

(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
10. Dezember 2015 (10.12.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/185183 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 5/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/001009

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Mai 2015 (15.05.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 008 131.1 6. Juni 2014 (06.06.2014) DE

(71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: SPRENGER, Jan, Arke, Peter; Wehrstrasse
25, 41569 Rommerskirchen (DE). FINZE, Maik; In den
Neun Morgen 1, 97271 Kleinrinderfeld (DE).
BISCHOFF, Lisa, Alexandra; Dr.-Maria-Probst-Strasse
4, 97082 Würzburg (DE). LANDMANN, Johannes;
Erfurter Strasse 7, 63916 Amorbach (DE). IGNATYEV,
Nikolai, (Mykola); Prinzenstrasse 104, 47058 Duisburg
(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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
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, ST,
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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SALTS CONTAINING MONOHYDRIDO-CYANO-BORATE ANIONS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SALZEN MIT MONOHYDRIDOCYANOBORAT-ANIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing alkali metal salts containing monohydrido-tricyano-borate anions
from alkali metal tetrahydrido-borate, alkali metal monocyano-trihydrido-borate or alkali metal dihydrido-dicyano-borate: $[Me]^+ [BH(CN)_3]^-$ (I), $[Me]^+ [BH_n(CN)_{4-n}]^-$ (II), $[Kt]^{z+} z[BH(CN)_3]^-$ (III).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsalzen mit
Monohydridotricyanoborat-Anionen aus Alkalimetalltetrahydridoborat, Alkalimetallmonocyanotrihydridoborat oder
Alkalimetalldihydridodicyanoborat: $[Me]^+ [BH(CN)_3]^-$ (I), $[Me]^+ [BH_n(CN)_{4-n}]^-$ (II), $[Kt]^{z+} z[BH(CN)_3]^-$ (III).



WO 2015/185183 A1

Verfahren zur Herstellung von Salzen mit Monohydridocyanoborat-Anionen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsalzen mit Monohydridotricyanoborat-Anionen aus Alkalimetalltetrahydridoborat, Alkalimetallmonocyanotrihydridoborat oder Alkalimetalldihydridodicyanoborat.

10 Alkalimetallsalze mit Monohydridotricyanoborat-Anionen sind aus der Offenlegungsschrift WO 2012/163489 bekannt und dienen beispielsweise als Ausgangsstoffe zur Synthese von Monohydridotricyanoborat-Salzen mit vorzugsweise organischen Kationen. Derartige ionische Flüssigkeiten mit Monohydridotricyanoborat-Anionen sind beispielsweise als Elektrolytkomponente für elektrochemische Zellen, insbesondere für
15 Farbstoffsolarzellen, geeignet. In WO 2012/163489 wird auch die Synthese dieser Alkalimetallsalze beschrieben, beispielsweise durch die Verfahren der Ansprüche 4 bis 6.

In diesen Verfahren werden als Ausgangsstoffe entweder Alkalimetalltetracyanoborate oder Alkalimetalltetrahydridoborate eingesetzt.
20 In Anspruch 5 wird beispielsweise die Umsetzung von einem Alkalimetalltetrahydridoborat mit $\{4 \text{ KSCN} + \text{K}_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]\}$ beschrieben.

In B. Györi et al, Journal of Organometallic Chemistry, 255, 1983, 17-28 wird beispielsweise die Isomerisierung von Natriumtriisocyanohydridoborat (Addukt mit 0.5 mol Dioxan) zu Natriummonohydridotricyanoborat in
25 siedendem n-Dibutylether beschrieben.

Alkalimetallsalze mit Dihydridodicyanoborat-Anionen sind aus den Offenlegungsschriften WO 2012/163490 und WO 2012/163488 bekannt
30 und dienen als Ausgangsstoffe zur Synthese von Dihydridodicyanoborat-Salzen mit vorzugsweise organischen Kationen, die beispielsweise für die

Anwendung als Elektrolytkomponente in elektrochemischen Zellen, insbesondere Farbstoffsolarzellen, geeignet sind.

In WO 2012/163488 werden Verfahren zur Herstellung der Alkalimetall Dihydridodicyanoborate beschrieben, in denen entweder ein Alkalimetalltetrahydridoborat oder ein Alkalimetalltrihydridocyanoborat als Ausgangsstoffe mit einem Trialkylsilylcyanid, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 10°C und 200°C, umgesetzt werden. Bevorzugt wird das Trialkylsilylcyanid in einer dreifachen Menge zugegeben, bezogen auf das Borat.

Es besteht jedoch weiterhin ein Bedarf nach wirtschaftlichen alternativen Synthesemethoden, um Alkalimetallmonohydridotricyanoborate herzustellen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher alternative Herstellverfahren für die Synthese von Alkalimetallmonohydridotricyanoboraten zu entwickeln, welche von leicht zugänglichen und vergleichsweise billigen Ausgangsstoffen ausgehen. Vorzugsweise hat das alternative Verfahren kurze Reaktionszeiten bei einer guten Ausbeute und einer guten Reinheit des Produktes.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Auswahl der geeigneten Reaktionsbedingungen Alkalimetallmonohydridotricyanoborate aus einem Alkalimetalltetrahydridoborat, einem Alkalimetallmonocyanotrihydridoborat oder einem Alkalimetalldicyanodihydridoborat durch Reaktion mit einem entsprechenden Trialkylsilylcyanid hergestellt werden können. Bevorzugt wird das Alkalimetallmonohydridotricyanoborat durch Umsetzung eines Alkalimetalltetrahydridoborats mit Trimethylsilylcyanid hergestellt.

Der Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



wobei

Me ein Alkalimetall bedeutet,

durch Umsetzung einer Verbindung der Formel II



wobei Me^1 ein Alkalimetall bedeutet, das gleich oder verschieden zu Me sein kann, und

n 2, 3 oder 4 bedeutet,

mit einem Trialkylsilylcyanid bei einer Reaktionstemperatur von 200°C bis

10 300°C, unter einem Druck von 5 bis 25 bar und in Gegenwart eines Trialkylsilylchlorids, Trialkylsilylbromids und/oder Trialkylsilyliodids, wobei die Alkylgruppen des Trialkylsilylcyanids und/oder des

Trialkylsilylhalogenids jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten,

15 wobei die Bedingungen der Umsetzung derart gewählt werden, dass sowohl der Wassergehalt als auch der Sauerstoffgehalt maximal 1000 ppm betragen, und

anschließendem Metallkationenaustausch, für den Fall, dass Me^1 nicht Me entspricht.

20

Alkalimetalle sind die Metalle Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium oder Rubidium.

In Verbindungen der Formel I ist Me bevorzugt Natrium oder Kalium,
25 besonders bevorzugt Kalium.

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt zur Synthese von Natriummonohydridotricyanoborat oder

Kaliummonohydridotricyanoborat geeignet. Das erfindungsgemäße

30 Verfahren ist besonders bevorzugt zur Synthese von

Kaliummonohydridotricyanoborat geeignet.

Die Verbindungen der Formel II sind kommerziell erhältlich oder durch bekannte Syntheseverfahren zugänglich.

5 In den Verbindungen der Formel II kann Me¹ ein Alkalimetall sein, ausgewählt aus der Gruppe Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium oder Rubidium, welches unabhängig vom Alkalimetall des Endprodukts der Formel I gewählt wird. Me¹ in Formel II kann gleich oder verschieden zu Me in Formel I sein.

10 In Verbindungen der Formel II ist Me¹ bevorzugt Natrium oder Kalium. In Verbindungen der Formel II ist Me¹ besonders bevorzugt Natrium.

Eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen ist beispielsweise Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *sec*-Butyl, *tert*-
15 Butyl, *n*-Pentyl, *n*-Hexyl, *n*-Heptyl, *n*-Octyl, Ethyl-hexyl, *n*-Nonyl oder *n*-Decyl.

Trialkylsilylcyanide sind kommerziell erhältlich oder sind nach bekannten Syntheseverfahren zugänglich.

20 Die Alkylgruppen des Trialkylsilylcyanids können gleich oder verschieden sein. Die Alkylgruppen des Trialkylsilylcyanids haben 1 bis 10 C-Atome, bevorzugt 1 bis 8 C-Atome, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Die Alkylgruppen des Trialkylsilylcyanids sind bevorzugt gleich, wenn es sich um Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen handelt. Eine Alkylgruppe des
25 Trialkylsilylcyanids ist bevorzugt verschieden, wenn es sich um eine Alkylgruppe von 5 bis 10 C-Atomen oder von 5 bis 8 C-Atomen handelt. Geeignete Beispiele von Trialkylsilylcyaniden sind Trimethylsilylcyanid, Triethylsilylcyanid, Triisopropylsilylcyanid, Tripropylsilylcyanid, Octyldimethylsilylcyanid, Butyldimethylsilylcyanid, *t*-Butyldimethylsilylcyanid
30 oder Tributylsilylcyanid.

Besonders bevorzugt wird Trimethylsilylcyanid verwendet, welches käuflich zu erwerben ist oder auch *in situ* hergestellt werden kann.

- 5 In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Trialkylsilylcyanid, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben oder ausgewählt aus der Gruppe Trimethylsilylcyanid, Triethylsilylcyanid, Triisopropylsilylcyanid, Tripropylsilylcyanid, Octyldimethylsilylcyanid, Butyldimethylsilylcyanid, *t*-Butyldimethylsilylcyanid oder Tributylsilylcyanid, nicht *in situ* hergestellt.
- 10 Das Trialkylchlorsilan, Trialkylbromsilan oder Trialkyliodsilan ist kommerziell erhältlich oder kann über Standardverfahren hergestellt werden. Trialkylbromsilan oder Trialkyliodsilan können *in situ* aus einem Trialkylchlorsilan und einem Alkalimetallbromid oder Alkalimetalliodid hergestellt werden.
- 15 Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Trialkylsilylchloride (oder synonym dazu Trialkylchlorsilane), Trialkylsilylbromide (synonym dazu Trialkylbromsilane) und/oder Trialkylsilyliodide (synonym dazu Trialkyliodsilane) haben Alkylgruppen, die jeweils unabhängig voneinander
- 20 linear oder verzweigt sind und 1 bis 10 C-Atome haben.
- Die Alkylgruppen des Trialkylsilylhalogenids können gleich oder verschieden sein. Die Alkylgruppen des Trialkylsilylhalogenids haben bevorzugt 1 bis 8 C-Atome, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Die
- 25 Alkylgruppen des Trialkylsilylhalogenids sind bevorzugt gleich, wenn es sich um Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen handelt. Eine Alkylgruppe des Trialkylsilylhalogenids ist bevorzugt verschieden, wenn es sich um eine Alkylgruppe von 5 bis 10 C-Atomen oder von 5 bis 8 C-Atomen handelt.
- 30 Bevorzugt ist das Trialkylsilylhalogenid ein Trialkylsilylchlorid.

Geeignete Trialkylsilylchloride sind Trimethylsilylchlorid (oder synonym dazu Trimethylchlorsilan), Triethylsilylchlorid, Triisopropylsilylchlorid, Tripropylsilylchlorid, Octyldimethylsilylchlorid, Butyldimethylsilylchlorid, *t*-Butyldimethylsilylchlorid oder Tributylsilylchlorid. Besonders bevorzugt wird
5 Trimethylsilylchlorid verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird Trimethylsilylchlorid allein verwendet.

Geeignete Trialkylbromsilane sind Trimethylbromsilan (oder synonym dazu Trimethylsilylbromid), Triethylsilylbromid, Triisopropylsilylbromid,
10 Tripropylsilylbromid, Octyldimethylsilylbromid, Butyldimethylsilylbromid, *t*-Butyldimethylsilylbromid oder Tributylsilylbromid. Besonders bevorzugt wird Trimethylsilylbromid im Gemisch mit Trimethylsilylchlorid verwendet.

Geeignete Trialkyliodsilane sind Trimethyliodsilan (oder synonym dazu Trimethylsilyliodid), Triethylsilyliodid, Triisopropylsilyliodid,
15 Tripropylsilyliodid, Octyldimethylsilyliodid, Butyldimethylsilyliodid, *t*-Butyldimethylsilyliodid oder Tributylsilyliodid. Besonders bevorzugt wird Trimethylsilyliodid im Gemisch mit Trimethylsilylchlorid verwendet.

20 Besonders bevorzugt wird das Trialkylsilylhalogenid bzw. eine Mischung von Trialkylsilylhalogeniden, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, in einer Gesamtmenge von 1 bis 20 mol% eingesetzt, bezogen auf die Menge des eingesetzten Trialkylsilylcyanids. Besonders bevorzugt wird das Trialkylsilylhalogenid bzw. eine Mischung von
25 Trialkylsilylhalogeniden in einer Gesamtmenge von 3 bis 12 mol% eingesetzt, bezogen auf die Menge des eingesetzten Trialkylsilylcyanids. Ganz besonders bevorzugt wird das Trialkylsilylhalogenid bzw. eine Mischung von Trialkylsilylhalogeniden in einer Gesamtmenge von 7 bis 11 mol% eingesetzt, bezogen auf die Menge des eingesetzten
30 Trialkylsilylcyanids.

Es ist bevorzugt, die Startmaterialien in einer Inertgasatmosphäre zu mischen, deren Sauerstoffgehalt maximal 1000 ppm ist. Es ist besonders bevorzugt, wenn der Sauerstoffgehalt kleiner 500 ppm ist, ganz besonders bevorzugt maximal 100 ppm ist.

- 5 Der Wassergehalt der Reagenzien sowie der Inertgasatmosphäre beträgt maximal 1000 ppm. Es ist besonders bevorzugt, wenn der Wassergehalt der Reagenzien sowie der Atmosphäre kleiner 500 ppm ist, ganz besonders bevorzugt maximal 100 ppm ist.

- 10 Die Bedingungen hinsichtlich des Wassergehalts und des Sauerstoffgehalts gelten nicht für die Aufarbeitung nach erfolgreicher Umsetzung der Verbindung der Formel II mit dem Trialkylsilylcyanid.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, wobei die Reaktion der Verbindung der Formel II mit Trialkylsilylcyanid in Gegenwart von 1 bis 20 mol% Trialkylsilylhalogenid stattfindet, bezogen auf die Menge des eingesetzten Trialkylsilylcyanids.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens findet die erfindungsgemäße Umsetzung bei einer Reaktionstemperatur von 200 bis 275°C statt.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens findet die erfindungsgemäße Umsetzung bei einem Druck zwischen 5 und 25 bar statt.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens findet die erfindungsgemäße Umsetzung bei einer Reaktionstemperatur von 200°C bis 275°C und einem Druck zwischen 5 und 25 bar statt.

30

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens findet die erfindungsgemäße Reaktion mit einer Verbindung der Formel II statt, in der

n 4 bedeutet, d.h. mit einem Alkalimetalltetrahydridoborat. In dieser Ausführungsform der Erfindung ist es bevorzugt, wenn das Trialkylsilylcyanid, wie zuvor beschrieben, mit einer 6fachen bis 15fachen Menge zugegeben wird, bezogen auf die Menge des Alkalimetalltetrahydridoborats.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das Verfahren, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Verbindung der Formel II, wobei n 4 bedeutet, mit einer 6fachen bis 15fachen Menge an Trialkylsilylcyanid durchgeführt wird, bezogen auf die Menge der Verbindung der Formel II.

In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung ist es besonders bevorzugt, wenn eine Verbindung der Formel II eingesetzt wird, in der n 2 oder 3 bedeutet oder in der n ganz besonders bevorzugt 2 bedeutet. In dieser Ausführungsform der Erfindung ist es bevorzugt, wenn das Trialkylsilylcyanid, wie zuvor beschrieben, mit einer 4fachen bis 13fachen Menge zugegeben wird, bezogen auf die Menge der Verbindung der Formel II.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das Verfahren, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Verbindung der Formel II, wobei n 2 oder 3 bedeutet, mit einer 4fachen bis 13fachen Menge an Trialkylsilylcyanid durchgeführt wird, bezogen auf die Menge der Verbindung der Formel II.

Unabhängig, welche Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie zuvor beschrieben, gewählt wird, ist es bevorzugt, wenn sich der Umsetzung der Reaktionspartner ein Aufreinigungsschritt anschließt, um das Endprodukt der Formel I, wie zuvor beschrieben, von Nebenprodukten oder Reaktionsprodukten abzutrennen.

Geeignete Aufreinigungsschritte umfassen das Abtrennen von leicht flüchtigen Komponenten durch Destillation oder Kondensation, eine Extraktion mit einem organischen Lösemittel oder eine Kombination dieser Methoden. Jede bekannte Trennmethode kann hierfür verwendet oder
5 kombiniert werden. Jeder Trennmethode kann sich noch ein weiterer Reinigungsschritt anschließen, wie beispielsweise eine Umkristallisation.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das erfindungsgemäße Verfahren, wie zuvor beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass der
10 Umsetzung ein Aufreinigungsschritt folgt.

Sollte ein Metallkationenaustausch nach erfolgter Umsetzung der Verbindung der Formel II mit dem angegebenen Reaktionspartner und den angegebenen Reaktionsbedingungen, wie zuvor und nachfolgend
15 beschrieben, notwendig sein, weil das entsprechende Alkalimetallkation Me für das Zielprodukt der Formel I noch nicht im Reaktionsgemisch enthalten ist, so ist es in einer Ausführungsform der Erfindung bevorzugt, wenn der Metallkationenaustausch während des Aufreinigungsschrittes stattfindet. Bevorzugt ist der Metallkationenaustausch ein
20 Alkalimetallkationenaustausch.

Eine bevorzugte Methode für den Metallkationenaustausch oder bevorzugt den Alkalimetallkationenaustausch, ist beispielsweise die Umsetzung der erhaltenen Reaktionsmischung mit einem entsprechenden Carbonat
25 $(Me)_2CO_3$ und/oder einem entsprechenden Hydrogencarbonat $MeHCO_3$, wobei Me dem Alkalimetall Me des gewünschten Endprodukts der Formel I entspricht.

Bevorzugt wird das aus der Umsetzung erhaltene Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt und alle flüchtigen Komponenten werden im
30 Vakuum abgetrennt. Der erhaltene Feststoff wird anschließend in einem organischen Lösemittel und Wasser aufgenommen und mit dem entsprechenden Carbonat $(Me)_2CO_3$ und/oder dem entsprechenden

Hydrogencarbonat MeHCO_3 versetzt, wobei Me dem Alkalimetall Me des gewünschten Endprodukts der Formel I entspricht. Anschließend werden die Phasen getrennt und das organische Lösemittel abgetrennt. Das erhaltene Produkt kann wie üblich getrocknet werden oder noch weiter aufgereinigt werden. Bevorzugt schließt sich dieser Aufreinigung noch eine Umkristallisation an.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das erfindungsgemäße Verfahren, wie zuvor beschrieben, wobei der Metallkationenaustausch, bevorzugt der Alkalimetallkationenaustausch, während des Aufreinigungsschrittes stattfindet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das erfindungsgemäße Verfahren, wie zuvor beschrieben, wobei der Metallkationenaustausch durch Umsetzung mit der Verbindung $(\text{Me}_2)\text{CO}_3$ und/oder der Verbindung MeHCO_3 erfolgt, wobei Me dem Alkalimetall Me des gewünschten Endprodukts der Formel I entspricht.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie zuvor beschrieben, findet die Reaktion der Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, ohne ein organisches Lösemittel statt. Das Reaktionsgemisch bilden in dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Verbindung der Formel II, das Trialkylsilylcyanid und das Trialkylsilylhalogenid.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das erfindungsgemäße Verfahren, wie zuvor beschrieben, wobei die Reaktion der Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben oder nachfolgend als bevorzugt beschrieben, ohne ein organisches Lösemittel stattfindet.

Es ist jedoch auch möglich, die Umsetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie zuvor beschrieben, in Anwesenheit eines organischen Lösemittels durchzuführen.

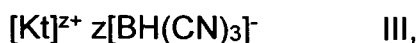
5 Geeignete Lösemittel sind Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren kann sich nun eine klassische Metathesereaktion anschließen, wobei eine Verbindung der Formel III



10 entsteht, in der
 $[\text{Kt}]^{z+}$ ein anorganisches oder organisches Kation ist und z der Ladung des Kations entspricht.

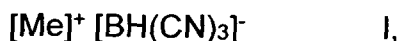
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur
 15 Herstellung von Verbindungen der Formel III



wobei

$[\text{Kt}]^{z+}$ ein anorganisches oder organisches Kation ist und
 z der Ladung des Kations entspricht,

20 durch Anionenaustausch, wobei ein Salz enthaltend das Kation $[\text{Kt}]^{z+}$ mit einer Verbindung der Formel I



hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, wie zuvor
 beschrieben, umgesetzt wird, wobei Me ein Alkalimetall bedeutet.

25

Vorzugsweise hat $[\text{Kt}]^{z+}$ die Bedeutung eines organischen Kations oder eines anorganischen Kations, wobei das Kation $[\text{Kt}]^{z+}$ nicht dem eingesetzten Kation Me^+ der Verbindung der Formel I entspricht und das Anion A des Salzes enthaltend $[\text{Kt}]^{z+}$

30 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , HO^- , $[\text{HF}_2]^-$, $[\text{CN}]^-$, $[\text{SCN}]^-$, $[\text{R}_1\text{COO}]^-$, $[\text{R}_1\text{OC}(\text{O})\text{O}]^-$,
 $[\text{R}_1\text{SO}_3]^-$, $[\text{R}_2\text{COO}]^-$, $[\text{R}_2\text{SO}_3]^-$, $[\text{R}_1\text{OSO}_3]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{NO}_3]^-$,
 $[(\text{R}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[(\text{R}_1\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[(\text{R}_1\text{O})\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$,

$[(R_1O)R_1P(O)O]^-$, Tosylat, Malonat, das mit geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann, $[HOCO_2]^-$ oder $[CO_3]^{2-}$ bedeutet,

5 wobei R_1 jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet und R_2 jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte perfluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet und wobei in der Formel des Salzes $[KtA]$ die Elektroneutralität berücksichtigt wird.

10 Eine perfluorierte lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist beispielsweise Trifluormethyl, Pentafluorethyl, *n*-Heptafluorpropyl, *iso*-Heptafluorpropyl, *n*-Nonafluorbutyl, *sec*-Nonafluorbutyl oder *tert*-Nonafluorbutyl. R_2 definiert in Analogie eine lineare oder verzweigte perfluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, umfassend die zuvor
15 genannten Perfluoralkylgruppen und beispielsweise perfluoriertes *n*-Hexyl, perfluoriertes *n*-Heptyl, perfluoriertes *n*-Octyl, perfluoriertes Ethylhexyl, perfluoriertes *n*-Nonyl, perfluoriertes *n*-Decyl, perfluoriertes *n*-Undecyl oder perfluoriertes *n*-Dodecyl.

20 Besonders bevorzugt ist R_2 Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder Nonafluorbutyl, ganz besonders bevorzugt Trifluormethyl oder Pentafluorethyl.

25 Besonders bevorzugt ist R_1 Methyl, Ethyl, *n*-Butyl, *n*-Hexyl oder *n*-Octyl, ganz besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl.

Substituierte Malonate sind beispielsweise die Verbindungen Methyl- oder Ethyl-Malonat.

30 Vorzugsweise ist das Anion A des Salzes enthaltend $[Kt]^{z+} OH^-$, Cl^- , Br^- , I^- , $[CH_3SO_3]^-$, $[CH_3OSO_3]^-$, $[CF_3COO]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$ oder

$[\text{CO}_3]^{2-}$, besonders bevorzugt OH^- , Cl^- , Br^- , $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ oder $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$.

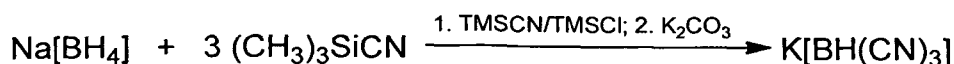
- 5 Das organische Kation für $[\text{Kt}]^{z+}$ wird beispielsweise ausgewählt aus Iodoniumkationen, Ammoniumkationen, Sulfoniumkationen, Oxoniumkationen, Phosphoniumkationen, Uroniumkationen, Thiouroniumkationen, Guanidiniumkationen, Trityliumkationen oder heterozyklischen Kationen.
- 10 Bevorzugte anorganische Kationen sind Metallkationen der Metalle der Gruppe 2 bis 12 oder auch NO^+ oder H_3O^+ .
- 15 Bevorzugte anorganische Kationen sind Ag^+ , Mg^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , La^{3+} , Sc^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} oder komplexe (Liganden enthaltende) Metallkationen, die Seltenerd-, Übergangs- oder Edelmetalle wie Rhodium, Ruthenium, Iridium, Palladium, Platin, Osmium, Kobalt, Nickel, Eisen, Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Thorium, Uran, Gold enthalten.
- 20 Die Umsalungsreaktion des Salzes der Formel I mit einem Salz enthaltend $[\text{Kt}]^{z+}$, wie zuvor beschrieben, wird vorteilhaft in Wasser durchgeführt, wobei Temperaturen von 0° - 100°C , bevorzugt 15° - 60°C geeignet sind. Besonders bevorzugt wird bei Raumtemperatur (25°C) umgesetzt.
- 25 Die zuvor genannte Umsalungsreaktion kann jedoch alternativ auch in organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen -30° und 100°C stattfinden. Geeignete Lösemittel sind hier Acetonitril, Propionitril, Dioxan, Dichlormethan, Dimethoxyethan, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Aceton oder Alkohol, beispielsweise Methanol, Ethanol
- 30 oder Isopropanol, Diethylether oder Mischungen der genannten Lösungsmittel.

Die erhaltenen Stoffe werden Mittels NMR-Spektren charakterisiert. Die NMR-Spektren werden an Lösungen in deuteriertem Aceton-D₆ oder in CD₃CN an einem Bruker Avance 500 Spektrometer mit Deuterium-Lock gemessen. Die Messfrequenzen der verschiedenen Kerne sind: ¹H: 500,1 MHz, ¹¹B: 160,5 MHz und ¹³C: 125,8 MHz. Die Referenzierung erfolgt mit externer Referenz: TMS für ¹H- und ¹³C-Spektren und BF₃·Et₂O – für ¹¹B-Spektren.

Verwendete Autoklaven:

Hochdruck-Laborautoklaven von Fa. Roth, Zubehör- und Modellbeschreibungen laut Hersteller: Modell (I): 100 mL Arbeitsvolumen, Leerraum 140 mL mit Heizhaube 10S; Modell (II): ca. 200 mL Arbeitsvolumen, Leerraum 300 mL mit Heizhaube 20S. Beide Autoklaven sind mit einem Hochdruckfeinregulierventil sowie einem Anzeigemanometer 160 (Messbereich 0-160 bar, Rohrfeder-Messsystem) ausgestattet. Die bei der Beschreibung der Autoklav-Versuche im Folgenden angegebenen Temperaturen entsprechen den Angaben der Temperaturregler der Heizhauben.

Beispiel 1: Synthese von Kaliummonohydridotricyanoborat; K[BH(CN)₃]



Na[BH₄] (3.0 g, 79.3 mmol) wird in einem Autoklaven (100 mL Arbeitsvolumen, Leerraum: 140 mL, Heizhaube 10S) zusammen mit Trimethylsilylcyanid (120 mL, 0.90 mol) und Trimethylchlorsilan, (CH₃)₃SiCl (10.0 mL, 79.2 mmol) 10 Stunden auf 250 °C (Temperatur entspricht den Angaben der Temperaturregler der Heizhauben) erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird unter reduziertem Druck bis zur Trockne eingeeengt und der erhaltene Feststoff im Feinvakuum (1 x 10⁻³ mbar) getrocknet. Der schwarze Feststoff wird in Tetrahydrofuran (100 mL) und Wasser (30 mL) aufgenommen und mit K₂CO₃ (20 g) und KHCO₃ (20 g) versetzt. Die

organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit THF ein weiteres Mal extrahiert (50 mL) und die vereinigten organischen Phasen werden mit K_2CO_3 (20 g) getrocknet. Die Suspension wird filtriert, das Lösemittel mit einem Rotationsverdampfer entfernt und das schwarze Rohprodukt wird im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Die Ausbeute an $K[BH(CN)_3]$ ist 7.7 g (59.9 mmol), entsprechend 75% bezogen auf das eingesetzte Borat.

Eine Nachreinigung des Rohprodukts erfolgt durch Kristallisation aus heißem Isopropanol. Die Ausbeute an farblosem $K[BH(CN)_3]$ ist 4.5 g (34.9 mmol), entsprechend 44% bezogen auf das eingesetzte Borat.

Das Produkt wird durch NMR-Spektren in Aceton- D_6 Lösung charakterisiert:

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR, δ , ppm: -40.04, s.

^{11}B -NMR, δ , ppm: -40.04 d, $^1J_{^{11}B,^1H} = 96.8$ Hz.

1H -NMR, δ , ppm: 1.79 q, $^1J_{^{11}B,^1H} = 96.8$ Hz.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR, δ , ppm: 1.79, s.

Beispiel 2: Synthese von Natriummonohydridotricyanoborat;

$Na[BH(CN)_3]$



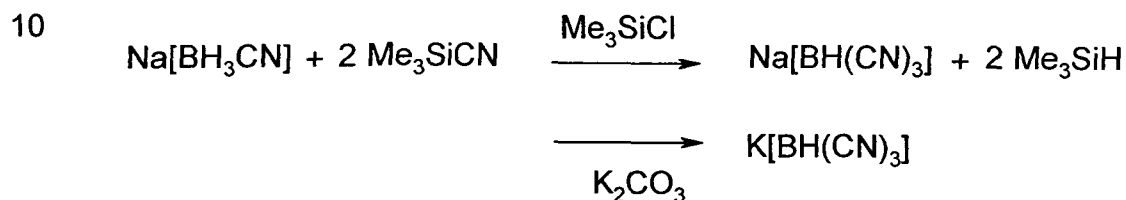
$Na[BH_4]$ (5.0 g, 132.2 mmol) wird in einem Autoklaven (200 mL Arbeitsvolumen, Leerraum: 300 mL, Heizhaube 20S) zusammen mit Trimethylsilylcyanid (180 mL, 1.35 mol) und Trimethylchlorsilan, $(CH_3)_3SiCl$ (15.0 mL, 118.7 mmol) 3 Stunden auf 200 °C und 10 Stunden auf 230 °C (Temperatur entspricht den Angaben der Temperaturregler der Heizhauben) erhitzt. Der Maximaldruck im Autoklav beträgt 20 bar. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird unter reduziertem Druck bis zur Trockne eingeeengt und der erhaltene Feststoff im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet, in Aceton (100 mL) aufgenommen und Ungelöstes wird abfiltriert (Glasfritte, Pore 4). Die Aceton-Lösung wird mit Toluol (150 mL) versetzt. Das ausgefallene Rohprodukt, $Na[BH(CN)_3]$, wird abfiltriert

(Glasfritte, Pore 4) und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet. Die Ausbeute an schwarzem Rohprodukt, $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$, ist 8.3 g (73.5 mmol), entsprechend 56% bezogen auf das eingesetzte Borat.

Eine Nachreinigung des Rohprodukts erfolgt durch Kristallisation aus Aceton durch Zugabe von Dichlormethan.

Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren sind mit denjenigen des Beispiels 1 identisch.

Beispiel 3: Synthese von Natriummonohydridotricyanoborat aus Natriummonocyanotrihydridoborat; $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$



- 15 $\text{Na}[\text{BH}_3\text{CN}]$ (8,30 g, 132.2 mmol) wird in einem Hochdruckreaktor [BR-300 (350 mL Volumen, mit Ankerrührer, Temperaturregler und Datenlogger für Heizung und Rührwerk) der Firma Berghof, Eningen] in Trimethylsilylcyanid (220.0 mL, 1.65 mol) aufgenommen. Die Suspension wird mit Trimethylchlorsilan (10.0 mL, 97.16 mmol) versetzt und das
- 20 Reaktionsgemisch unter Rühren (1000 Umdrehungen/Minute) für 8 Stunden auf 230°C (Innentemperatur) erhitzt. Der Maximaldruck beträgt 21 bar. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei einem Druck von etwa 5×10^{-1} mbar und einer Ölbadtemperatur von 100°C abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird in THF (15 mL) gelöst und durch
- 25 Zugabe von CH_2Cl_2 (150 mL) wird dunkelbrauner Feststoff ausgefällt. Dieser wird in H_2O (10 mL) aufgenommen und die wässrige Phase dann mit K_2CO_3 (15 g) versetzt. Die wässrige Phase wird mit THF (50 mL) extrahiert und anschließend mit weiterem K_2CO_3 (15 g) versetzt und erneut mit THF (2x50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden
- 30 mit K_2CO_3 (15 g) getrocknet und anschließend auf ein Restvolumen von etwa 5 mL eingengt. Durch Zugabe von CH_2Cl_2 (50 mL) wird leich gelbes

K[BH(CN)₃] ausgefällt. Dieses wird im Feinvakuum bis zu einem Enddruck von 3×10^{-3} mbar getrocknet.

Die Ausbeute an K[BH(CN)₃] beträgt 5.8 g (45.01 mmol), entsprechend 34 % bezogen auf das eingesetzte Borat.

NMR-Spektroskopie (200 MHz Spektrometer, Bruker Avance 200)

Referenzierung: Aceton-d₆: Restprotonensignal: 2.05 ppm

¹¹B(¹H)-NMR (64.14 MHz, Aceton-d₆) δ -40.06 (s).

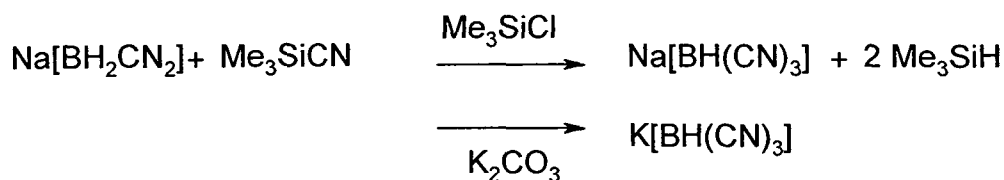
¹¹B-NMR (64.14 MHz, Aceton-d₆) δ -40.06 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 96.7 Hz).

¹H-NMR (199.93 MHz, Aceton-d₆) δ, ppm: 1.79 (q, ¹J(¹¹B¹H) = 96.8 Hz).

¹H-(¹¹B)-NMR (199.93 MHz, Aceton-d₆) δ, ppm: 1.80 (s).

Die NMR-Daten sind in Einklang mit den in WO2012/163489 und vorhergehenden Beispielen beschriebenen Werten für K[BH(CN)₃] in CD₃CN bzw. Aceton-d₆.

Beispiel 4: Synthese von Kaliummonohydridotricyanoborat aus Natriumdihydridodicyanoborat; K[BH(CN)₃]



Na[BH₂(CN)₂] (44.61 g, 132,2 mmol) wird in einem Hochdruckreaktor [BR-300 (350 mL Volumen, mit Ankerrührer, Temperaturregler und Datenlogger für Heizung und Rührwerk) der Firma Berghof, Eningen] in Trimethylsilylcyanid (220.0 mL, 1.65 mol) aufgenommen. Die Suspension wird mit Trimethylchlorsilan (10.0 mL, 79.16 mmol) versetzt und das Reaktionsgemisch unter Rühren (1000 Umdrehungen/Minute) für 6 Stunden auf 230°C (Innentemperatur) erhitzt. Der Maximaldruck beträgt 19-

21 bar. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei einem Druck von etwa 5×10^{-1} mbar und einer Ölbadtemperatur von 100°C abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird in THF (50 mL) gelöst und durch Zugabe von CH_2Cl_2 (180 mL) wird hellbrauner Feststoff ausgefällt. Dieser wird in H_2O (50 mL) aufgenommen und die wässrige Phase dann mit K_2CO_3 (15 g) versetzt. Die wässrige Phase wird mit THF (2x70 mL) extrahiert und anschließend mit weiterem K_2CO_3 (15 g) versetzt und erneut mit THF (2x50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit K_2CO_3 (80 g) getrocknet und anschließend auf ein Restvolumen von etwa 20 mL eingeeengt. Durch Zugabe von CH_2Cl_2 (150 mL) wird farbloses $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ ausgefällt. Dieses wird im Feinvakuum bis zu einem Enddruck von 3×10^{-3} mbar getrocknet.

Die Ausbeute an $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ beträgt 4.2 g (32.56 mmol), entsprechend 25% bezogen auf das eingesetzte Borat.

NMR-Spektroskopie (200 MHz Spektrometer, Bruker Avance 200)

Referenzierung: Aceton- d_6 : Restprotonensignal: 2.05 ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.14 MHz, Aceton- d_6) δ -39.9 (s).

^{11}B -NMR (64.14 MHz, Aceton- d_6) δ -39.9 (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 96.9$ Hz).

^1H -NMR (199.93 MHz, Aceton- d_6), δ , ppm: 1.80 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 96.8$ Hz).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (199.93 MHz, Aceton- d_6), δ , ppm: 1.80 (s).

Patentansprüche

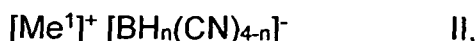
1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



5 wobei

Me ein Alkalimetall bedeutet,

durch Umsetzung einer Verbindung der Formel II



10 wobei Me^1 ein Alkalimetall bedeutet, das gleich oder verschieden zu Me sein kann und

n 2, 3 oder 4 bedeutet,

mit einem Trialkylsilylcyanid

bei einer Reaktionstemperatur von 200°C bis 300°C, unter einem Druck von 5 bis 25 bar und in Gegenwart eines Trialkylsilylchlorids,

15 Trialkylsilylbromids und/oder Trialkylsilyliodids, wobei die Alkylgruppen des Trialkylsilylcyanids und/oder des Trialkylsilylhalogenids jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten,

20 wobei die Bedingungen der Umsetzung derart gewählt werden, dass sowohl der Wassergehalt als auch der Sauerstoffgehalt maximal 1000 ppm betragen, und anschließendem Metallkationenaustausch, für den Fall, dass Me^1 nicht Me entspricht.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Umsetzung ein Aufreinigungsschritt folgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkationenaustausch während des Aufreinigungsschrittes stattfindet.

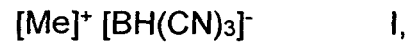
30 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkationenaustausch durch Umsetzung

mit der Verbindung $(\text{Me})_2\text{CO}_3$ und/oder der Verbindung MeHCO_3 erfolgt, wobei Me dem Alkalimetall Me der Verbindung der Formel I entspricht.

- 5 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Verbindung der Formel II mit Trialkylsilylcyanid in Gegenwart von 1 bis 20 mol% Trialkylsilylhalogenid stattfindet, bezogen auf die Menge des eingesetzten Trialkylsilylcyanids.
- 10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Verbindung der Formel II, wobei n 4 bedeutet, mit einer 6fachen bis 15fachen Menge an Trialkylsilylcyanid stattfindet, bezogen auf die Menge der Verbindung der Formel II.
- 15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Verbindung der Formel II, wobei n 2 oder 3 bedeutet, mit einer 4fachen bis 13fachen Menge an Trialkylsilylcyanid stattfindet, bezogen auf die Menge der Verbindung der Formel II.
- 20 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Verbindung der Formel II mit Trialkylsilylcyanid ohne ein organisches Lösemittel stattfindet.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel III

$$[\text{Kt}]^{z+} z[\text{BH}(\text{CN})_3]^- \quad \text{III},$$
 wobei
 $[\text{Kt}]^{z+}$ ein anorganisches oder organisches Kation ist,
 z der Ladung des Kations entspricht,
- 30

durch Anionenaustausch, wobei ein Salz enthaltend das Kation $[Kt]^{z+}$ mit einer Verbindung der Formel I



hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, umgesetzt wird, wobei Me ein Alkalimetall bedeutet.

5

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/001009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F5/02
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)
C07F

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, WPI Data, 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	WO 2012/163489 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; IGNATYEV NIKOLAI MYKOLA [DE]; SCHULTE MICHAEL) 6 December 2012 (2012-12-06) cited in the application	9
A	examples 1,3,5-12	1-8
X	GYÖRI B ET AL: "Preparation and properties of novel cyano and isocyano derivatives of borane and the tetrahydroborate anion", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 255, 1 January 1983 (1983-01-01), pages 17-28, XP002679584, ISSN: 0022-328X example K	9



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

26 June 2015

Date of mailing of the international search report

08/07/2015

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

Eberhard, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/001009

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YAO HAIJUN ET AL: "Organo-tricyanoborates as tectons: illustrative coordination polymers based on copper(I) derivatives", INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, vol. 44, no. 18, 5 September 2005 (2005-09-05), pages 6256-6264, XP002524309, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/IC0506153 [retrieved on 2005-08-11] * scheme 1 *	9
A	----- WO 2012/163490 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; KAWATA KENTARO [JP]; GOTO TOMOHISA [JP]; IGNAT) 6 December 2012 (2012-12-06) cited in the application example 1B) Step 1 page 24, line 30 - page 25, line 2 -----	1-8
A	WO 2012/163488 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; IGNATYEV NIKOLAI MYKOLA [DE]; SCHULTE MICHAEL) 6 December 2012 (2012-12-06) cited in the application example 1 page 5, line 6 - line 15 -----	1-8
X,P	WO 2015/022048 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 19 February 2015 (2015-02-19) example 3 -----	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/001009

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012163489 A1	06-12-2012	AU 2012265219 A1 CN 103582647 A EP 2714698 A1 JP 2014522397 A KR 20140034256 A SG 195086 A1 TW 201311708 A US 2014107341 A1 WO 2012163489 A1	16-01-2014 12-02-2014 09-04-2014 04-09-2014 19-03-2014 30-12-2013 16-03-2013 17-04-2014 06-12-2012
WO 2012163490 A1	06-12-2012	AU 2012265220 A1 CN 103597646 A EP 2715858 A1 JP 2014522570 A KR 20140039242 A TW 201311709 A US 2014182680 A1 WO 2012163490 A1	16-01-2014 19-02-2014 09-04-2014 04-09-2014 01-04-2014 16-03-2013 03-07-2014 06-12-2012
WO 2012163488 A1	06-12-2012	CN 103619754 A DE 102011103754 A1 EP 2714586 A1 JP 2014518888 A KR 20140043908 A US 2014114074 A1 WO 2012163488 A1	05-03-2014 06-12-2012 09-04-2014 07-08-2014 11-04-2014 24-04-2014 06-12-2012
WO 2015022048 A1	19-02-2015	DE 102013013502 A1 WO 2015022048 A1	12-03-2015 19-02-2015

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07F5/02

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07F

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, WPI Data, 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	WO 2012/163489 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; IGNATYEV NIKOLAI MYKOLA [DE]; SCHULTE MICHAEL) 6. Dezember 2012 (2012-12-06) in der Anmeldung erwähnt	9
A	Beispiele 1,3,5-12	1-8
X	GYÖRI B ET AL: "Preparation and properties of novel cyano and isocyano derivatives of borane and the tetrahydroborate anion", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 255, 1. Januar 1983 (1983-01-01), Seiten 17-28, XP002679584, ISSN: 0022-328X Beispiel K	9



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 er-
scheinen 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

26. Juni 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/07/2015

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

Eberhard, Michael

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YAO HAIJUN ET AL: "Organo-tricyanoborates as tectons: illustrative coordination polymers based on copper(I) derivatives", INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, Bd. 44, Nr. 18, 5. September 2005 (2005-09-05), Seiten 6256-6264, XP002524309, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/IC0506153 [gefunden am 2005-08-11] * scheme 1 *	9
A	----- WO 2012/163490 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; KAWATA KENTARO [JP]; GOTO TOMOHISA [JP]; IGNAT) 6. Dezember 2012 (2012-12-06) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1B) Step 1 Seite 24, Zeile 30 - Seite 25, Zeile 2 -----	1-8
A	WO 2012/163488 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; IGNATYEV NIKOLAI MYKOLA [DE]; SCHULTE MICHAEL) 6. Dezember 2012 (2012-12-06) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 Seite 5, Zeile 6 - Zeile 15 -----	1-8
X,P	WO 2015/022048 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 19. Februar 2015 (2015-02-19) Beispiel 3 -----	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/001009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2012163489	A1	06-12-2012	AU	2012265219 A1	16-01-2014
			CN	103582647 A	12-02-2014
			EP	2714698 A1	09-04-2014
			JP	2014522397 A	04-09-2014
			KR	20140034256 A	19-03-2014
			SG	195086 A1	30-12-2013
			TW	201311708 A	16-03-2013
			US	2014107341 A1	17-04-2014
			WO	2012163489 A1	06-12-2012

WO 2012163490	A1	06-12-2012	AU	2012265220 A1	16-01-2014
			CN	103597646 A	19-02-2014
			EP	2715858 A1	09-04-2014
			JP	2014522570 A	04-09-2014
			KR	20140039242 A	01-04-2014
			TW	201311709 A	16-03-2013
			US	2014182680 A1	03-07-2014
			WO	2012163490 A1	06-12-2012

WO 2012163488	A1	06-12-2012	CN	103619754 A	05-03-2014
			DE	102011103754 A1	06-12-2012
			EP	2714586 A1	09-04-2014
			JP	2014518888 A	07-08-2014
			KR	20140043908 A	11-04-2014
			US	2014114074 A1	24-04-2014
			WO	2012163488 A1	06-12-2012

WO 2015022048	A1	19-02-2015	DE	102013013502 A1	12-03-2015
			WO	2015022048 A1	19-02-2015
