-}$, $[C_3F_7P(O)O_2]^{2-}$ oder $[C_4F_9P(O)O_2]^{2-}$.
Bevorzugte Anionen der Formel $[O-C(O)C_mF_{2m+1}]^-$ sind die Anionen $[O-C(O)CF_3]^-$, $[O-C(O)C_2F_5]^-$ oder $[O-C(O)C_4F_9]^-$, besonders bevorzugt $[O-C(O)CF_3]^-$.
- 15 Bevorzugte Anionen der Formel $[O-S(O)_2C_mF_{2m+1}]^-$ sind die Anionen $[O-S(O)_2CF_3]^-$ oder $[O-S(O)_2C_2F_5]^-$, besonders bevorzugt $[O-S(O)_2CF_3]^-$.
- Bevorzugte Anionen der Formel $[N(C(O)C_mF_{2m+1})_2]^-$ sind die Anionen $[N(C(O)C_2F_5)_2]^-$ oder $[N(C(O)CF_3)_2]^-$.
- 20 Bevorzugte Anionen der Formel $[N(S(O)_2C_mF_{2m+1})_2]^-$ sind die Anionen $[N(S(O)_2CF_3)_2]^-$, $[N(S(O)_2C_2F_5)_2]^-$, $[N(S(O)_2C_3F_7)_2]^-$, $[N(S(O)_2CF_3)(S(O)_2C_2F_5)]^-$ oder $[N(S(O)_2C_4F_9)_2]^-$, besonders bevorzugt $[N(S(O)_2CF_3)_2]^-$.
- 25 Bevorzugte Anionen der Formel $[N(C(O)C_mF_{2m+1})(S(O)_2C_mF_{2m+1})]^-$ sind die Anionen $[N(C(O)CF_3)(S(O)_2CF_3)]^-$, $[N(C(O)C_2F_5)(S(O)_2CF_3)]^-$ oder $[N(C(O)CF_3)(S(O)_2C_4F_9)]^-$.
- Bevorzugte Anionen der Formel $[N(C(O)C_mF_{2m+1})(C(O)F)]^-$ sind die Anionen $[N(C(O)CF_3)(C(O)F)]^-$, $[N(C(O)C_2F_5)(C(O)F)]^-$ oder $[N(C(O)C_3F_7)(C(O)F)]^-$.
- 30 Bevorzugte Anionen der Formel $[N(S(O)_2C_mF_{2m+1})(S(O)_2F)]^-$ sind die Anionen $[N(S(O)_2CF_3)(S(O)_2F)]^-$, $[N(S(O)_2C_2F_5)(S(O)_2F)]^-$ oder $[N(S(O)_2C_4F_9)(S(O)_2F)]^-$.
- Bevorzugte Anionen der Formel $[C(C(O)C_mF_{2m+1})_3]^-$ sind die Anionen $[C(C(O)CF_3)_3]^-$, $[C(C(O)C_2F_5)_3]^-$ oder $[C(C(O)C_3F_7)_3]^-$.
- 35 Bevorzugte Anionen der Formel $[C(S(O)_2C_mF_{2m+1})_3]^-$ sind die Anionen $[C(S(O)_2CF_3)_3]^-$, $[C(S(O)_2C_2F_5)_3]^-$ oder $[C(S(O)_2C_4F_9)_3]^-$.
- 40 Bevorzugte Anionen der Formel



sind die Anionen Bis(catecholato)borat, wobei beide zweizählige Reste auf 1,2-Dihydroxybenzol basieren, Bis(oxalato)borat, wobei beide zweizähligen Reste auf Oxalsäure basieren, Bis(malonato)borat, wobei beide zweizähligen Reste auf Malonsäure basieren, Malonatooxalato-
 5 borat, wobei ein zweizähliger Rest auf Malonsäure und ein zweizähliger Rest auf Oxalsäure basiert, Naphtholatooxalato-
 borat, wobei ein zweizähliger Rest auf Naphthalen-2,3-diol und ein zweizähliger Rest auf Oxalsäure basiert, Bis(naphtholato)borat, wobei beide zweizähligen
 Reste auf Naphthalen-2,3-diol basieren oder Bis(salicylato)borat, wobei beide zweizähligen
 Reste auf Salicylsäure basieren, ganz besonders bevorzugt Bis(oxalato)borat, abgekürzt BOB.

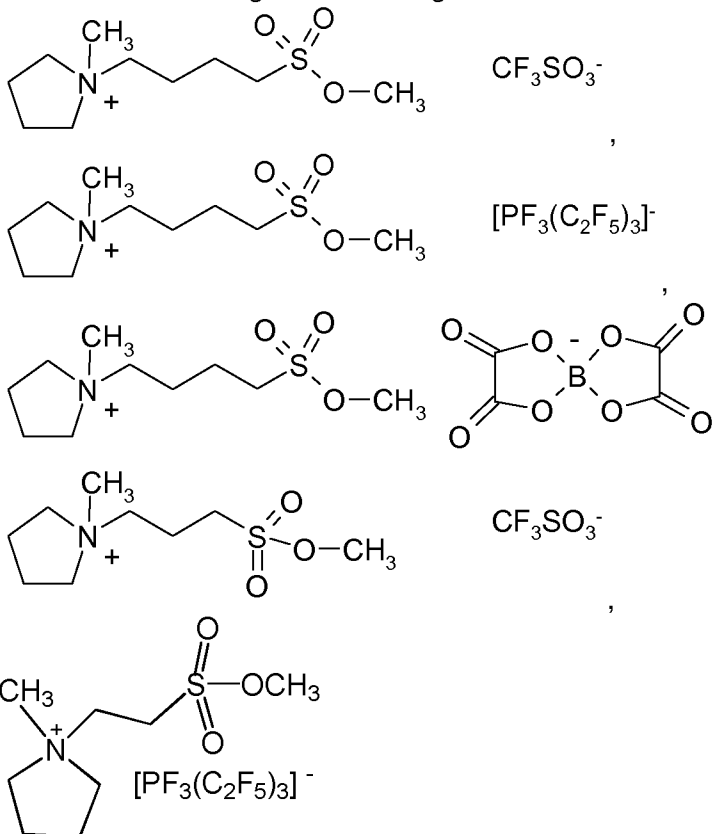
10 Bevorzugte Anionen der Formel



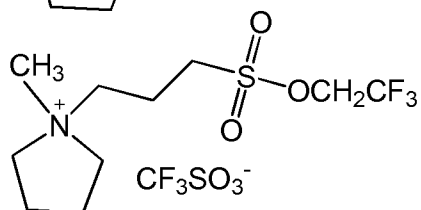
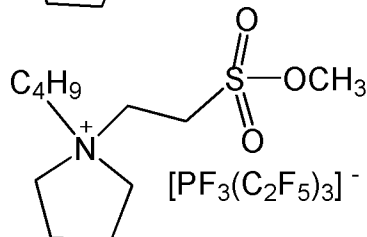
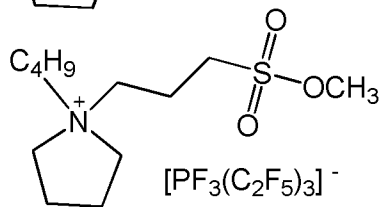
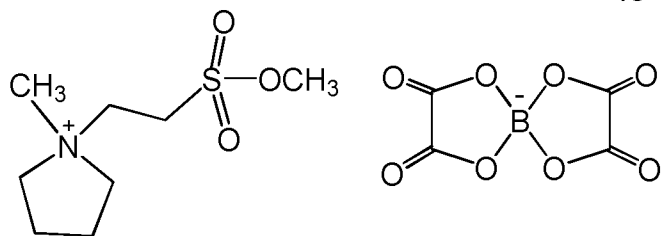
sind die Anionen Difluor-oxalato-borat, Di-Trifluoracetato-oxalato-borat, Difluor-di-
 (trifluormethyl)glykonato-borat, wobei der zweizählige Rest auf 2,2-Bis(trifluormethyl)-2-
 hydroxy-essigsäure basiert, Difluor-perfluorpinakolato-
 15 borat, wobei der zweizählige Rest auf 1,1,2,2-Tetra(trifluormethyl)-1,2-ethandiol basiert, Trifluormethyl-methoxy-oxalato-borat, Penta-
 fluorethyl-methoxy-oxalato-borat, Trifluormethyl-methoxy-catecholato-borat, Pentafluorethyl-
 methoxy-catecholato-borat, Trifluormethyl-methoxy-malonato-borat, Pentafluorethyl-methoxy-
 malonato-borat, Pentafluorethyl-methoxy-naphtholato-borat oder Fluor-pentafluorethyl-oxalato-
 borat, besonders bevorzugt Difluor-oxalato-borat.

20

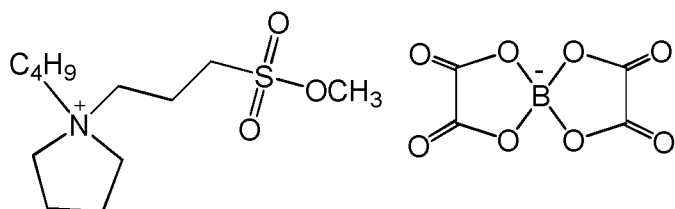
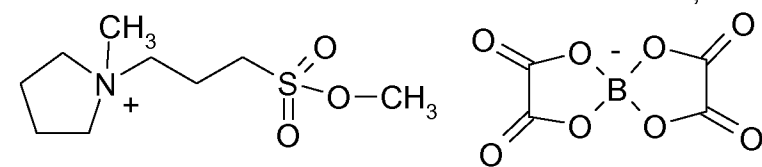
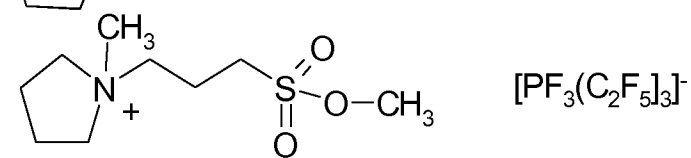
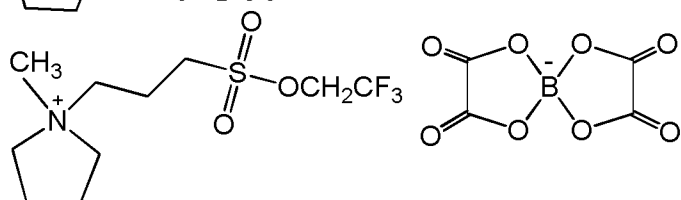
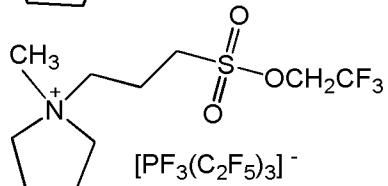
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind die Verbindungen

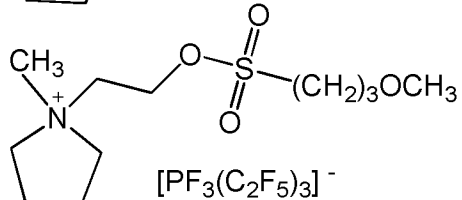
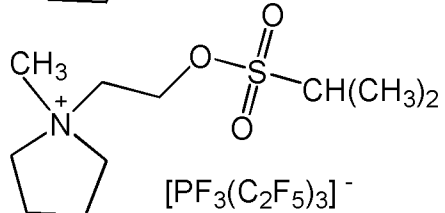
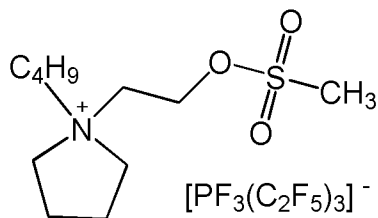
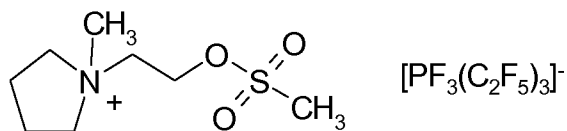
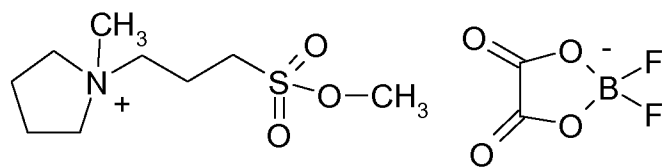


25

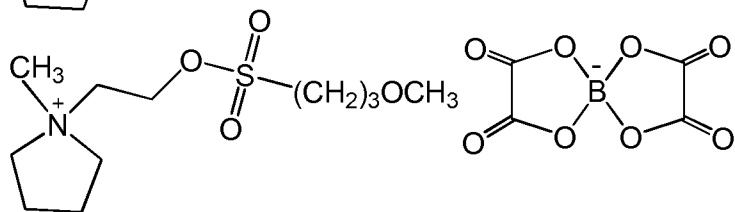
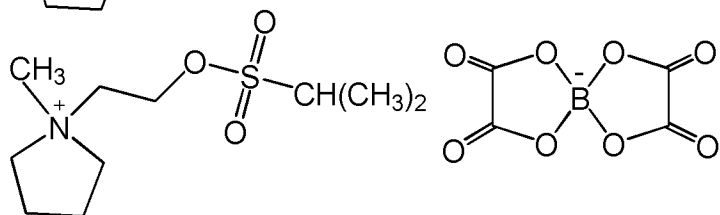
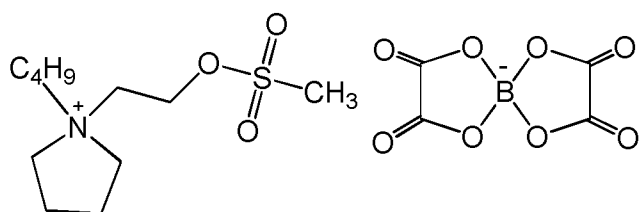
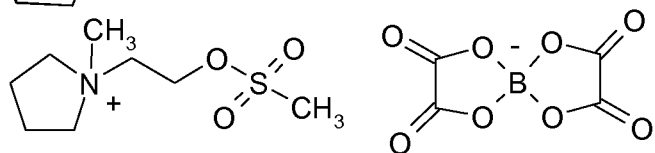


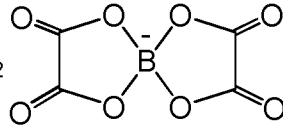
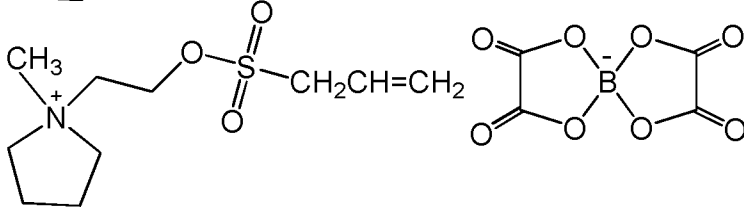
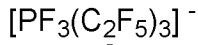
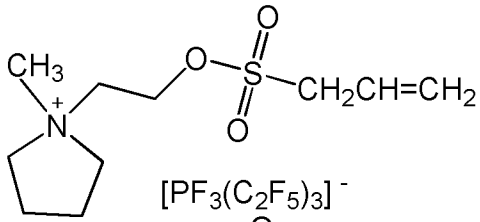
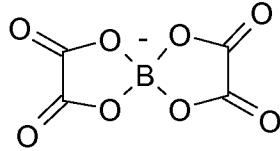
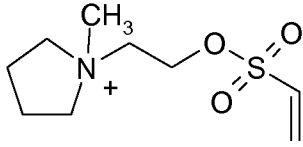
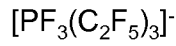
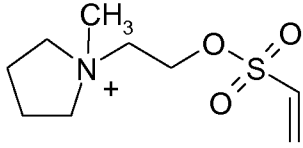
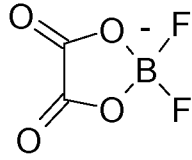
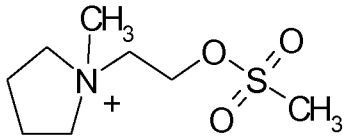
5



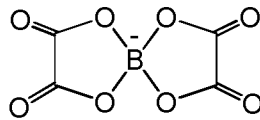
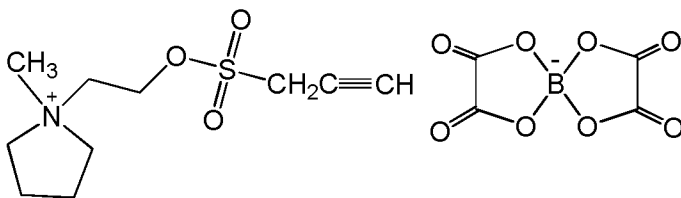
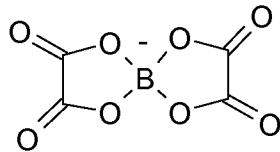
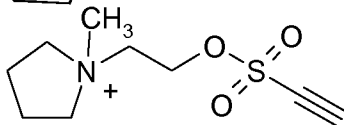
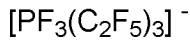
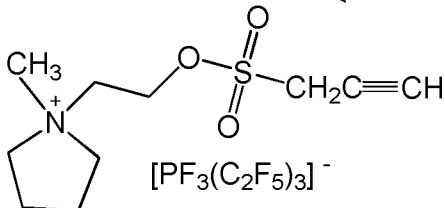
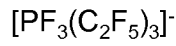
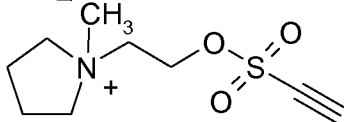


5





5



10

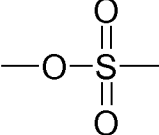
Es versteht sich für den Fachmann von selbst, dass in den erfindungsgemäßen Verbindungen Substituenten wie beispielsweise C, H, N, O, Cl, F durch die entsprechenden Isotope ersetzt sein können.

Die Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben werden in der Regel ausgehend von den entsprechenden korrespondierenden Aminen oder Phosphinen synthetisiert.

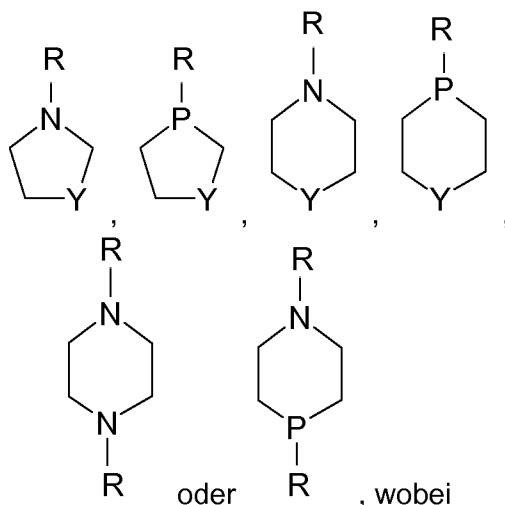
- 5 Die mehrstufigen Synthesen, die nachfolgend beschrieben werden, können in Einzelschritten unter Isolierung und Aufreinigung der entsprechend angegebenen Zwischenverbindungen erfolgen oder nachfolgend, indem lediglich die weiteren Reaktionsbedingungen entsprechend angepasst werden.

Die Verfahrensschritte können an der Luft, vorzugsweise in trockener Atmosphäre, zum Beispiel unter trockener Luft, Stickstoff oder Argon, durchgeführt werden.

- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, wobei SO_3 der Teil-

struktur  entspricht, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel (II)

- 15 wobei K-1 ausgewählt wird aus der Gruppe R_3N , R_3P ,



- 20 R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, wobei mindestens eine, nicht direkt mit N oder P verbundenen, CH_2 -Gruppe der genannten Reste R durch O ersetzt sein kann,

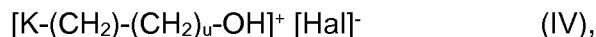
Y CH_2 , O, S oder NR' bedeutet und

R' Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, zunächst mit einer Verbindung der Formel (III) umgesetzt wird,

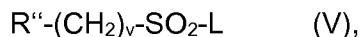
- 25 $\text{Hal}-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_u-\text{OH}$ (III),

wobei u 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 bedeutet, wobei mindestens eine nicht an den Sauerstoff angebundene CH_2 -Gruppe der $-(\text{CH}_2)_u$ -Alkylenkette mit u = 3, 4, 5, 6 oder 7 durch O ersetzt sein

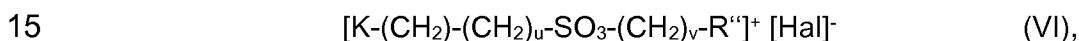
- 30 kann oder mindestens eine Doppelbindung enthalten kann, und Hal Cl, Br oder I bedeutet, und die entstehende Zwischenverbindung der Formel (IV)



5 wobei K, u und Hal eine der zuvor genannten Bedeutungen haben,
mit einer Verbindung der Formel (V)



10 wobei v und R'' eine zuvor genannte Bedeutung haben und L eine Abgangsgruppe ausgewählt
aus einer geradkettigen oder verzweigten Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, Cl oder F bedeu-
tet, vorzugsweise Cl oder F bedeutet,
unter Säurekatalyse im Fall der Alkoxygruppe als Abgangsgruppe oder in Gegenwart einer
Base im Fall von Cl oder F als Abgangsgruppe, umgesetzt wird und die entstehende Verbin-
dung der Formel (VI)



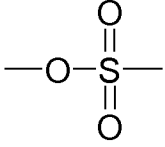
in der K, u, v, R'' und Hal eine der zuvor genannten Bedeutungen haben,
in einer Metathesereaktion mit einer Verbindung der Formel (VII) umgesetzt wird,

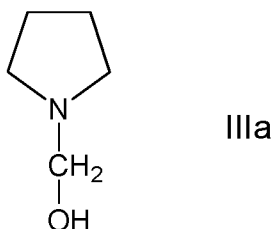


wobei [Kt]⁺ ein Alkalimetallkation oder H⁺ bedeutet und [A]⁻ eine für die Anionen der Formel I
beschriebene Bedeutung hat.

25 Sowohl die Verbindungen der Formel II als auch die Verbindungen der Formel III, wie zuvor
beschrieben, sind in der Regel im Handel erhältlich oder nach bekannten, zum Standard gehö-
renden Verfahren synthetisierbar.

Für die Synthese von Verbindungen der Formel (I), wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt

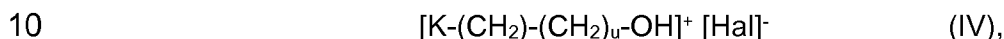
30 beschrieben, wobei SO₃ der Teilstruktur  entspricht und in denen u 0 bedeutet,
kann die Verbindung N-Oxymethylpyrrolidin der Formel (IIIa)



in dem zuvor beschriebenen Syntheseweg für die weitere Umsetzung benutzt werden. Die Verbindung der Formel (IIIa) kann nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise wie in N.J. Putochin, Chem. Berichte, 55, 1922, S.2749-2753 beschrieben.

- 5 Die Umsetzung der Verbindungen der Formel II mit Verbindungen der Formel III, wie zuvor beschrieben, finden in der Regel bei Reaktionstemperaturen zwischen 10°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C statt. In der Regel wird kein Lösungsmittel verwendet.

Die Zwischenverbindungen der Formel (IV)



- wobei K, u und Hal eine der zuvor genannten Bedeutungen haben, werden in der Regel durch Extraktion oder Fällung aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung erhalten. Eine Aufreinigung nach herkömmlichen Methoden, wie beispielsweise der Umkristallisation, ist möglich. Vorzugsweise wird ohne weitere Aufreinigung der Verbindungen weiter umgesetzt.
- 15

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel (IV), wie zuvor beschrieben, mit Verbindungen der Formel (V)



- wobei v und R'' eine zuvor genannte Bedeutung haben und L eine Abgangsgruppe ausgewählt aus einer geradkettigen oder verzweigten Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, Cl oder F bedeutet, vorzugsweise Cl oder F bedeutet, entsprechen einer klassischen Umesterung oder Substitutionsreaktion, deren Reaktionsbedingungen dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Synthese bekannt ist.
- 25

- Ist die Abgangsgruppe L in der Verbindung der Formel V eine Alkoxygruppe, wie zuvor beschrieben, so findet die Umsetzung unter Säurekatalyse statt, beispielsweise in Gegenwart von Schwefelsäure, Toluolsulfonsäure, Methan- oder Ethan-sulfonsäure, Nafion®, Amberlite® oder Amberlyst® in saurer Form.
- 30

- Ist die Abgangsgruppe L in der Verbindung der Formel V Cl oder F, so findet die Umsetzung in Gegenwart einer Base statt, beispielweise anorganischen Basen wie KOH, NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ oder organischen Basen wie Triethylamin, Di-isopropyl-ethylamin oder Pyridin.
- 35

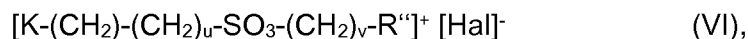
- Diese Substitutionsreaktion findet bevorzugt in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels statt. Die Zugabe der Verbindung der Formel V findet bei Temperaturen zwischen -10° C und Raumtemperatur statt. Um die Reaktion zu vervollständigen kann Erhitzen zum Rückfluss in einigen Fällen empfohlen werden.
- 40

Bei der Umesterung mit Substanzen Formel V, wie beschrieben, in denen die Abgangsgruppe L eine Alkoxygruppe, bevorzugt Methoxy bedeutet, liegt die übliche Zeit der Erwärmung in der

Größenordnung von Stunden, mit Abdestillierung, um den gebildeten Alkohol (Methanol) zu entfernen.

Die aus der Substitutionsreaktion erhaltene Zwischenverbindung (VI)

5

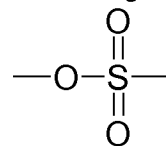


in der K, u, v, R'' und Hal eine der zuvor genannten Bedeutungen haben, wird in einer Metathesereaktion mit einer Verbindung der Formel (VII) umgesetzt wird,

10



wobei [Kt]⁺ ein Alkalimetallkation oder H⁺ bedeutet und [A]⁻ eine für die Anionen der Formel (I) beschriebene Bedeutung oder als bevorzugt beschriebene Bedeutung hat und es entstehen



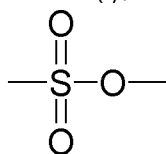
15 Verbindungen der Formel (I), in denen SO₃ der Teilstruktur entspricht.

Die Metathesereaktion wird vorzugsweise in Wasser durchgeführt, wobei Temperaturen von 10°-100°C, vorzugsweise 15°-60°C, besonders bevorzugt Raumtemperatur, geeignet sind.

20 Alternativ kann die Reaktion jedoch auch in organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 10° und 100°C durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind hier Acetonitril, Aceton, 1,4-Dioxan, Dichlormethan, Dimethoxyethan oder ein Alkohol, beispielsweise Methanol, Ethanol oder iso-Propanol.

25 Bevorzugt werden Natrium- oder Kaliumsalze der Verbindungen der Formel (VII) eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, wobei SO₃ der Teilstruktur

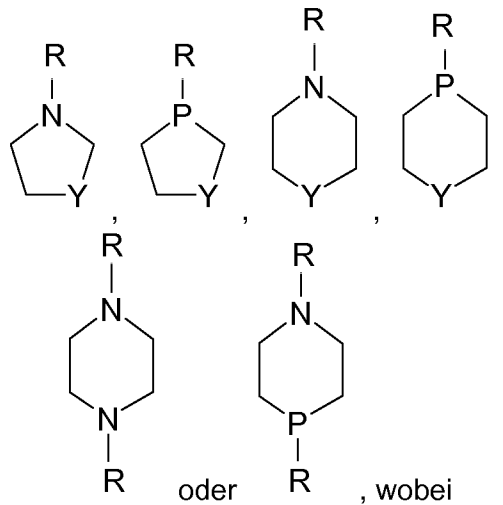


entspricht und u 2, 3, 4 oder 5 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass eine

30 Verbindung der Formel (II)



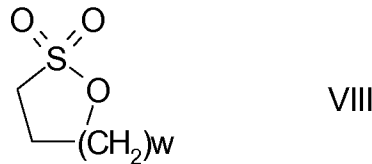
wobei K-1 ausgewählt wird aus der Gruppe R₃N, R₃P,



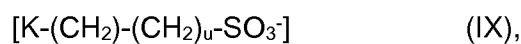
R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, wobei mindestens eine, nicht direkt mit N oder P verbundene CH₂-Gruppe der genannten Reste R durch O ersetzt sein kann,

Y CH₂, O, S oder NR' bedeutet und

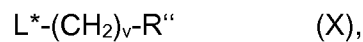
R' Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, zunächst mit einer Verbindung der Formel (VIII)



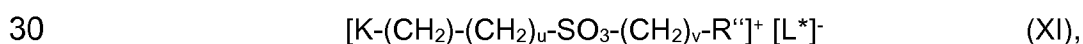
wobei w 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, zu der Zwischenverbindung der Formel (IX)



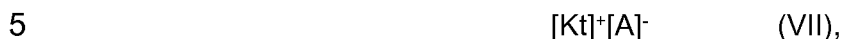
wobei K und u eine zuvor angegebene Bedeutung haben, umgesetzt wird, und anschließend die Zwischenverbindung der Formel IX, mit einem Alkylierungsmittel der Formel (X) umgesetzt wird



wobei v und R'' eine zuvor angegebene oder als bevorzugt angegebene Bedeutung haben und L* CF₃-S(O)₂O, C₄F₉-S(O)₂O, (C₂F₅)₂P(O)O, (C₄F₉)₂P(O)O, (Alkyl)₂O⁺, Alkyl-S(O)₂O, Alkyl-O-S(O)₂O, I oder Br bedeutet, wobei Alkyl jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, und die erhaltene Verbindung der Formel (XI)



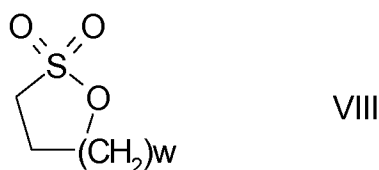
wobei K, u, v, R'' und L* eine zuvor genannte Bedeutung haben, gegebenenfalls mit einer Verbindung der Formel (VII) umgesetzt wird,



wobei $[Kt]^+$ ein Alkalimetallkation oder H^+ bedeutet und $[A]^-$ eine für die Verbindungen der Formel I zuvor beschriebene Bedeutung hat, wenn das Anion $[L^*]^-$ nicht schon einer Bedeutung des Anions $[A]^-$ entspricht.

10

Sultone der der Formel (VIII)



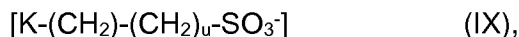
15 wobei w 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, sind kommerziell erhältlich oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie z.B. bei J.F. King et.al in Phosphorus and Sulfur and the Related Elements, 13 (1987), pp.161-175 beschrieben.

20 Die $-(CH_2)$ -Cycloalkylenkette der Verbindung VIII kann auch mindestens eine Doppelbindung enthalten (A.L. Flohic et.al in Synlett, Nr. 5 (2003), pp. 667-670), jedoch nach allgemeinen Fachwissen nicht an den C-Atomen, die mit den Heteroatomen S und O eine direkte Bindung eingehen.

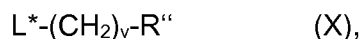
25 Die Umsetzung der kommerziell erhältlichen Verbindungen der Formel II, wie zuvor beschrieben mit den Sultonen der Formel VIII findet ohne Lösungsmittel oder in einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt in einem organischen Lösungsmittel statt, beispielsweise in Toluol, Acetonitril, Dioxan, Aceton, Monoglyme, Diglyme oder in Gemischen von Acetonitril mit Dialkylether, besonders bevorzugt in Toluol statt. Die Reaktion findet bei Temperaturen zwischen $-10^\circ C$ und Raumtemperatur statt. Um die Reaktion zu vervollständigen, kann Erhitzen unter Rückfluss in einigen Fällen empfohlen werden.

30

Die aus diesem Verfahrensschritt erhaltene Zwischenverbindung der Formel (IX)



35 wobei K und u eine der zuvor angegebenen Bedeutung haben, wird mit einem Alkylierungsmittel der Formel (X) umgesetzt



wobei v und R^{''} eine zuvor angegebene Bedeutung haben und L* CF₃-S(O)₂O, C₄F₉-S(O)₂O, (C₂F₅)₂P(O)O, (C₄F₉)₂P(O)O, (Alkyl)₂O⁺, Alkyl-S(O)₂O, Alkyl-O-S(O)₂O, I oder Br bedeutet, wobei Alkyl jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet.

5

Alkylierungsmittel der Formel X sind kommerziell erhältlich oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie z.B. CF₃SO₂O-CH=CH₂ (P.J. Stang und J. Ullmann, Angew. Chem., 103 (1991), S. 1549-1550) oder CH₃SO₂O-CH₂CH=CH₂ (R.F. Hudson and R.J. Withey, J. Chem. Soc. (B), 1966, pp. 237-240).

10

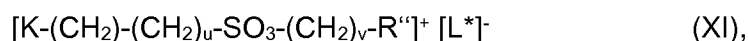
Die Alkylierung kann ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, wobei Temperaturen von 0°-150°C, vorzugsweise 0°-80°C, besonders bevorzugt Raumtemperatur, geeignet sind. Alternativ findet die Reaktion jedoch auch in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels statt, beispielsweise Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Dialkylether, Dichlormethan, Monoglyme, Diglyme, besonders bevorzugt in Acetonitril statt.

15

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 0°C und 80°C. Besonders bevorzugt wird bei Raumtemperatur umgesetzt.

Die aus dieser Alkylierung entstehenden Verbindungen der Formel (XI),

20



wobei K, u, v, R^{''} und L* eine zuvor genannte Bedeutung haben, können je nach Wahl der Abgangsgruppe L* schon eine Verbindung der Formel I darstellen oder es wird in der klassischen Metathesereaktion das gewünschte Anion ausgetauscht, in dem mit einer Verbindung der Formel VII umgesetzt wird,

25



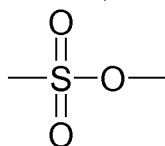
wobei [Kt]⁺ ein Alkalimetallkation oder H⁺ bedeutet und [A]⁻ eine zuvor genannte Bedeutung hat. Für die Metathesereaktion gelten die Ausführungen wie zuvor beschrieben.

30

Alternativ kann die Zwischenverbindung der Formel IX zuerst mit einer Säure [H]⁺[A]⁻ umgesetzt werden, wobei A eine zuvor angegebenen Bedeutung hat, und in einem weiteren Schritt mit einer Diazoverbindung der Formel N₂-(CH₂)_v-R^{''} direkt zu Verbindung der Formel I alkyliert werden, wobei v und R^{''} eine zuvor angegebene Bedeutung haben.

35

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, wobei SO₃ der Teilstruktur



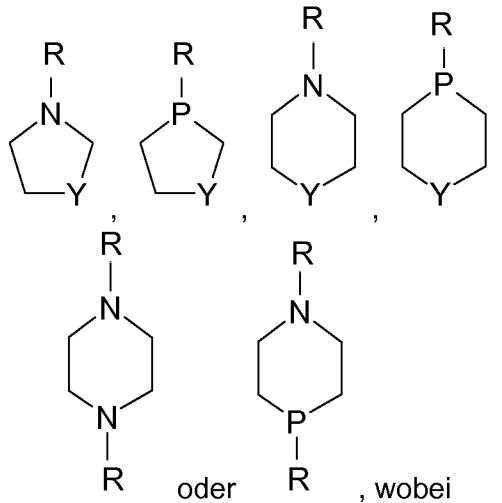
40

entspricht, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel (II)

K-1 (II),

wobei K-1 ausgewählt wird aus der Gruppe R₃N, R₃P,

5



R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, wobei einzelne, nicht direkt mit N oder P verbundene CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können,

10 Y CH₂, O, S oder NR' bedeutet und

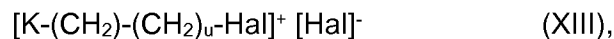
R' Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, zunächst mit einer Verbindung der Formel (XII) umgesetzt wird,



15

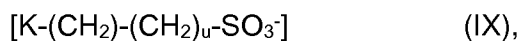
wobei u 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 bedeutet, wobei mindestens eine nicht an Hal angebundene CH₂-Gruppe der -(CH₂)_u-Alkylenkette mit u = 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 durch O ersetzt sein kann oder mindestens eine Doppelbindung enthalten kann und Hal Cl, Br oder I bedeutet, und die entstehende Zwischenverbindung der Formel (XIII)

20



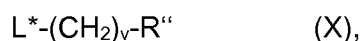
wobei K, u und Hal eine der zuvor genannten Bedeutungen haben, mit einem Alkalimetallsulfit oder Ammoniumsulfit zu einer Zwischenverbindung der Formel IX umgesetzt

25



wobei K und u eine der zuvor angegebenen Bedeutung haben und anschließend mit einem Alkylierungsmittel der Formel (X) alkyliert,

30

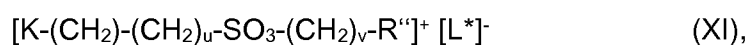


wobei v und R'' eine zuvor angegebene Bedeutung haben und L* CF₃-S(O)₂O, C₄F₉-S(O)₂O, (C₂F₅)₂P(O)O, (C₄F₉)₂P(O)O, (Alkyl)₂O⁺, Alkyl-S(O)₂O, Alkyl-O-S(O)₂O, I oder Br bedeutet, wo-

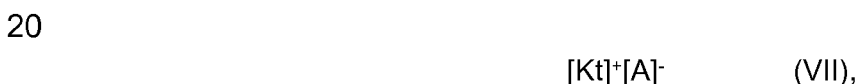
bei Alkyl jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet.

5 Alternativ kann man eine Verbindung der Formel (II), wie zuvor beschrieben, zuerst mit Hal-(CH₂)-(CH₂)_u-S(O)₂ONa der Formel (XIIa) (Hal ist vorzugsweise Br oder I und u hat eine der zuvor genannten Bedeutungen) zu einer Zwischenverbindung der Formel (IX) alkylieren, wie zuvor beschrieben, und weiter mit einem Alkylierungsmittel der Formel (X) umsetzen, wie zuvor beschrieben. Die Herstellungsmethode für die Verbindungen der Formel (XIIa) (u = 0 und 1) ist bei Feng Gao et al. in *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 18 (2008), pp. 5518–5522, beschrieben.

Die aus Alkylierungsreaktion entstehenden Verbindungen der Formel (XI),



15 wobei K, u, v, R'' und L* eine zuvor genannte Bedeutung haben, können je nach Wahl der Abgangsgruppe L* schon eine Verbindung der Formel I darstellen oder es wird in der klassischen Metathesereaktion das gewünschte Anion ausgetauscht, in dem mit einer Verbindung der Formel VII umgesetzt wird,



wobei [Kt]⁺ ein Alkalimetallkation oder H⁺ bedeutet und [A]⁻ eine zuvor genannte Bedeutung hat. Für die Metathesereaktion gelten die Ausführungen wie zuvor beschrieben.

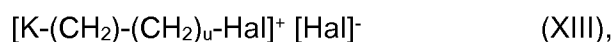
25 Verbindungen der Formel (XII), wie zuvor beschrieben,



30 sind kommerziell erhältlich, wobei u 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 bedeutet und wobei mindestens eine nicht an Hal angebundene CH₂-Gruppe der -(CH₂)_u-Alkylenkette mit u = 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 durch O ersetzt sein kann oder mindestens eine Doppelbindung enthalten kann, oder können aus den kommerziell erhältlichen Verbindungen der Formel HO-(CH₂)-(CH₂)_u-OH, wobei u 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 bedeutet und wobei mindestens eine nicht an den Sauerstoff angebundene

35 CH₂-Gruppe der -(CH₂)_u-Alkylenkette mit u = 3, 4, 5, 6 oder 7 durch O ersetzt sein kann oder mindestens eine Doppelbindung enthalten kann, hergestellt werden. Die Reaktionsbedingungen derartiger Substitutionen sind dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Synthese hinlänglich bekannt.

40 Die entstehende Zwischenverbindung der Formel (XIII)



wobei K, u und Hal eine der zuvor genannten Bedeutungen haben, wird mit einem Alkalimetallsulfit oder Ammoniumsulfit und anschließend mit einer Verbindung der Formel (X) umgesetzt.

5 $L^{*}-(CH_2)_v-R''$ (X), wie zuvor beschrieben.

Die Reaktionsbedingungen für derartige Umsetzungen mit Verbindungen der Formel (X) und der sich anschließenden Metathesereaktion wurden zuvor beschrieben und gelten auch in diesem Verfahren entsprechend.

10

Ein weiterer Gegenstand ist ein Elektrolyt enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I), wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben.

15

Chemisch gesehen ist ein Elektrolyt eine beliebige Substanz, die freie Ionen enthält und dadurch elektrisch leitfähig ist. Das typischste Elektrolyt ist eine ionische Lösung, aber Schmelz- und Festelektrolyte sind ebenfalls möglich.

20

Ein erfindungsgemäßer Elektrolyt oder eine entsprechende Elektrolytformulierung ist daher ein elektrisch leitfähiges Medium, hauptsächlich aufgrund der Anwesenheit mindestens einer Substanz, die in gelöstem und/oder in geschmolzenem Zustand vorliegt, d.h. eine elektrische Leitfähigkeit durch Bewegung von Ionenspezies unterstützt.

Die Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, übernehmen in dem Elektrolyten die Funktion eines Additivs.

25

Für den Einsatz in Lithium-Batterien, Lithium-Ionen-Batterien oder Lithium-Kondensatoren übernehmen die Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben, die Funktion eines Additivs, die insbesondere positiv auf die Erzeugung der SEI einwirken.

30

Für den Einsatz in Solarzellen, elektrochromatischen Vorrichtungen, Sensoren oder Biosensoren übernehmen die Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben, die Funktion eines Additivs.

35

Werden die Verbindungen der Formel I demzufolge als Additiv in den erfindungsgemäßen Elektrolyten eingesetzt, so liegt die typische Konzentration zwischen 0,05 und 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolyten.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung bezieht sich die Molarität auf die Konzentration bei 25°C.

40

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen der Formel (I), wie zuvor beschrieben, als Additiv in Elektrolyten.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I), wie zuvor beschrieben, in Lithium-Batterien oder Lithium-Ionen-Batterien verwendet bzw. werden bevorzugt in Elektrolyten eingesetzt, die für diese elektrochemischen Vorrichtungen geeignet sind.

- 5 Bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Elektrolyt daher neben den Verbindungen der Formel (I), wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben, ein Leitsalz, bevorzugt ausgewählt aus einem Lithiumsalz und/oder einem Tetraalkylammoniumsalz, wobei die Alkylgruppen jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform bei Verwendung des Elektrolyten in Lithium- oder Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Ionen Kondensatoren, ist das Leitsalz ein Lithiumleitsalz wie LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiF}_5\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)$, $\text{LiF}_5\text{P}(\text{C}_3\text{F}_7)$, $\text{LiF}_5\text{P}(\text{C}_4\text{F}_9)$, $\text{LiF}_3\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiF}_3\text{P}(\text{C}_4\text{F}_9)_3$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ oder $\text{LiF}_2\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform bei Verwendung des Elektrolyten in Doppelschicht- oder Superkondensatoren, ist das Leitsalz ein Tetraalkylammoniumsalz aus der Gruppe $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{BF}_4$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{PF}_6$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)][\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)][\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{PF}_5(\text{C}_2\text{F}_5)]$,
- 20 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)][\text{PF}_5(\text{C}_2\text{F}_5)]$.

Bevorzugt werden 0,45 bis 2 molare, besonders bevorzugt 1 molare Lösungen des Lithium-Leitsalzes in einem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch verwendet.

- 25 Die erfindungsgemäßen Elektrolyte enthalten vorzugsweise ein aprotisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, sowie gegebenenfalls ein oder mehr weitere Additive. Sie können in Kombination mit weiteren Leitsalzen und/oder Zusatzstoffen, als Bestandteil eines Polymer-elektrolyts oder Phasentransfermediums verwendet werden.
- 30 Vorzugsweise besteht das aprotische Lösungsmittel des Elektrolyten aus organischen offenkettigen oder zyklischen Carbonaten, Carbonsäureestern, Nitrilen, Silanen oder Sulfonsäureestern oder einem Gemisch daraus. Nitrile, insbesondere Acetonitril, werden als Lösungsmittel vorzugsweise in Doppelschichtkondensatoren eingesetzt.
- 35 Bevorzugte offenkettige oder zyklische Carbonate sind Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.
Bevorzugte Carbonsäureester sind Ethylacetat oder Methylpropionat.
Bevorzugte Nitrile sind Adipinsäuredinitril, Valeronitril und Acetonitril, besonders bevorzugt ist Acetonitril.
- 40 Das organische Lösungsmittel ist vorzugsweise in 5 bis 90 Gewichtsprozent, vorzugsweise in 40 bis 90 Gewichtsprozent in dem Elektrolyt enthalten, wobei sich die Gewichtsprozentangabe auf den gesamten Elektrolyten bezieht.

Weitere Additive können beispielsweise aus den bekannten Additiven Vinylencarbonat, Propan-
sulton, Vinylacetat, Biphenyl, Cyclohexylbenzen, organischen Aminen, beispielsweise Trial-
kylaminen, Dialkylphenylaminen oder N-silylierte Amine, wie Trimethylsilylimidazol als Beispiel
für ein N-silyliertes cyclisches Amin, oder verschiedenen Sulphonen, beispielsweise Diphe-
nylsulphon, ausgewählt werden, wobei die Alkylgruppen in den erwähnten Aminen jeweils un-
abhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen
sein können.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind neben den erfindungsgemäßen Additiven der For-
mel I, wie zuvor beschrieben, auch die Additive der genannten Gruppe Vinylencarbonat, Pro-
pansulton, Vinylacetat, Biphenyl, Cyclohexylbenzen, organische Amine, N-silylierte Amine oder
Sulphone, wobei die Alkylgruppen in den erwähnten Aminen jeweils unabhängig voneinander
eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen sein können, in dem
Elektrolyten enthalten.

Eine andere Klasse von Additiven, die enthalten sein können, sind Additive, die eine Gelbildung
hervorrufen für sogenannte Gel-Elektrolyte, das sind Elektrolyte, die einen „quasi-soliden“ Zu-
stand einnehmen. Sie haben strukturelle Eigenschaften von Festelektrolyten, behalten aber
leitfähige Eigenschaften wie Flüssigelektrolyte.

Derartige Gel-Additive können von anorganischen partikulären Materialien ausgewählt werden,
beispielsweise SiO_2 , TiO_2 oder Al_2O_3 . Die erfindungsgemäßen Elektrolyte können derartige Gel-
Additive in 0,01 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, bezogen auf den Gesamt-Elektrolyten, vor-
zugsweise in 1 bis 10 Gewichtsprozent.

Bei Vorhandensein eines Lösungsmittels in dem erfindungsgemäßen Elektrolyten kann weiter-
hin ein Polymer enthalten sein, wobei es sich bei dem Polymer um Polyvinylidenfluorid, Polyvi-
nyliden-Hexafluorpropylen-, Polyvinyliden-Hexafluorpropylen-Chlortrifluorethylen-Copolymere,
Nafion, Polyethylenoxid, Polymethylmethacrylat, Polyacrylnitril, Polypropylen, Polystyrol, Polyb-
utadien, Polyethylenglycol, Polyvinylpyrrolidon, Polyanilin, Polypyrrol, Polythiophen handelt.

Diese Polymere werden den Elektrolyten zugesetzt, um Flüssigelektrolyte in quasi-feste oder
Festelektrolyte umzuwandeln und so die Lösungsmittelretention zu verbessern, vor allem beim
Altern.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrolyte erfolgt nach Methoden, die dem Fachmann
auf dem Gebiet der Herstellung von Elektrolyten bekannt ist, in der Regel durch Lösen des Leit-
salzes in dem entsprechenden Lösungsmittelgemisch und Zugabe der erfindungsgemäßen Ad-
ditive der Formel I, wie zuvor beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektrochemische oder elektrooptische Vorrich-
tung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, wie zuvor beschrieben oder als be-
vorzugt beschrieben.

Vorzugsweise kann die Vorrichtung eine Lithium-Batterie, eine Lithium-Ionen-Batterie, ein Doppelschichtkondensator, ein Lithium-Ionen-Kondensator, eine Solarzelle, ein elektrochromes Display, ein Sensor oder ein Biosensor sein.

5 Bevorzugt ist die Solarzelle eine Farbstoffsolarzelle.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Verbindung der Formel I, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben in elektrochemischen oder elektrooptischen Vorrichtungen, wie zuvor beschrieben.

10 Eine Lithium-Batterie ist eine Batterie, in der als negative Elektrode eine Lithium-Metall-Elektrode verwendet wird

Eine Lithium-Ionen-Batterie verwendet als negative Elektrode Materialien, in die Lithium-Ionen reversibel ein- und ausgelagert werden können. Beispiele hierfür sind Graphit, Silizium oder Silizium –Kohlenstoff-Komposite, Zinnoxide oder Lithiumtitanoxide.

15

Der generelle Aufbau derartiger elektrochemischer und elektrooptischer Vorrichtungen ist bekannt und dem Fachmann auf diesem Gebiet geläufig, beispielsweise für Batterien in Linden's Handbook of Batteries (ISBN 978-0-07-162421-3).

20 Beispielsweise besteht die Anode aus Kohlenstoff/Graphit, die Kathode aus einem Lithium-Metalloxid oder Lithiumphosphat und der Separator aus Polypropylen/Polyethylen oder keramischer Folie.

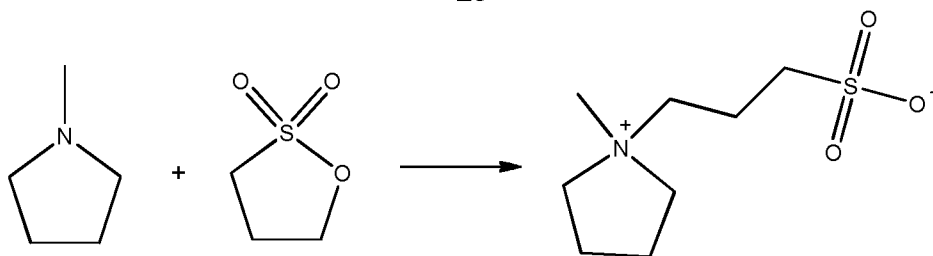
25 Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

30 Die synthetisierten Verbindungen werden durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die NMR-Proben werden in 5mm NMR-Röhrchen bei 25°C in einem Bruker Avance III Spektrometer, ausgestattet mit einem 9.3980 T Kryomagnet, vermessen. Die ^1H und ^{19}F NMR-Spektren werden gemessen, in dem ein 5 mm Kombinations- $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -Messkopf verwendet wird, der bei 400.17 und 376.54 MHz arbeitet. Die ^{13}C NMR-Spektren werden erhalten, in dem ein 5mm Breitband-Invers-Messkopf bei 100.62 MHz verwendet wird. Die Referenz bei den ^1H NMR-

35 Spektren bildet Tetramethylsilan (TMS) unter Benutzung der chemischen Verschiebungen der Lösungsmittel CHCl_3 (7.23 ppm) und CH_3CN (1.96 ppm). Entsprechendes gilt für die ^{13}C NMR-Spektren: CHCl_3 (77.24 ppm) und CH_3CN (118.70 ppm).

Beispiele:

40 Beispiel 1. Synthese von 3-(1-Methylpyrrolidinium-1-yl)propan-1-sulfonat

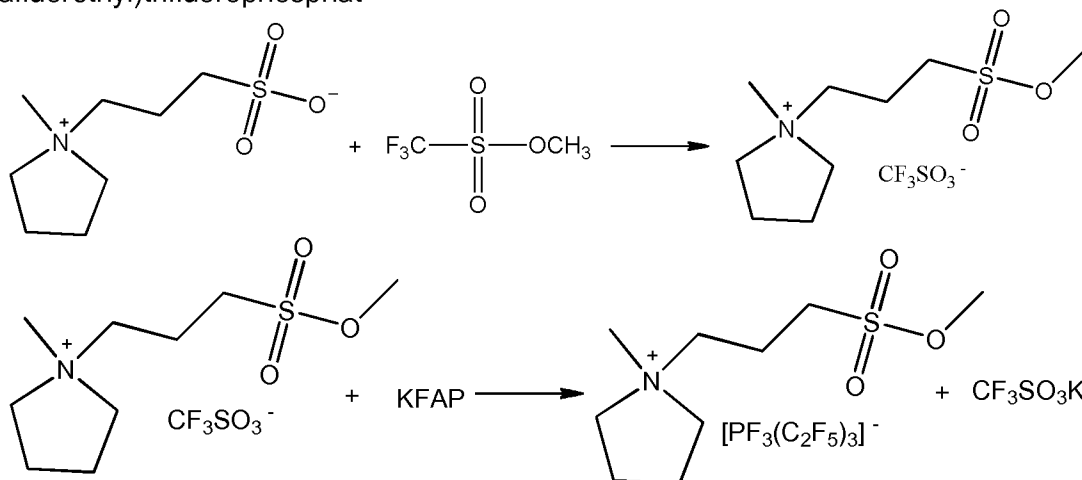


Zu 23,8 g (195 mmol) 1,3-Propansulton in 50 mL Toluol werden unter Kühlung im Eis-Bad 16,8 g (197 mmol) Methylpyrrolidin langsam zugetropft. Der Niederschlag wird filtriert, zwei Mal mit Toluol gewaschen und im Vakuum (10^{-3} hPa) getrocknet. Man erhält 37,1 g 3-(1-Methylpyrrolidinium-1-yl)-propan-1-sulfonat als hygroskopischen, farblosen Feststoff. Die Ausbeute ist 92 %.

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: D_2O), δ (ppm): 3,98(m, 6H); 3,55 (s, 3H); 3,42 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H); 2,74 (m, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Lösungsmittel: D_2O), δ (ppm): 64,5 s; 62,4 s; 48,1s; 47,5 s; 21,3 s; 19,3 s.

Beispiel 2. Synthese von 1-(3-(Methoxysulfonyl)propyl)-1- methylpyrrolidinium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



Es werden 6,3 g (30,3 mmol) 3-(1-methylpyrrolidinium-1-yl)propan-1-sulfonat in 10 mL Acetonitril suspendiert und mit 5,6 g (34,0 mmol) Methyltriflat versetzt. Der Feststoff löst sich in einer exothermen Reaktion vollständig auf und die Reaktionsmischung wird für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei Zugabe von 14,7 g (30,3 mmol) Kalium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat (KFAP) in 50 mL eiskaltem Wasser bildet sich ein grobkörniger Niederschlag. Der Feststoff wird isoliert, vier Mal mit je 40 mL Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Man erhält 19,2 g 1-(3-(Methoxysulfonyl)propyl)-1- methylpyrrolidinium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat als schwach gelben Feststoff. Die Ausbeute ist 95 %.

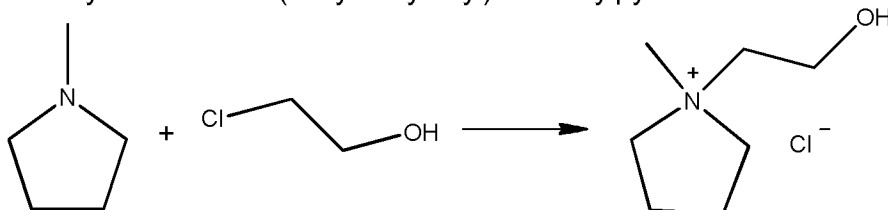
$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3CN), δ (ppm): 3,91 (s, 3H); 3,44 (m, 4H); 3,36 (m, 2H); 3,24 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H); 2,97 (s, 3H); 2,25 (m, 2H); 2,19 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Kation) (Lösungsmittel: CD_3CN), δ (ppm): 64,7; 61,6; 56,7; 48,2; 45,2; 21,2; 18,5.

Elementaranalyse; berechnet (gefunden), %: C 27,00 (27,22), H 3,02 (3,02), N 2,10 (2,07), S 4,80 (4,85)

5

Beispiel 3. Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)-1-methylpyrrolidinium-chlorid

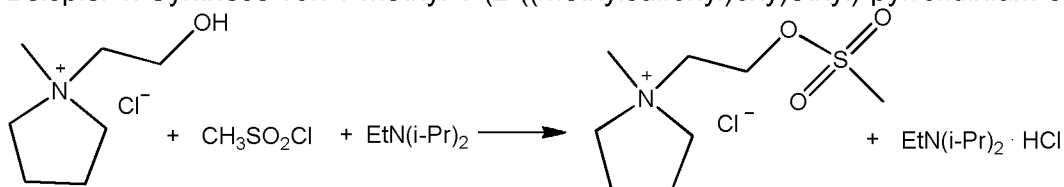


Es werden 14,8 g (174 mmol) Methylpyrrolidin in 20 mL Chlorethanol für 7 Stunden auf 70 °C erwärmt. Die klare, leicht gelbe Lösung wird mit 25 mL Diethylether versetzt wodurch das Produkt ausfällt. Der Niederschlag wird filtriert, mit Diethylether gewaschen und man erhält 28 g 1-(2-Hydroxyethyl)-1-methylpyrrolidinium-chlorid als leicht gelben, wachsartigen Feststoff. Die Ausbeute ist 97 %.

15 ^1H -NMR (Lösungsmittel: CD_3CN), δ (ppm): 6,05 (t, $J = 5,7$ Hz, 1H); 3,91 (m, 2H); 3,62 (m, 4H); 3,52 (m, 2H); 3,15 (s, 3H); 2,14 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Lösungsmittel: CD_3CN), δ (ppm): 66,6 s; 66,2 s; 56,9 s; 49,5 s; 22,3 s.

20 Beispiel 4. Synthese von 1-Methyl-1-(2-((methylsulfonyl)oxy)ethyl)-pyrrolidinium-chlorid

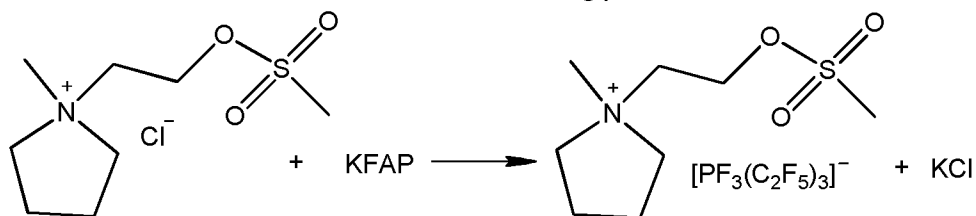


Es werden 5,3 g (32 mmol) 1-(2-hydroxyethyl)-1-methylpyrrolidinium-chlorid in 25 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 4,6 g (35,7 mmol) Di-isopropyl-ethylamin versetzt. Anschließend werden bei Kühlung im Eisbad langsam 5 g (43 mmol) Methansulfonsäurechlorid zugetropft, wobei die Temperatur unter 15 °C gehalten wird. Das Produkt fällt als farbloser Feststoff aus und wird nach vier Stunden Reaktionszeit durch Filtration isoliert. Man erhält 5,2 g 1-Methyl-1-(2-(methylsulfoxy)ethyl)pyrrolidinium-chlorid. Die Ausbeute ist 66 %.

30 ^1H -NMR (Lösungsmittel: $\text{DMSO}-\text{D}_6$), δ (ppm): 4,75 (m, 2H); 3,94 (m, 2H); 3,61 (m, 4H); 3,38 (s, 3H); 3,13 (s, 3H); 2,09 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Lösungsmittel: $\text{DMSO}-\text{D}_6$), δ (ppm): 64,9 s; 64,6 s; 61,7 s; 48,2 s; 37,7 s; 21,3 s.

35 Beispiel 5. Synthese von 1-Methyl-1-(2-((methylsulfonyl)oxy)ethyl)-pyrrolidinium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



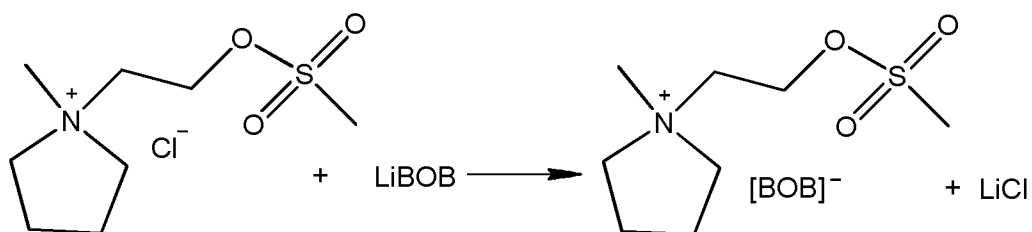
Man löst 5,2 g (21 mmol) 1-methyl-1-(2-(methylsulfoxy)ethyl)pyrrolidinium-chlorid in 20 mL eiskaltem Wasser auf und gibt 9,7 g (20 mmol) KFAP als wässrige Lösung zu. Der entstehende Niederschlag wird filtriert, fünf Mal mit je 30 mL eiskaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Man erhält 12,6 g 1-Methyl-1-(2-(methylsulfonyloxy)ethyl)-pyrrolidinium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat als schwach rosa gefärbten Feststoff. Die Ausbeute ist 96 %.

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3CN), δ (ppm): 4,59 (m, 2H); 3,68 (m, 2H); 3,52 (m, 4H); 3,13 (s, 3H); 3,03 (s, 3H); 2,19 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Kation) (Lösungsmittel: CD_3CN), δ (ppm): 66,9 s; 64,7 s; 63,8 s; 50,0 s; 38,3 s; 22,4 s.

15

Beispiel 6. Synthese von 1-Methyl-1-(2-((methylsulfonyl)oxy)ethyl)-pyrrolidinium-bis(oxalatoborat)



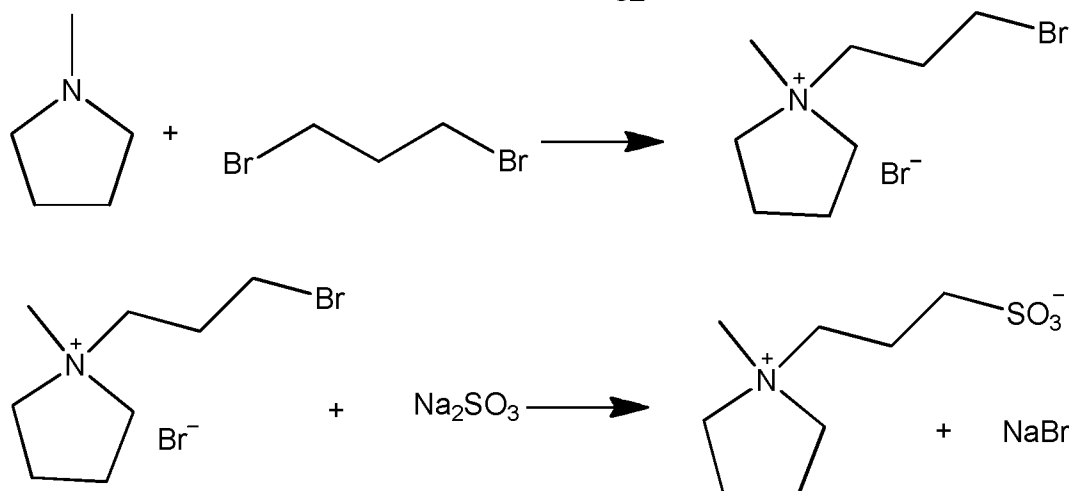
20

Die Synthese erfolgt analog zu Beispiel 5 durch Umsetzung mit Lithium-bis(oxalato)borat. Ausbeute ist 86 %.

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: DMSO-D_6), δ (ppm): 4,68 (m, 2H); 3,81 (m, 2H); 3,54 (m, 4H); 3,31 (s, 3H); 3,06 (s, 3H); 2,11 (m, 4H).

$^{11}\text{B-NMR}$ (Lösungsmittel: DMSO-d_6) δ (ppm): 7,4 (s),

Beispiel 7. Alternative Synthese von 3-(1-Methylpyrrolidinium-1-yl)propan-1-sulfonat



Es werden 16,1 g (79,6 mmol) 1,3-Dibrompropan in 25 mL THF gelöst und mit 6,0 g (70,6 mmol) Methylpyrrolidin versetzt. Bereits gegen Ende der Zugabe bildet sich ein fein verteilter farbloser Niederschlag. Die Mischung wird für 25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der farblose Niederschlag wird durch Filtration isoliert. Man erhält 17,2 g 1-(3-brompropyl)-1-methylpyrrolidinium-bromid als farblosen, hygroskopischen Feststoff. Ausbeute 85 %.

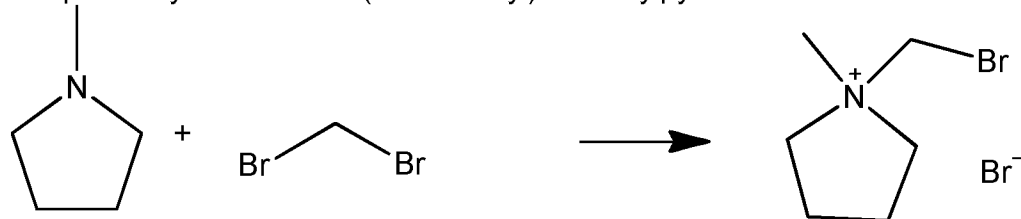
¹H-NMR (Lösungsmittel: CD₃CN), δ (ppm): 3,59 (m, 8H), 3,09 (s, 3H), 2,35 (m, 2H), 2,16 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (Lösungsmittel:CD₃CN), δ (ppm): 65,8, 63,6, 49,7, 30,9, 28,2, 22,7.

Eine wässrige Lösung von 1-(3-brompropyl)-1-methylpyrrolidinium-bromid (1,9 g; 6,5 mmol) wird mit 1,0 g Natriumsulfit (8,3 mmol) versetzt und für drei Stunden auf 85 °C erwärmt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und man erhält 3-(1-methylpyrrolidinium)propan-1-sulfonat als farblosen Feststoff. Der Umsatz ist quantitativ.

NMR entspricht dem Produkt aus der Reaktion von Methylpyrrolidin mit 1,3-Propansulton (Beispiel 1).

Beispiel 8. Synthese von 1-(Brommethyl)-1-methylpyrrolidinium-bromid



Es werden 21.5 g (123.7 mmol) Dibrommethan in 20 mL THF gelöst und mit 9.6 g (112.7 mmol) Methylpyrrolidin versetzt. Bereits gegen Ende der Zugabe bildet sich ein fein verteilter farbloser Niederschlag. Die Mischung wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der farblose Niederschlag wird durch Filtration isoliert und mit THF gewaschen. Man erhält 4.8 g 1-(Brommethyl)-1-methylpyrrolidinium-bromid als farblosen, hygroskopischen Feststoff. Ausbeute 16 %.

Durch längere Reaktionszeit wird die Ausbeute erhöht. Aus ruhender Lösung fällt das Produkt in Form feiner Nadeln an.

5 ^1H NMR (Lösungsmittel: DMSO- D_6), δ (ppm): 5.56 (s, 2H), 3.68 (m, 4H), 3.21 (s, 3H), 2.15 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (Lösungsmittel: DMSO- D_6), δ (ppm): 63.9 s, 57.4 s, 48.7 s, 21.8 s.

Elektrochemische Charakterisierung:

Test Set-up

10 Als Testzellen werden Lithium-Ionen-Zellen bestehend aus einer Graphitelektrode, einem Polyolefin-basiertem Separator und einer LiNiMnCoO₂-Elektrode (Elektrodenfläche je 25 cm², Pouch-Cell-Aufbau) verwendet.

Vor dem Bau der Testzellen werden beide Elektroden bei 120 °C und Vakuum, sowie der Separator bei 50 °C ohne Vakuum min. 24 h getrocknet.

15 Testzellenbau:

- Die Anode wird mittig auf die kaschierte Aluminiumfolie gelegt, sodass der Ableiter ca. 20 mm über die Folie hinausragt.
- Die Kathode wird so auf die Anode gelegt, dass die Anode einen gleichmäßigen Rahmen um die Kathode bildet.
- 20 • Eine zweite kaschierte Aluminiumfolie wird so platziert, dass beide Folien deckungsgleich übereinander liegen. Zur Vermeidung von Kurzschlüssen wird jeweils zwischen Stromableiter und kaschierter Aluminiumfolie eine PE Folie gelegt.
- An der oberen Kante wird mit der Schweißzange (Temperatur 225°C) eine Schweißnaht setzen, sodass der Elektrodenstapel nicht mehr verrutschen kann.
- 25 • Unter Argon Schutzgasatmosphäre werden beide Elektroden mit jeweils 1ml des zu testenden Elektrolyten benetzt und ein Polyolefinseparator, der zuvor 5 min in eine mit Elektrolyt gefüllte Petrischale gelegt wurde, zwischen Anode und Kathode platziert.
- Linke und rechte Seite der Testzelle wird mit einer Schweißzange (225°C) zugeschweißt. Die Testzelle wird mit dem Vakuumschweißgerät evakuiert und verschlossen.
- 30 • Spannung und Widerstand der Testzelle werden mit einem handelsüblichen Multimeter überprüft und zwischen -0,200 bis 0,200 V bzw. zwischen 0,05 und 1 Ohm liegen. Zellen, die außerhalb der Werte liegen, werden nicht verwendet.

Messprogramm

35 • Alle Testzellen werden zwischen 3,0V und 4,2V bei 25°C gezykelt. Hierbei werden folgende Stromraten verwendet:

- Phase 1:
 - Zyklus 1 -50: Laderate:0,3C Entladerate 0,3C
- Phase 2:
 - 40 ▪ Zyklus 51: Laderate:1C Entladerate 1C
 - Zyklus 52: Laderate:1C Entladerate 2C
 - Zyklus 53: Laderate:1C Entladerate 4C
 - Zyklus 54: Laderate:1C Entladerate 6C

- Zyklus 55: Laderate:1C Entladerate 8C
 - Zyklus 56: Laderate:1C Entladerate 10C
 - Phase 3:
 - Zyklus 57 – 107: Laderate:1C Entladerate 1C
- 5 ○ Weitere Phasen: Analog Phase 2 und 3
- Folgende Parameter werden pro Zyklus aufgenommen:
 - Ladekapazität und Entladekapazität in mAh
 - Innenwiderstand im geladenen Zustand (4,2V)
- 10 ○ Innenwiderstand im ungeladenen Zustand (3V)

Als Messgerät/Zyklisierer wird ein handelsübliches Gerät der Firma BaSyTec verwendet
 Beispiel A: Referenz/Vergleichssystem

15 Der obengenannte Testsetup wird mit dem Elektrolytsystem 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1) durchgeführt (EC = Ethylencarbonat, DMC – Dimethylcarbonat)
 Die Belastbarkeit (1C -10C – Die Entladekapazität bei 1C wird als 100% gesetzt) zeigt Figur 1.

Die folgenden Tabellen geben die Ergebnisse wieder:
 Tabelle 1 gibt die Ergebnisse des Belastungstests wieder:

20

| | | | | | | |
|---------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| C-Rate | 1C | 2C | 4C | 6C | 8C | 10C |
| Relative Entladekapazität | 100% | 96% | 85% | 64% | 48% | 35% |

Figur 2 zeigt den Verlauf des Innenwiderstands im ungeladenen Zustand (3,0V).

25 Tabelle 2 ist eine Zusammenfassung des Zyklentests (die Entladekapazität im 10. Zyklus wird auf 100% gesetzt)

| | | | | | | | |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Zyklus | 50 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | |
| Rel. Entladekapazität | 99 | 94 | 93 | 93 | 92 | 91 | % |
| Innenwiderstand bei 3,0V | 0,9 | 1,0 | 1,1 | 1,3 | 1,4 | 1,6 | Ohm |
| Innenwiderstand bei 4,2V | 3,7 | 3,6 | 3,8 | 4,2 | 4,7 | 4,9 | Ohm |
| | | | | | | | |

Tabelle 3 ist eine Zusammenfassung der relativen Entladekapazität bei 10C (die Entladekapazität der 1. 1C-Entladung wird auf 100% gesetzt)

30

| | | | | | | | | |
|---------------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|---|
| Nummer der Wiederholung des Belastungstests | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| Relative Entladekapazität bei 10C | 35 | 30 | 30 | 25 | 25 | 23 | 20 | % |

Zusammenfassend zeigt sich bei der ersten Belastung mit 10C eine entnehmbare Kapazität von knapp 35% (Figur 1). Diese fällt mit zunehmender Wiederholung der Belastung. Beim 7. Durchlauf (ca. 500. Zyklus Figur 2) wird lediglich eine entnehmbare Kapazität von ca. 20% gemessen. Selbst nach der ersten starken Belastung von 10C erreicht die Zelle nicht die zuvor gemessenen Kapazitätswerte (Figur 2). Zugleich ist auffällig, dass der Innenwiderstand im geladenen Zustand über die Zyklenzahl (Figur 3) leicht, im ungeladenen Zustand (Figur 4) stark ansteigt.

5

Beispiel B: Elektrolyt, enthaltend 1-(3-(Methoxysulfonyl)propyl)-1-methylpyrrolidinium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat

10

Der obengenannte Testsetup wird mit dem Elektrolytsystem 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1) + 1% 1-(3-(methoxysulfonyl)propyl)-1-methylpyrrolidinium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat durchgeführt.

15

Die Figuren 3 und 4 sowie die Tabellen 4 bis 6 zeigen die Ergebnisse. Figur 3 zeigt die Belastbarkeit 1C bis 10C: die Entladekapazität bei 1C wird als 100% gesetzt.

Die Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse des Belastungstests:

| C-Rate | 1C | 2C | 4C | 6C | 8C | 10C |
|---------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Relative Entladekapazität | 100% | 97% | 89% | 70% | 48% | 32% |

20

Den Verlauf des Innenwiderstands im ungeladenen Zustand (3V) zeigt Figur 4.

Die Tabelle 5 gibt eine Zusammenfassung des Zyklentests (die Entladekapazität im 10. Zyklus wird auf 100% gesetzt).

25

| Zyklus | 50 | 100 | 200 | 300 | 400 | |
|--------------------------|------|------|------|------|------|-----|
| Rel. Entladekapazität | 100 | 98 | 98 | 99 | 98 | % |
| Innenwiderstand bei 3V | 0,94 | 0,95 | 0,99 | 1,02 | 1,05 | Ohm |
| Innenwiderstand bei 4,2V | 2,07 | 2,14 | 1,99 | 2,02 | 2,14 | Ohm |
| | | | | | | |

Die Tabelle 6 gibt eine Zusammenfassung der relativen Entladekapazität bei 10C (die Entladekapazität der 1. 1C-Entladung wird auf 100% gesetzt).

| Nummer der Wiederholung des Belastungstests | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
|---------------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|---|
| Relative Entladekapazität bei 10C | 32 | 25 | 28 | 25 | 27 | 26 | 25 | % |

30

Zusammenfassend zeigt sich bei der ersten Belastung mit 10C eine entnehmbare Kapazität von 32% (Figur 5). Anders als bei der Referenz fällt mit zunehmender Wiederholung der Belastung

signifikant weniger ab und erreicht auch nach dem siebten Durchlauf (400 Zyklen) noch 25%. Die Referenz fällt unter gleichen Bedingungen auf 20%

Anders als in der Referenzzelle (Beispiel A) wird selbst nach mehrfacher Belastung mit 10C die in den ersten Zyklen gemessene Kapazität wieder erhalten. Die Zelle altert deutlich langsamer und zeigt ein erstaunlich geringes Kapazitätsfading.

Zugleich ist der sehr konstante Verlauf der Innenwiderstände auffällig. Insbesondere im entladenen Zustand bleibt er über 400 Zyklen sehr konstant und zeigt im Vergleich zur Referenz eine Verringerung um den Faktor 2.

Beispiel C: Elektrolyt enthaltend 1-Methyl-1-(2-(methylsulfoxy)ethyl)-pyrrolidinium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat

Der obengenannte Testsetup wird mit dem Elektrolytssystem 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1) + 1% 1-Methyl-1-(2-(methylsulfoxy)ethyl)-pyrrolidinium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat durchgeführt.

Die Figuren 5 und 6 sowie die Tabellen 7 bis 9 zeigen die Ergebnisse

Figur 5 zeigt die Belastbarkeit 1C bis 10C: die Entladekapazität bei 1C wird als 100% gesetzt.

Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse des Belastungstests:

| C-Rate | 1C | 2C | 4C | 6C | 8C | 10C |
|---------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Relative Entladekapazität | 100% | 98% | 90% | 71% | 54% | 43% |

Figur 6 zeigt den Verlauf des Innenwiderstands im ungeladenen Zustand (3,0V).

Die Tabelle 8 zeigt die Zusammenfassung des Zyklentests (die Entladekapazität im 10. Zyklus wird auf 100% gesetzt).

| Zyklus | 50 | 100 | 200 | 300 | 400 | |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Rel. Entladekapazität | 100 | 98 | 96 | 95 | 95 | % |
| Innenwiderstand bei 3,0V | 0,9 | 0,9 | 1,0 | 1,0 | 1,1 | Ohm |
| Innenwiderstand bei 4,2V | 3,6 | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 2,3 | Ohm |

Die Tabelle 9 gibt eine Zusammenfassung der relativen Entladekapazität bei 10C (die Entladekapazität der 1. 1C-Entladung wird auf 100% gesetzt).

| Nummer der Wiederholung des Belastungstests | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
|---------------------------------------------|----|----|----|----|----|----|---|
| Relative Entladekapazität bei 10C | 43 | 42 | 39 | 39 | 35 | 36 | % |

Zusammenfassend zeigt sich bei der ersten Belastung mit 10C eine im Vergleich zur Referenz deutlich höhere entnehmbare Kapazität von 43% (Figur 5).

Zugleich ist wie bei Beispiel B der sehr konstante Verlauf der Innenwiderstände auffällig. Dieser liegt insbesondere im entladenen Zustand, wie bei Beispiel B, bei sehr niedrigen Werten und deutlich unter der Referenz (Verringerung um den Faktor 2.)

Auch mit diesem Additiv wird eine deutlich geringere Alterung und Kapazitätsfading erreicht.

Beispiel D: Elektrolyt enthaltend 1-Methyl-1-(2-(methylsulfoxy)ethyl)- pyrrolidinium-bis(oxalato)borat

Der obengenannte Testsetup wird mit dem Elektrolytsystem 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1) + 1% 1-Methyl-1-(2-(methylsulfoxy)ethyl)- pyrrolidinium- bis(oxalato)borat durchgeführt.

Die Figuren 7 und 8 sowie die Tabellen 10 bis 12 zeigen die Ergebnisse.

Figur 7 zeigt die Belastbarkeit 1C bis 10C: Die Entladekapazität bei 1C wird als 100% gesetzt.

Tabelle 10 zeigt den Belastungstest:

| C-Rate | 1C | 2C | 4C | 6C | 8C | 10C |
|---------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Relative Entladekapazität | 100% | 98% | 85% | 68% | 52% | 40% |

Figur 8 zeigt den Verlauf des Innenwiderstands im ungeladenen Zustand (3,0V).

Tabelle 11 zeigt die Zusammenfassung des Zyklentests (die Entladekapazität im 10. Zyklus wird auf 100% gesetzt).

| Zyklus | 50 | 100 | 200 | 300 | 400 | |
|--------------------------|------|------|------|------|-----|-----|
| Rel. Entladekapazität | 98 | 97 | 96 | 96 | | % |
| Innenwiderstand bei 3,0V | 0,99 | 0,98 | 0,99 | 0,99 | | Ohm |
| Innenwiderstand bei 4,2V | 2,2 | 2,1 | 2,0 | 2,0 | | Ohm |

Tabelle 12 zeigt die Zusammenfassung der relativen Entladekapazität bei 10C (die Entladekapazität der 1. 1C Entladung wird auf 100% gesetzt).

| Nummer der Wiederholung des Belastungstests | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | |
|---------------------------------------------|----|----|----|----|--|--|--|---|
| Relative Entladekapazität bei 10C | 40 | 39 | 39 | 38 | | | | % |

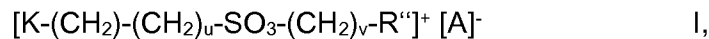
Ähnlich wie in den Beispielen B und C zeigt sich bei der Belastung mit 10C eine im Vergleich zur Referenz deutlich höhere entnehmbare Kapazität von 40% Zugleich ist wie bei Beispiel B und C der sehr konstante Verlauf der Innenwiderstände auffällig. Dieser liegt insbesondere im entladenen Zustand deutlich unter der Referenz.

Verzeichnis der Figuren:

- Figur 1 zeigt die Belastbarkeit 1C bis 10C des Referenzsystems 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1).
Figur 2 zeigt den Verlauf des Innenwiderstands im ungeladenen Zustand (3,0V) des Referenz-
5 systems 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1).
Figur 3 zeigt die Belastbarkeit 1C bis 10C des Beispiels B 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1), 1% 1-(3-(Methoxysulfonyl)propyl)-1-methylpyrrolidinium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat
Figur 4 zeigt den Verlauf des Innenwiderstands im ungeladenen Zustand (3,0V) des Beispiels B
10 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1), 1% 1-(3-(Methoxysulfonyl)propyl)-1-methylpyrrolidinium-
tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat.
Figur 5 zeigt die Belastbarkeit 1C bis 10C des Beispiels C 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1), 1% 1-Methyl-1-(2-(methylsulfoxy)ethyl)-pyrrolidinium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat.
Figur 6 zeigt den Verlauf des Innenwiderstands im ungeladenen Zustand (3,0V) des Beispiels C
15 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1), 1% 1-Methyl-1-(2-(methylsulfoxy)ethyl)-pyrrolidinium-
tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat.
Figur 7 zeigt die Belastbarkeit 1C bis 10C des Beispiels D 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1), 1% 1-Methyl-1-(2-(methylsulfoxy)ethyl)-pyrrolidinium-bis(oxalato)borat.
Figur 8 zeigt den Verlauf des Innenwiderstands im ungeladenen Zustand (3,0V) des Beispiels D
20 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1), 1% 1-Methyl-1-(2-(methylsulfoxy)ethyl)-pyrrolidinium-
bis(oxalato)borat.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



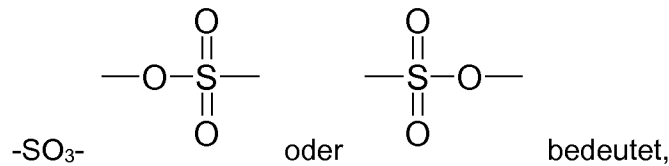
5

wobei

u 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 bedeutet und wobei mindestens eine CH₂-Gruppe der –(CH₂)_u-Alkylkette mit u = 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 durch O ersetzt sein kann oder mindestens eine Doppelbindung enthalten kann,

v 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet,

10



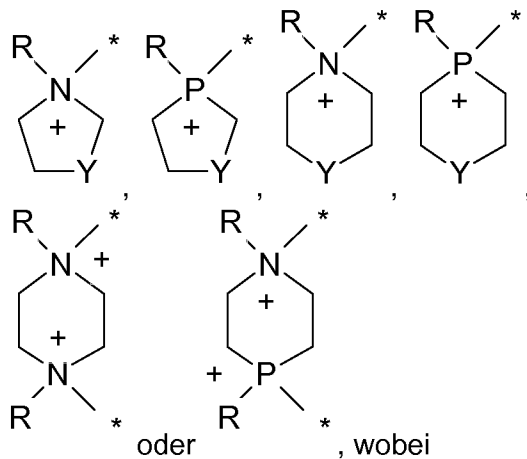
15

R⁽⁺⁾ jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die nicht fluoriert, teilweise fluoriert oder vollständig fluoriert sein kann, eine geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen und einer oder mehrerer Doppelbindungen, eine geradkettige oder verzweigte Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen und einer oder mehrerer Dreifachbindungen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen, die durch F, Cl und/oder einer geradkettige oder verzweigte, teilweise fluorierte oder vollständig fluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen einfach oder mehrfach substituirt sein kann, bedeutet,

20

K ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe

R₃N^{+→*}, R₃P^{+→*},



25

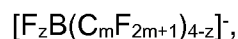
R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, wobei mindestens eine, nicht direkt mit N oder P verbundenen, CH₂-Gruppe der genannten Reste R durch O ersetzt sein kann,

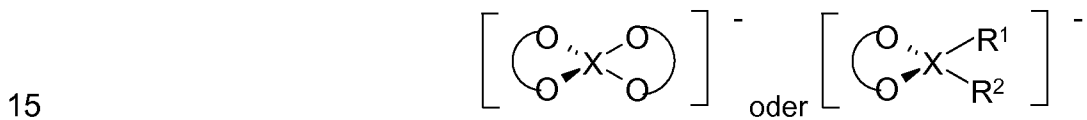
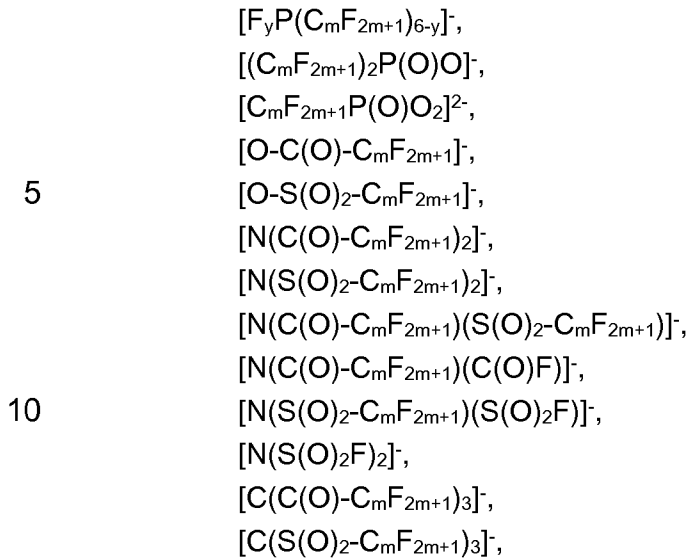
Y CH₂, O, S oder NR['] bedeutet und

30

R['] Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet,

A ein Anion ist, ausgewählt aus der Gruppe





wobei

m 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 bedeutet, wobei teilweise CF₂-Gruppen in den genannten Anionen durch O, S(O)₂, NR oder CH₂ ersetzt sein können,

z 1, 2, 3 oder 4 bedeutet,

20 y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,

X B oder Al bedeutet,

25 R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander F, Cl, Br, I, eine geradkettige oder verzweigte Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die nicht fluoriert, teilweise fluoriert oder vollständig fluoriert sein kann, oder -O-C(O)-Alkyl bedeutet, wobei Alkyl eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet, die nicht fluoriert, teilweise fluoriert oder perfluoriert sein kann,

und

wobei



35 jeweils unabhängig voneinander ein zweizähniger Rest bedeutet, der sich von einem 1,2- oder 1,3- Diol, von einer 1,2 -oder 1,3- Dicarbonsäure oder einer 1,2- oder 1,3- Hydroxycarbonsäure ableitet, in dem jeweils zwei benachbarte OH-Gruppen der entsprechenden Verbindung mit dem Zentralatom X jeweils eine Bindung eingehen und dabei zwei H-Atome formal abgespalten werden,

und wobei die Elektroneutralität des entsprechenden Salzes der Formel I zu beachten ist.

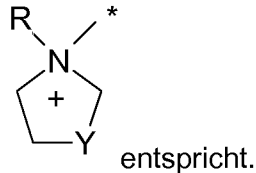
2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass v 0 bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass u 1, 2 oder 3 bedeutet.

40

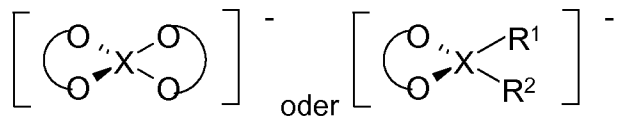
4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet, die nicht fluoriert, teilweise fluoriert oder vollständig fluoriert sein kann.

5. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass K dem Kation



6. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass A ein Anion ist, ausgewählt aus der Gruppe

- 10 [F_zB(C_mF_{2m+1})_{4-z}]⁻,
 [F_yP(C_mF_{2m+1})_{6-y}]⁻,
 [O-C(O)-C_mF_{2m+1}]⁻,
 [O-S(O)₂-C_mF_{2m+1}]⁻,
 [N(S(O)₂-C_mF_{2m+1})₂]⁻,
 15 [N(S(O)₂F)₂]⁻,



wobei

m 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 bedeutet,

z 1, 2 oder 3 bedeutet,

20 y 3, 4, 5 oder 6 bedeutet,

X B bedeutet,

R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander F, eine geradkettige oder verzweigte Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder -O-C(O)-Alkyl bedeutet, wobei Alkyl eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet, die nicht fluoriert, teilweise fluoriert oder perfluoriert sein kann,

und

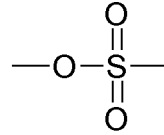
wobei



30 jeweils unabhängig voneinander ein zweizähniger Rest bedeutet, der sich von einem 1,2- oder 1,3- Diol, von einer 1,2 -oder 1,3- Dicarbonsäure oder einer 1,2- oder 1,3- Hydroxycarbonsäure ableitet, in dem jeweils zwei benachbarte OH-Gruppen der entsprechenden Verbindung mit dem Zentralatom X jeweils eine Bindung eingehen und dabei zwei H-Atome formal abgespaltet werden.

35

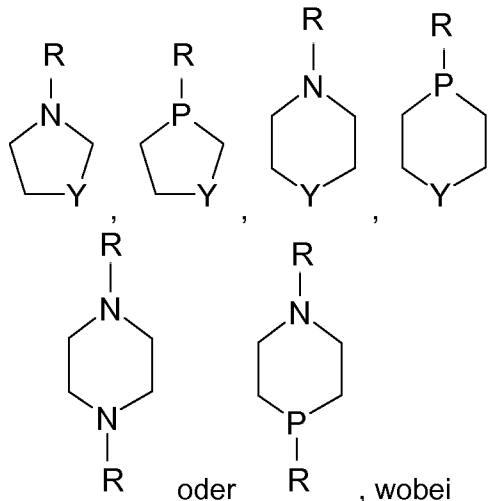
7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der



Ansprüche 1 bis 6, wobei SO₃ der Teilstruktur entspricht, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel (II)

5
$$\text{K-1} \quad \text{(II),}$$

wobei K-1 ausgewählt wird aus der Gruppe R₃N, R₃P,

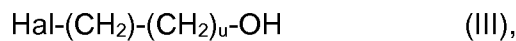


10
$$\text{R} \quad \text{oder} \quad \text{R} \quad \text{, wobei}$$

R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, wobei mindestens eine, nicht direkt mit N oder P verbundenen, CH₂-Gruppe der genannten Reste R durch O ersetzt sein kann,

15 Y = CH₂, O, S oder NR' bedeutet und

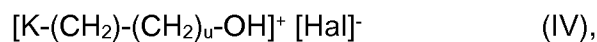
R' Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, zunächst mit einer Verbindung der Formel (III) umgesetzt wird,



20

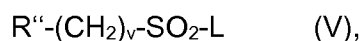
wobei u 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 bedeutet, wobei mindestens eine nicht an den Sauerstoff angebundene CH₂-Gruppe der -(CH₂)_u-Alkylenkette mit u = 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 durch O ersetzt sein kann oder mindestens eine Doppelbindung enthalten kann, und Hal Cl, Br oder I bedeutet,

25 und die entstehende Zwischenverbindung der Formel (IV)



wobei K, u und Hal eine der zuvor genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel (V)

30

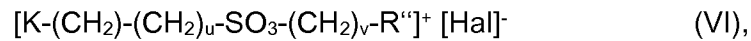


wobei v und R^{''} eine Bedeutung nach Anspruch 1 haben und L eine Abgangsgruppe ausgewählt aus einer geradkettigen oder verzweigten Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, Cl oder F bedeutet,

5

unter Säurekatalyse im Fall der Alkoxygruppe als Abgangsgruppe oder in Gegenwart einer Base im Fall von Cl oder F als Abgangsgruppe, umgesetzt wird

und die entstehende Verbindung der Formel (VI)



10

in der K, u, v, R^{''} und Hal eine der zuvor genannten Bedeutungen haben, in einer Metathesereaktion mit einer Verbindung der Formel (VII) umgesetzt wird,



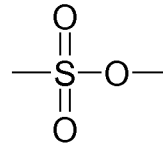
15

wobei [Kt]⁺ ein Alkalimetallkation oder H⁺ bedeutet und [A]⁻ eine in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der

20

Ansprüche 1 bis 6, wobei SO₃ der Teilstruktur

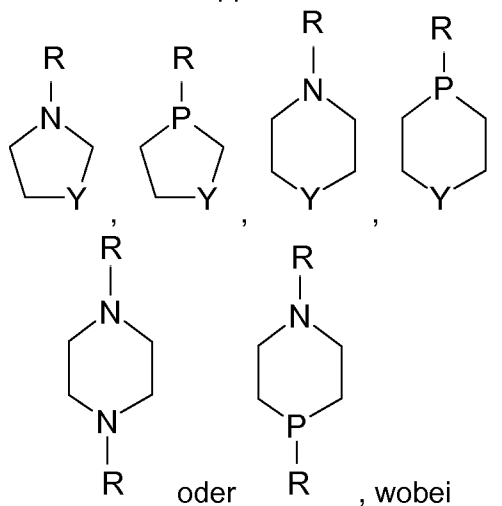


entspricht und u 2, 3, 4 oder 5 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel (II)



25

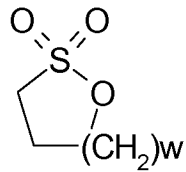
wobei K-1 ausgewählt wird aus der Gruppe R₃N, R₃P,



30

R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, wobei mindestens eine, nicht direkt mit N oder P verbundene CH₂-Gruppe der genannten Reste R durch O ersetzt sein kann,

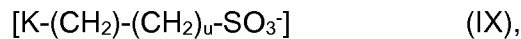
Y CH₂, O, S oder NR' bedeutet und
R' Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet,
zunächst mit einer Verbindung der Formel (VIII)



VIII

5

wobei w 1, 2, 3 oder 4 bedeutet,
zu der Zwischenverbindung der Formel (IX)



10

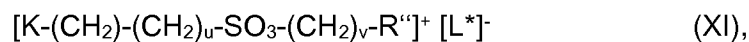
wobei K und u eine in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,
umgesetzt wird,
und anschließend die Zwischenverbindung der Formel (IX), mit einem Alkylierungsmittel
der Formel (X) umgesetzt wird

15



20

wobei v und R'' eine in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und L* CF₃-S(O)₂O,
C₄F₉-S(O)₂O, (C₂F₅)₂P(O)O, (C₄F₉)₂P(O)O, (Alkyl)₂O⁺, Alkyl-S(O)₂O, Alkyl-O-S(O)₂O, I o-
der Br bedeutet, wobei Alkyl jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder ver-
zweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet,
und die erhaltene Verbindung der Formel (XI)



25

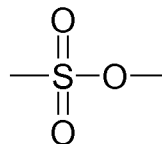
wobei K, u, v, R'' und L* eine zuvor genannte Bedeutung haben,
gegebenenfalls mit einer Verbindung der Formel (VII) umgesetzt wird,



30

wobei [Kt]⁺ ein Alkalimetallkation oder H⁺ bedeutet und [A]⁻ eine in Anspruch 1 genannte
Bedeutung hat, wenn das Anion [L*]⁻ nicht schon einer Bedeutung des Anions [A]⁻ ent-
spricht.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der

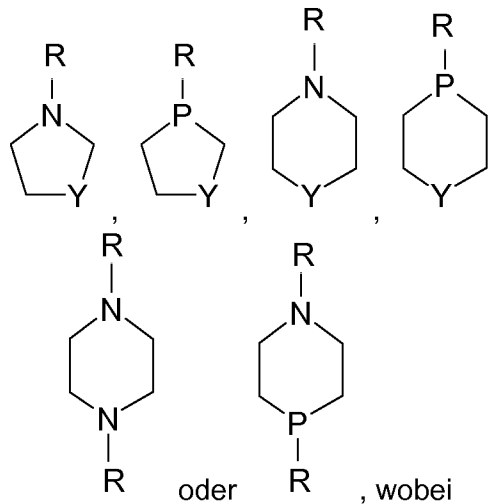


35

Ansprüche 1 bis 6, wobei SO₃ der Teilstruktur
zeichnet, dass eine Verbindung der Formel (II)

entspricht, dadurch gekenn-

K-1 (II),

wobei K-1 ausgewählt wird aus der Gruppe R_3N , R_3P ,

5

R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, wobei mindestens eine, nicht direkt mit N oder P verbundenen, CH_2 -Gruppe der genannten Reste R durch O ersetzt sein kann,

Y CH_2 , O, S oder NR' bedeutet und

10

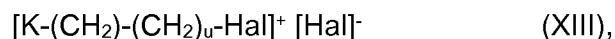
R' Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, zunächst mit einer Verbindung der Formel (XII) umgesetzt wird,



15

wobei u 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 bedeutet, wobei mindestens eine nicht an Hal angebundene CH_2 -Gruppe der $-(CH_2)_u$ -Alkylkette mit u = 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 durch O ersetzt sein kann oder mindestens eine Doppelbindung enthalten kann, und Hal Cl, Br oder I bedeutet, und die entstehende Zwischenverbindung der Formel (XIII)

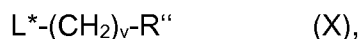
20



wobei K, u und Hal eine der zuvor genannten Bedeutungen haben,

mit einem Alkalimetallsulfit oder Ammoniumsulfit und anschließend mit einer Verbindung der Formel (X)

25

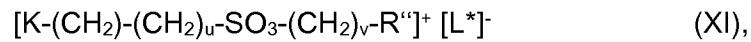


wobei v und R'' eine in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und L^* $CF_3-S(O)_2O$, $C_4F_9-S(O)_2O$, $(C_2F_5)_2P(O)O$, $(C_4F_9)_2P(O)O$, $(\text{Alkyl})_2O^+$, Alkyl-S(O)_2O , Alkyl-O-S(O)_2O , I oder Br bedeutet, wobei Alkyl jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet,

30

umgesetzt wird

und die entstehende Verbindung der Formel (XI)



in der K, u, v, R'' und L* eine der zuvor genannten Bedeutungen haben, gegebenenfalls mit einer Verbindung der Formel (VII) umgesetzt wird,

5



10

wobei [Kt]⁺ ein Alkalimetallkation oder H⁺ bedeutet und [A]⁻ eine in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, wenn das Anion [L*]⁻ nicht schon einer Bedeutung des Anions [A]⁻ entspricht.

15

10. Elektrolyt, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

11. Elektrolyt nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Leitsalz ein Lithiumsalz und/oder ein Tetraalkylammoniumsalz enthalten ist.

20

12. Elektrolyt nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere weitere Additive enthalten sind.

13. Elektrochemische oder elektrooptische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

25

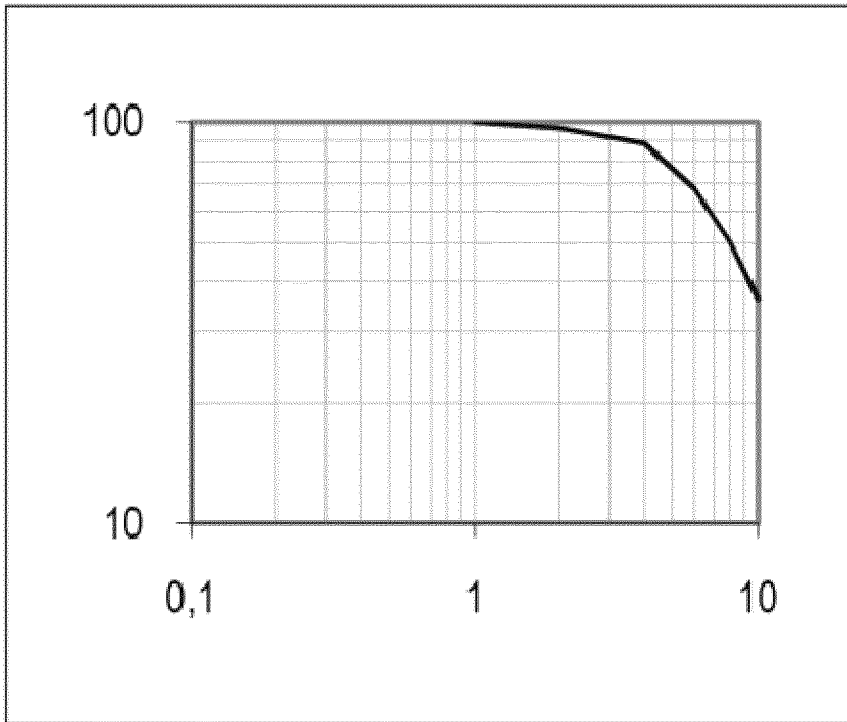
14. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 als Additiv in Elektrolyten.

15. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in elektrochemischen oder elektrooptischen Vorrichtungen.

30

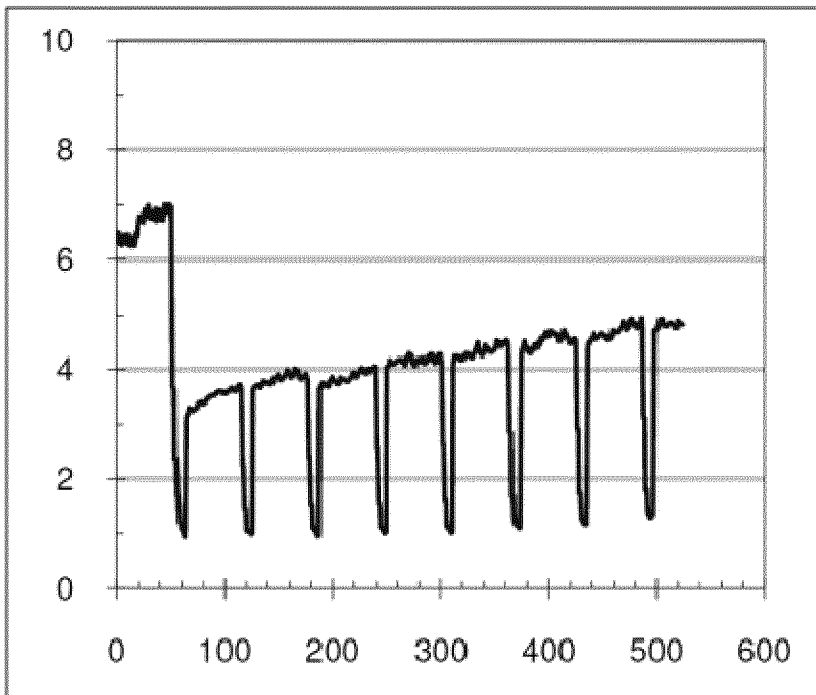
16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrochemische oder elektrooptische Vorrichtung eine Lithium-Batterie, eine Lithium-Ionen-Batterie, ein Doppelschichtkondensator, ein Lithium-Kondensator, eine Solarzelle, ein elektrochromes Display, ein Sensor oder ein Biosensor ist.

Fig. 1



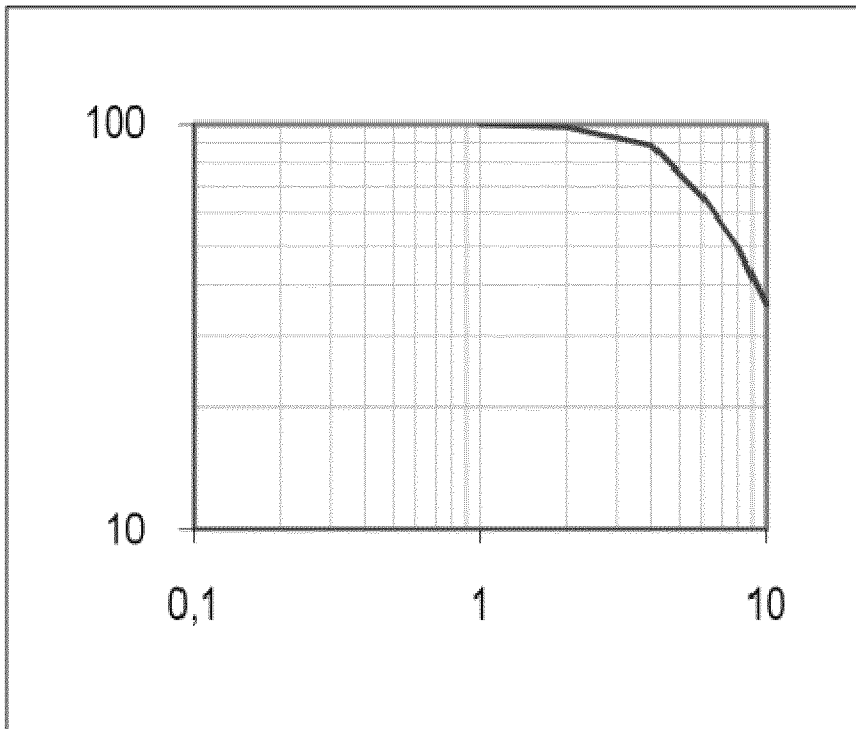
Relative Belastung bei RT: x-Achse: Entladerate y-Achse: Belastbarkeit in %

Fig. 2



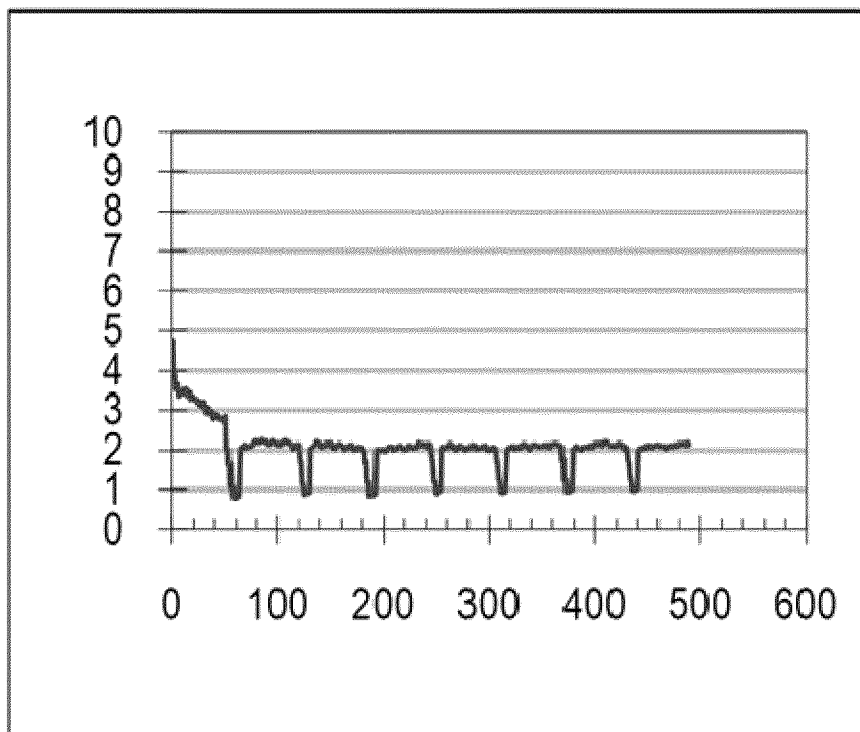
Entladewiderstand: x-Achse: Zyklen y-Achse: Ohm

Fig. 3



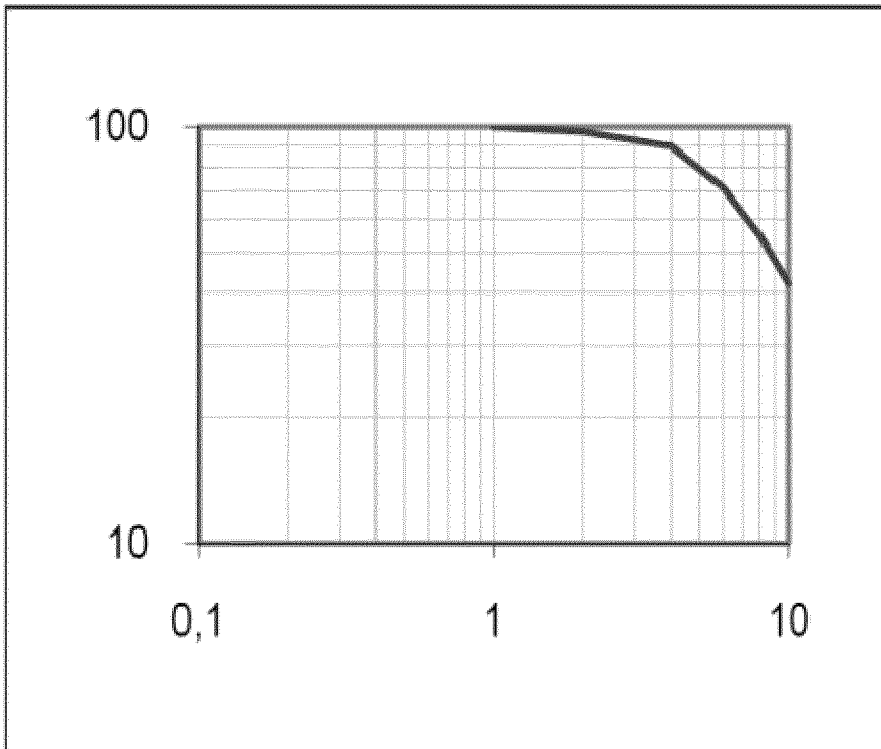
Relative Belastung bei RT: x-Achse: Entladerate y-Achse: Belastbarkeit in %

Fig. 4



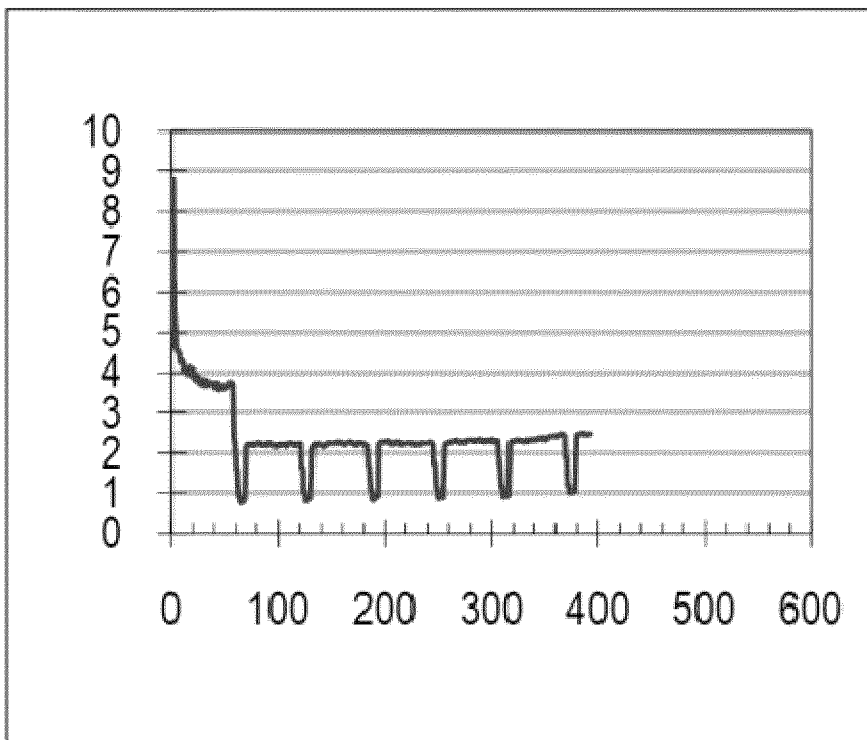
Entladewiderstand: x-Achse: Zyklen y-Achse: Ohm

Fig. 5



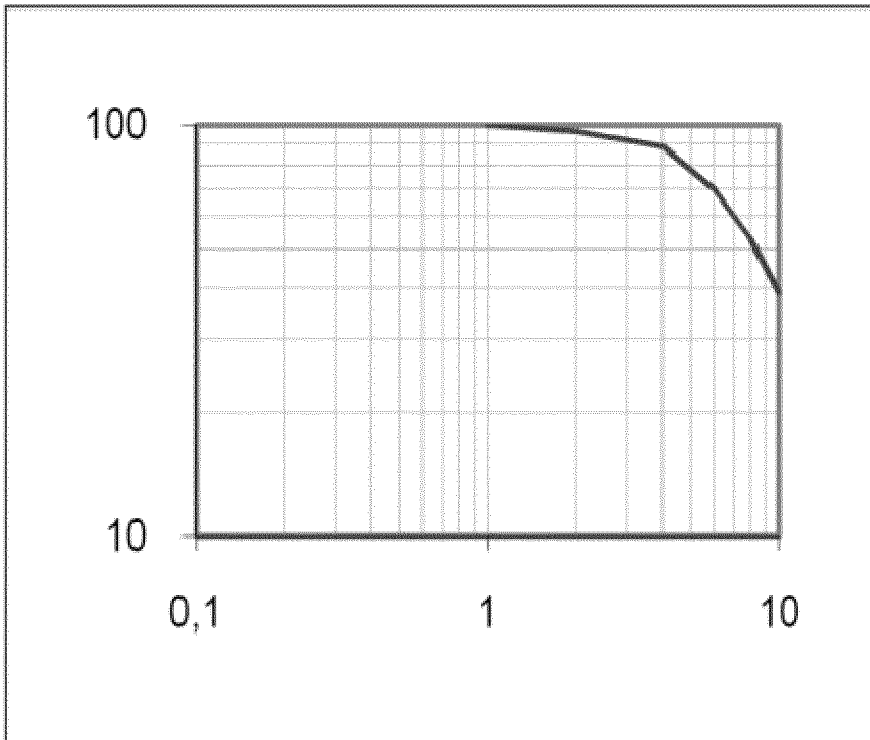
Relative Belastung bei RT: x-Achse: Entladerate y-Achse: Belastbarkeit in %

Fig. 6



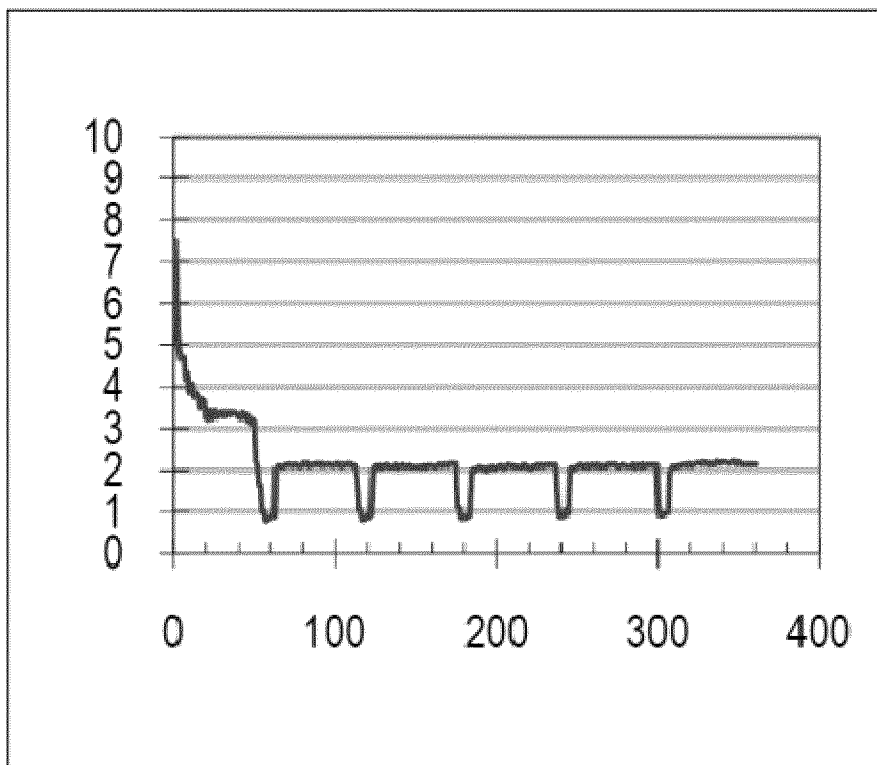
Entladewiderstand: x-Achse: Zyklen y-Achse: Ohm

Fig. 7



Relative Belastung bei RT: x-Achse: Entladerate y-Achse: Belastbarkeit in %

Fig. 8



Entladewiderstand: x-Achse: Zyklen y-Achse: Ohm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/066292A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D207/04
ADD.

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)
C07D

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, 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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X | KING J F 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, ACS PUBLICATIONS, US, vol. 104, 1 January 1982 (1982-01-01), pages 7108-7122, XP002546399, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA00389A038 siehe Tabelle 1, worin R ein Butylrest ist und das Anion Trifluoromethansulfonat oder Tetrafluoroborat ----- -/-- | 1-4,6 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

5 November 2012

Date of mailing of the international search report

12/11/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Traegler-Goeldel, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/066292

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | WO 2005/055286 A2 (KONARKA TECHNOLOGIES INC [US]; CHITTIBABU KETHINNI G [US]; HADJIKYRIAC) 16 June 2005 (2005-06-16) cited in the application Siehe die Struktur der Verbindungen gemäss Anspruch 1 und ihre Verwendung ----- | 1-16 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/066292

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 2005055286 | A2 | US 2005211292 A1 | 29-09-2005 |
| | | WO 2005055286 A2 | 16-06-2005 |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/066292

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D207/04
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D

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)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X | <p>KING J F 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, ACS PUBLICATIONS, US, Bd. 104, 1. Januar 1982 (1982-01-01), Seiten 7108-7122, XP002546399, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA00389A038 siehe Tabelle 1, worin R ein Butylrest ist und das Anion Trifluoromethansulfonat oder Tetrafluoroborat</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p> | 1-4,6 |

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 5. November 2012 | 12/11/2012 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Traegler-Goeldel, M |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | WO 2005/055286 A2 (KONARKA TECHNOLOGIES INC [US]; CHITTIBABU KETHINNI G [US]; HADJIKYRIAC) 16. Juni 2005 (2005-06-16) in der Anmeldung erwähnt Siehe die Struktur der Verbindungen gemäss Anspruch 1 und ihre Verwendung ----- | 1-16 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/066292

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| WO 2005055286 A2 | 16-06-2005 | US 2005211292 A1 WO 2005055286 A2 | 29-09-2005 16-06-2005 |
| ----- | | | |