

(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
4. Mai 2006 (04.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/045405 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 5/06 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/010662

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Oktober 2005 (04.10.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 051 278.7
21. Oktober 2004 (21.10.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FINZE, Maik [DE/DE]; Am Exerzierplatz 23a, 31582 Nienburg (DE). BERNHARDT, Eduard [DE/DE]; Strassburger Strasse 5, 42107 Wuppertal (DE). WILLNER, Helge [DE/DE]; Foehrenkamp 3, 45481 Muelheim/Ruhr (DE). IG-NATYEV, Nikolai (Mykola) [UA/DE]; Prinzenstrasse 104, 47058 Duisburg (DE). WELZ-BIERMANN, Urs [DE/DE]; Rebschulweg 8, 64646 Heppenheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: NOVEL BORON-CONTAINING STRONG ACIDS, THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: NEUE BORHALTIGE STARKE SÄUREN, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

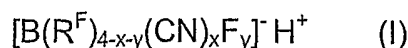
(57) Abstract: The invention relates to boron-containing acids of general formula (I) $[B(R^F)_{4-x-y}(CN)_x F_y]^- H^+$ (I), in which: x = 0, 1, 2, 3 or 4; y = 0, 1, 2 or 3, and; x + y = 4, and in which the ligands R^F can be identical or different, and R^F represents a perfluorinated or partially fluorinated C_{1-12} alkyl group, and the CN group is bound to the B atom via the C atom. The invention also relates to complexes of the inventive acids with a solvent, to salts from a cation and from the anion of a selection of the inventive acids, and to a method for producing the salts.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft borhaltige Säuren der allgemeinen Formel (I) $[B(R^F)_{4-x-y}(CN)_x F_y]^- H^+$ (I) wobei x = 0, 1, 2, 3 oder 4, y = 0, 1, 2 oder 3 x + y ≤ 4 ist, und worin die Liganden R^F gleich oder verschieden sein können und R^F für eine perfluorierte oder teilfluorierte C_{1-12} -Alkyl-Gruppe steht und wobei die CN-Gruppe über das C-Atom an das B-Atom gebunden vorliegt, sowie deren Komplexe mit einem Lösemittel, Salze aus einem Kation und dem Anion einer Auswahl der erfindungsgemässen Säuren sowie Verfahren zur Herstellung der Salze.

WO 2006/045405 A1

Neue borhaltige starke Säuren, deren Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft borhaltige Säuren der allgemeinen Formel (I)



5

wobei

$x = 0, 1, 2, 3$ oder 4 ,

$y = 0, 1, 2$ oder 3 und

$x + y \leq 4$ ist,

10

und worin

die Liganden R^F gleich oder verschieden sein können und

R^F für eine perfluorierte oder teilfluorierte C_{1-12} -Alkyl-Gruppe steht und

wobei die CN-Gruppe über das C-Atom an das B-Atom gebunden vorliegt,

15

sowie deren Komplexe mit einem Lösemittel.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Säuren, Salze aus einem Kation und dem Anion einer Auswahl der erfindungsgemäßen Säuren sowie Verfahren zur Herstellung

20

der Salze.

Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Säuren und Salze.

25

Im Stand der Technik sind Borat-Anionen beschrieben, bei denen Fluor-Liganden durch Cyanid (E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 560; D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Amer. Chem. Soc.* 122 (2000) 7735; E. Bernhardt, M. Berkei, M. Schürmann, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 1734) und Trifluormethyl-Liganden (E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 4696; G. Pawelke, H. Bürger, *Coord. Chem. Rev.* 215 (2001) 243) ausgetauscht sind. Dabei

30

werden die Trifluormethyl-Borate ausgehend von den Cyanoboraten synthetisiert, wobei allerdings die Cyanoborate schwer und nur in geringen Mengen zugänglich sind. Die Synthese von $[B(CN)_4]^-$ ist arbeitsintensiv und nur in kleinem präparativem Maßstab durchführbar. Darüber hinaus sind
5 die Ausgangsmaterialien teuer. Salze mit Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anionen werden in EP 1205480 A1 beschrieben. Eine neue Synthese von Alkalimetalltetracyanoboraten und Salze, insbesondere ionische Flüssigkeiten, mit einem Cyanoborat-Anion, das auch F-Liganden enthält, werden in WO 2004/07089 beschrieben.

10

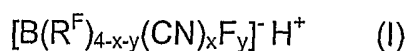
Die Synthese der Cyanoborsäuren der Formel (I), in denen ein Austausch eines Cyanid-Liganden durch einen Perfluoralkyl-Liganden vorgenommen wird, bei gleichzeitiger Anwesenheit oder Abwesenheit eines Fluorid-Liganden, ist bis heute nicht erfolgt.

15

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, alternative starke Säuren zur Verfügung zu stellen, die insbesondere zur Synthese von Salzen verwendet werden können, die zu ionischen Flüssigkeiten oder Katalysatorsystemen führen.

20

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Säuren der allgemeinen Formel (I)



wobei

25

$x = 0, 1, 2, 3$ oder 4 ,

$y = 0, 1, 2$ oder 3 und

$x + y \leq 4$ ist.

und worin

30

die Liganden R^F gleich oder verschieden sein können und

R^F für eine perfluorierte oder teilfluorierte C_{1-12} -Alkyl-Gruppe steht und wobei die CN-Gruppe über das C-Atom an das B-Atom gebunden vorliegen kann,
sowie deren Komplexe mit einem Lösemittel.

5

Fluorierte Alkylgruppen sind beispielsweise Difluormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl, Pentafluorbutyl, Heptafluorbutyl, Nonafluorbutyl, $C_5H_4F_7$, $C_5H_2F_9$, C_5F_{11} , $C_6H_4F_9$, $C_6H_2F_{11}$, C_6F_{13} , $C_7H_4F_{11}$, $C_7H_2F_{13}$, C_7F_{15} , $C_8H_4F_{13}$, $C_8H_2F_{15}$, C_8F_{17} , $C_9H_4F_{15}$, $C_9H_2F_{17}$,
10 C_9F_{19} , $C_{10}H_4F_{17}$, $C_{10}H_2F_{19}$, $C_{10}F_{21}$, $C_{11}H_4F_{19}$, $C_{11}H_2F_{21}$, $C_{11}F_{23}$, $C_{12}H_4F_{21}$, $C_{12}H_2F_{23}$ oder $C_{12}F_{25}$. Perfluoralkylgruppe bedeutet, dass alle H-Atome der Alkylgruppe, wie zuvor beschrieben, durch F-Atome ersetzt sind.
Fluoriert bedeutet, dass in einer Perfluoralkylgruppe 1 bis 16 Fluoratome durch Wasserstoffatome ersetzt sind.

15

Bevorzugt sind Säuren bei denen die Liganden R^F gleich sind und für eine perfluorierte C_{1-4} -Alkylgruppe stehen. Besonders bevorzugt ist R^F Trifluormethyl oder Pentafluorethyl.

20

Weiterhin bevorzugt sind Säuren bei denen $y = 0$ ist.

Ganz besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Säuren

Tetracyanoborsäure Monohydrat $[B(CN)_4]^- H^+ \cdot H_2O$,

Tris(trifluormethyl)cyanoborsäure, $[(CF_3)_3BCN]^- H^+$

25

Tris(trifluormethyl)cyanoborsäure Diethyletherat, $[(CF_3)_3BCN]^- H^+ \cdot (C_2H_5)_2O$

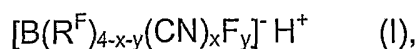
oder Tetrakis(trifluormethyl)borsäure Bis(diethyletherat), $[B(CF_3)_4]^- H^+ \cdot 2 (C_2H_5)_2O$.

30

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Säuren.

- 4 -

Die Synthese der Borsäuren der Formel I



mit

5 $x = 0, 1, 2, 3$ oder 4 und

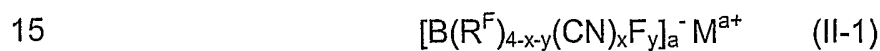
$y = 0, 1, 2$ oder 3 und

$x + y \leq 4$

und worin

10 die Liganden R^F gleich oder verschieden sein können und
 R^F für eine perfluorierte oder teilfluorierte C_{1-12} -Alkyl-Gruppe steht,
sowie deren Komplexe mit einem Lösemittel,

erfolgt durch Umsetzung von Alkalimetallsalzen der Formel (II-1)



wobei

$x = 0, 1, 2, 3$ oder 4,

$y = 0, 1, 2$, oder 3 und

20 $x + y \leq 4$,

$a = 1$ ist,

und worin

R^F gleich oder verschieden sein können und

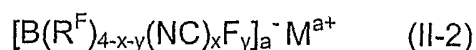
25 R^F für eine die Liganden perfluorierte oder teilfluorierte C_{1-12} -Alkyl-Gruppe
steht und

M^{a+} ein Alkalimetallkation ist, mit

einer Säure, wobei gegebenenfalls zuvor eine Umwandlung zum

30 Trialkylsilylether stattfinden kann, insbesondere bei späterer Umsetzung mit
wasserfreier HF.

Die Synthese der Alkalimetall-Verbindungen der Formel (II-1) mit mindestens einer Cyanogruppe gelingt durch eine Isomerisierung von entsprechenden Isocyanoboratsalzen bei Temperaturen zwischen 150° und 300°C, vorzugsweise 200°-250°C. Die Isocyanatboratsalze der Formel (II-2)



wobei

$x = 1, 2, 3$ oder 4 ,

$y = 0, 1, 2$ oder 3

$x + y \leq 4$

$a = 1$ ist,

und worin

R^F gleich oder verschieden sein können und R^F für eine die Liganden perfluorierte oder teilfluorierte C_{1-12} -Alkyl-Gruppe steht und

M^{a+} ein Alkalimetallkation ist, entstehen durch Umsetzung der entsprechenden Isocyanoborsäure mit einer starken Base.

Geeignete Basen sind beispielsweise Alkalimetallamide, wie $M[N(SiMe_3)]$, wobei M Lithium, Natrium oder Kalium bedeuten kann.

Die erste Stufe dieser Reaktion wird vorteilhaft in Toluol, Benzol, Hexan oder Pentan, besonders bevorzugt in Toluol, bei -60° bis 0°C, vorzugsweise bei -20°C, durchgeführt.

Die Tetracyanoborsäure wird beispielsweise unter den Bedingungen synthetisiert, die in Beispiel 4 angegeben sind.

Allgemein entstehen die Säuren der Formel (I) aus der Umsetzung der korrespondierenden Metallsalze, insbesondere Alkalimetallsalze, mit starken Säuren, beispielsweise Chlorwasserstoffsäure.

Die Metallsalze der Säuren der Formel (I) können beispielsweise durch die folgende Zweistufen-Reaktion erhalten werden:

5 Kaliumtetrafluoroborat kann mit NaCN in Gegenwart von KCl zu den Salzen Kaliumtetracyanoborat als Hauptprodukt umgesetzt werden, wie in WO 2004/07089 beschrieben, wobei jedoch auch die Salze $K[B(CN)_3F]$, $K[B(CN)_2F_2]$ und $K[B(CN)F_3]$ in unterschiedlichen Mengenverhältnissen
10 entstehen. Durch den stufenweisen Austausch des Fluor-Liganden durch den CN-Liganden ist eine Steuerung des Ligandenaustausches und der Mengenverhältnisse der entstehenden Salze über die Reaktionszeit möglich und bereitet dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten. Die anschließende Reaktion mit ClF_3 , ClF oder $(CH_3)_2NF$, wie in J. Am. Chem.
15 Soc. 2002, 124, 15385-15398 beschrieben, führt beispielsweise zu den Salzen $K[B(CF_3)_4]$, $K[B(CF_3)_3CN]$, $K[B(CF_3)_3F]$, $K[B(CF_3)_2CNF]$ oder $K[B(CF_3)CNF_2]$ in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte kann durch die Reaktionsführung gesteuert werden.

20 Die Säuren der Formel (I), die mindestens eine CN-Gruppe enthalten, können als Lösemittelfreie Säuren isoliert werden. Die Säuren der Formel (I), in denen $x = 0$ ist, benötigen das Lösemittel um das Proton zu solvatisieren und so die Struktur zu stabilisieren.

25 Die erfindungsgemäßen Säuren weisen eine hohe Protonenaktivität auf, wie beispielsweise ersichtlich durch einen Deuterium-Austausch in C_6D_6 .

Die erfindungsgemäßen Säuren können zur Synthese weiterer
30 anorganischer oder organischer Salze verwendet werden, die wiederum als Leitsalze für verschiedene elektrochemische Vorrichtungen benutzt oder als ionische Flüssigkeiten verwendet werden können. Die Umwandlung in

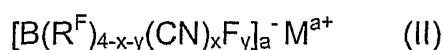
ihre Salze erfolgt beispielsweise durch Neutralisation mit einer anorganischen oder organischen Base, beispielsweise die Umsetzung von Tetracyanoborsäure mit Tetra(butyl)ammoniumhydroxid zu Tetra(butyl)ammonium tetracyanoborat.

5

Die erfindungsgemäßen Säuren oder deren anorganische Salze, insbesondere Alkalimetallsalze, sind auch gute Ausgangsstoffe für kationische Farbstoffe mit den Cyanoboratanionen der Formel $[B(R^F)_{4-x-y}(CN)_x F_y]^-$, wobei x, y und R^F eine zuvor angegebene Bedeutung haben.

10

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine Auswahl an Salzen der erfindungsgemäßen Säuren der Formel (I), nämlich die Salze der allgemeinen Formel (II)



15

wobei

x = 1, 2 oder 3,

y = 0 oder 1,

x + y ≤ 4

20

a = 1 oder 2 ist,

und worin

die Liganden R^F gleich oder verschieden sein können und

R^F für eine perfluorierte oder teilfluorierte C_{1-12} -Alkyl-Gruppe steht und

25

wobei die CN-Gruppe über das C-Atom an das B-Atom gebunden vorliegt und

M^{a+} ein Alkalimetallkation, ein Silber-, Magnesium-, Kupfer(I)-,

Kupfer(II)-, Zink(II)- oder Calcium(II)-Kation oder ein organisches Kation ist,

30

wobei $K[B(CF_3)_3CN]$ und $[NH_4][B(CF_3)_3CN]$ ausgenommen sind.

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe der Salze der Formel (II) bevorzugt, bei denen $y = 0$ ist.

5 Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel (II) bevorzugt, in denen das Kation M^{a+} ein Alkalimetall-Kation, vorzugsweise ein Lithium-, Natrium- oder Kalium-Kation, ist.

Diese Gruppe an Verbindungen der Formel (II) eignet sich insbesondere zur Synthese von ionischen Flüssigkeiten mit dem Anion $[B(R^F)_{4-x}$
 10 $_y(CN)_x F_y]_a^-$, wobei x , y , a und R^F eine zuvor angegebene Bedeutung haben, durch Metathese mit einem Salz MA, bestehend aus einem organischen Kation, wie nachstehend definiert, und dem Gegenion A, definiert als F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , $[HF_2]^-$, $[CN]^-$, $[SCN]^-$, $[CH_3COO]^-$, $[CH_3SO_3]^-$, $[CF_3COO]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[CH_3OSO_3]^-$, $[SiF_6]^{2-}$, $[BF_4]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[HSO_4]^{1-}$,
 15 $[NO_3]^-$, $[C_2H_5OSO_3]^-$, $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$, $[C_2F_5P(O)O_2]^{2-}$, Tosylate, Malonate, substituierte Malonate oder $[CO_3]^{2-}$, wobei in der Formel des Salzes MA die Elektroneutralität zu beachten ist. Vorzugsweise ist das Anion F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $[HF_2]^-$, $[CH_3SO_3]^-$, $[CH_3OSO_3]^-$, $[CF_3COO]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$ oder $[CO_3]^{2-}$, besonders bevorzugt Cl^- , Br^- , $[CH_3OSO_3]^-$,
 20 $[CH_3SO_3]^-$, $[CF_3SO_3]^-$ oder $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$.

Die Lithiumverbindungen dieser Gruppe eignen sich insbesondere als Leitsalze in Elektrolyten, primären Batterien, sekundären Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren oder galvanischen Zellen,
 25 gegebenenfalls auch in Kombination mit weiteren Leitsalzen und/oder Zusatzstoffen, als Bestandteil eines Polymerelektrolyten oder Phasen-Transfer-Mittel.

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel (II)
 30 bevorzugt, in denen das Kation M^{a+} ein Silber-, Magnesium-, Kupfer(I)-, Kupfer(II)-, Zink(II)- oder Calcium(II)-Kation ist. Die Magnesium-, Kupfer(II)-,

Zink(II) oder Calcium(II)-Kationen liegen bevorzugt in solvatisierter Form vor.

5 Diese Gruppe von Verbindungen eignet sich ebenfalls zur Synthese von ionischen Flüssigkeiten mit dem entsprechenden Anion durch Metathese mit einem Salz MA, wie zuvor für die Verbindungen der Formel (II) mit Alkalimetall-Kationen beschrieben.

Diese Gruppe von Verbindungen eignet sich insbesondere für eine Metallabscheidung oder als Phasen-Transfer-Mittel.

10

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel (II) bevorzugt, in denen das Kation M^{a+} ein organisches Kation ist.

15 Das organische Kation kann dabei aus der Gruppe $[NR^1R^2R^3R^4]^+$, $[PR^1R^2R^3R^4]^+$, $[P(NR^1R^2)_2(NR^3R^4)_2]^+$, $[C(NR^1R^2)(NR^3R^4)(NR^5R^6)]^+$, $[(R^1R^2N)C(=OR^7)(NR^3R^4)]^+$, $[(R^1R^2N)C(=SR^7)(NR^3R^4)]^+$ oder $[(C_6H_5)_3C]^+$ ausgewählt werden, wobei die Phenylgruppen des Trityliums jeweils unabhängig voneinander durch R^1 bis R^4 substituiert vorliegen können.

20

R^1 bis R^7 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,

25

geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, bedeutet,

30

wobei ein oder mehrere, jedoch nicht alle Substituenten R^1 bis R^7 teilweise oder vollständig mit Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit -CN oder -NO₂, substituiert sein können

und wobei ein oder zwei nicht benachbarte und nicht α -ständige Kohlenstoffatome der Substituenten R^1 bis R^6 durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH-, -SO₂NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-,
5 -P(O)(NR'₂)-NR'- und -PR'₂=N- oder mit den Endgruppen -C(O)X' oder -SO₂X', mit R' = nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus und X' = F, Cl oder Br,
10 ersetzt sein können.

Unter einer Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen versteht man beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, ferner
auch Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-
15 Ethylpropyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, C₁₁H₂₃, C₁₂H₂₅, C₁₃H₂₇, C₁₄H₂₉, C₁₅H₃₁, C₁₆H₃₃, C₁₇H₃₅, C₁₈H₃₇, C₁₉H₃₉ oder C₂₀H₄₁. Die Alkylgruppen können auch teilweise oder vollständig mit Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl substituiert sein. Fluorierte Alkylgruppen sind
Difluormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Pentafluorpropyl,
20 Heptafluorpropyl, Heptafluorbutyl oder Nonafluorbutyl.

Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei auch mehrere Doppelbindungen vorhanden sein können, ist beispielsweise Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner 4-Pentenyl, iso-
25 Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, -C₉H₁₇, -C₁₀H₁₉ bis -C₂₀H₃₉; vorzugsweise Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner bevorzugt ist 4-Pentenyl, iso-Pentenyl oder Hexenyl.

Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei
30 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, -C₉H₁₅, -C₁₀H₁₇ bis -C₂₀H₃₇,

vorzugsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, 4-Pentinyl, 3-Pentinyl oder Hexinyl.

5 Unsubstituierte gesättigte oder teilweise oder vollständig ungesättigte Cycloalkylgruppen mit 3-7 C-Atomen sind daher Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclopentenyl, Cyclopenta-1,3-dienyl, Cyclohexenyl, Cyclohexa-1,3-dienyl, Cyclohexa-1,4-dienyl, Phenyl, Cycloheptenyl, Cyclohepta-1,3-dienyl, Cyclohepta-1,4-dienyl oder Cyclohepta-1,5-dienyl, welche mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituiert sein
10 können, wobei wiederum die Cycloalkylgruppe oder die mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituierte Cycloalkylgruppe auch mit Halogenatomen wie F, Cl, Br oder I, insbesondere F oder Cl, CN oder NO₂ substituiert sein kann.

15 Die Substituenten R¹ bis R⁷ können teilweise oder vollständig mit Halogenatomen, insbesondere mit F und/oder Cl, oder teilweise mit CN oder NO₂ substituiert sein.

20 Ferner können die Substituenten R¹ bis R⁶ durch ein oder zwei, einander nicht benachbarte Heteroatome oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH-, -SO₂NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, -P(O)(NR'₂)-NR'- und -PR'₂=N- oder mit den
25 Endgruppen -C(O)X' oder -SO₂X', mit R' = nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus und X' = F, Cl oder Br, ersetzt sein, die nicht α-ständig zu einem Stickstoffatom oder Phosphoratom stehen.

30 In R' ist C₃- bis C₇-Cycloalkyl beispielweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

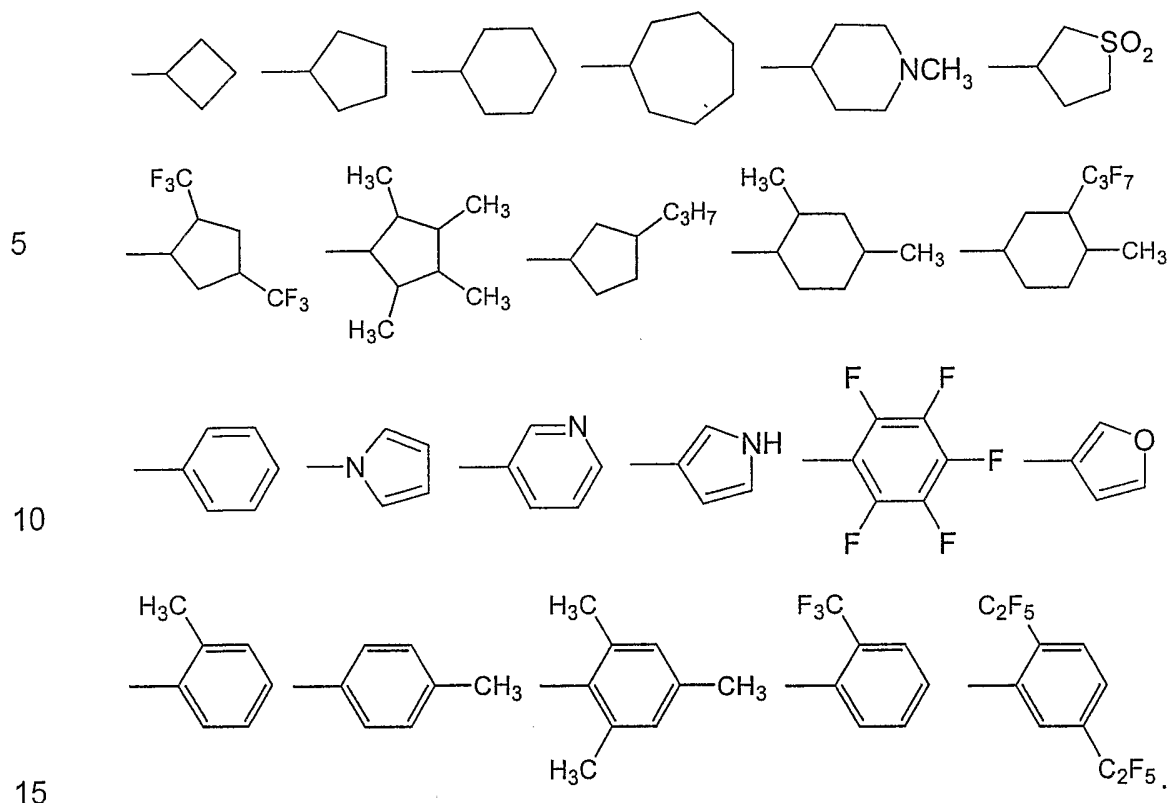
In R' bedeutet substituiertes Phenyl, durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkenyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, C₁-C₆-Alkoxy, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃, C(O)O-C₁-C₆-Alkyl, NH₂, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino, COOH, C(O)NH₂, C(O)NHR'', C(O)NR''₂, SO₂OR'', SO₂X', SO₂NH₂, SO₂NHR'', SO₂NR''₂, SO₃H, NR''C(O)R'' oder NHC(O)R'' substituiertes Phenyl, wobei X' F, Cl oder Br und R'' ein nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl oder C₃- bis C₇-Cycloalkyl wie für R' definiert bedeutet, beispielsweise, o-, m- oder p-Methylphenyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-Butylphenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-(N,N-Dimethylamino)phenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl, o-, m- oder p-Hydroxyphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Ethoxyphenyl, o-, m-, p-(Trifluormethyl)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethoxy)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethylsulfonyl)phenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl, o-, m- oder p-Iodphenyl, weiter bevorzugt 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dihydroxyphenyl, 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, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibromphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethoxyphenyl, 5-Fluor-2-methylphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl oder 2,4,5-Trimethylphenyl.

In R' wird als Heterocyclus ein gesättigter oder ungesättigter mono- oder bicyclischer heterocyclischer Rest mit 5 bis 13 Ringgliedern verstanden, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkenyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, C₁-C₆-Alkoxy, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃, C(O)O-C₁-C₆-Alkyl, NH₂, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino, COOH, C(O)NH₂, C(O)NHR'', C(O)NR''₂, SO₂OR'', SO₂X', SO₂NH₂, SO₂NHR'', SO₂NR''₂, SO₃H, NR''C(O)R'' oder NHC(O)R'' substituiert sein kann, wobei X' und R'' eine zuvor angegebene Bedeutung haben.

Der heterocyclische Rest ist vorzugsweise substituiertes oder unsubstituiertes 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Imidazolyl, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-, 4- oder 5-Isoxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Isotiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4-, 5- oder 6-Pyrimidinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1,2,4-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder -5-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-2H-Thiopyranyl, 2-, 3- oder 4-4H-Thiopyranyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, Pyrazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzofuryl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzothienyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-1H-Indolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzthiazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-2,1,3-oxadiazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolinyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Isochinolinyl, 1-, 2-, 3-, 4- oder 9-Carbazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Acridinyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Cinnolinyl, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinazolinyl oder 1-, 2- oder 3-Pyrrolidinyl.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für Substituenten R¹ bis R⁶ oder auch nachfolgend für die Substituenten R^{1'} bis R^{4'}:

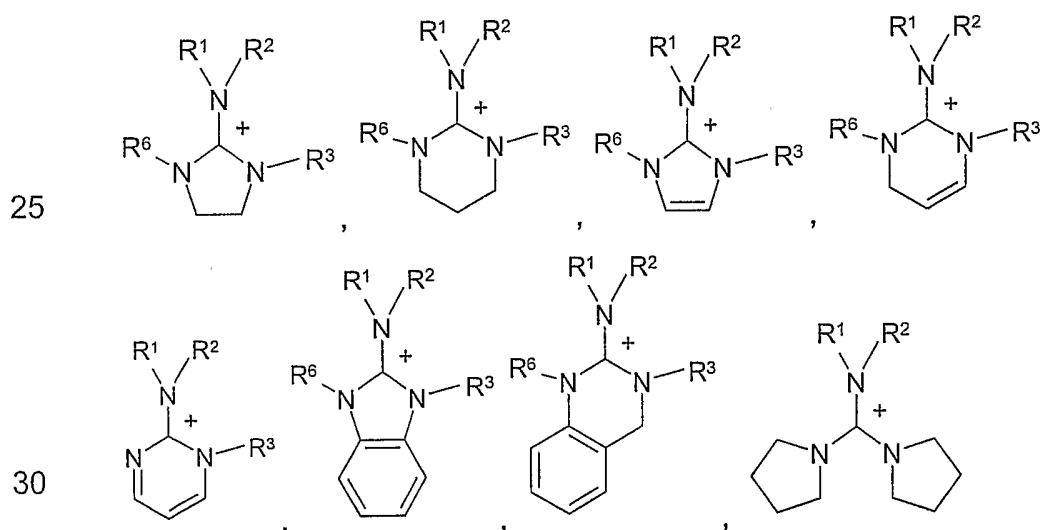
-CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅,
 -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -CH₂OCH₃, -C₂H₄OCH(CH₃)₂,
 -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂, -CH₂SO₂CH₃, -CH₂N(H)C₂H₅,
 -C₂H₄N(H)C₂H₅, -CH₂N(CH₃)CH₃, -CN, -C₂H₄N(CH₃)CH₃, -CF₃, -C₂F₅,
 -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃, -CH₂SO₂CF₃, -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅,
 -CHF₂, -CH₂CF₃, C₂F₄H, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇, -C(CFH₂)₃,
 -CH₂C(O)OH, -CH₂C₆H₅, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C(O)C₂H₅, -CH₂C(O)OCH₃,
 CH₂C(O)OC₂H₅, -C(O)CH₃, -C(O)C₆H₅, -C(O)OCH₃, -C(O)OC₂H₅,

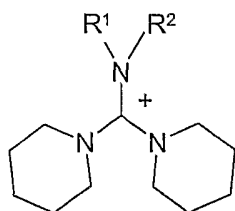


Bis zu vier Substituenten des Guanidinium-Kations

$[C(NR^1R^2)(NR^3R^4)(NR^5R^6)]^+$ können auch paarweise derart verbunden sein, dass mono-, bi- oder polycyclische Kationen entstehen.

20 Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für solche Guanidinium-Kationen:

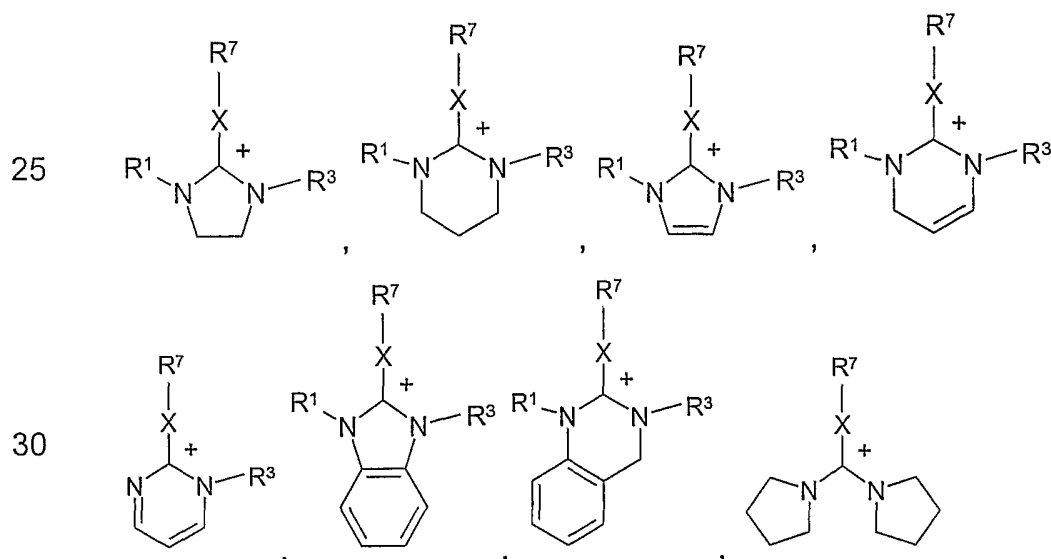


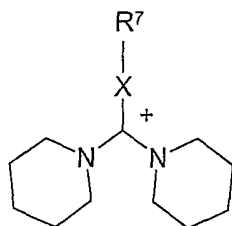


5 oder , wobei die Substituenten R^1 bis R^3 und R^6 eine zuvor angegebene oder besonders bevorzugte Bedeutung haben können. Gegebenenfalls können die Carbocyclen oder Heterocyclen der zuvor angegebenen Guanidinium-Kationen noch durch C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkenyl, NO_2 , F, Cl, Br, I, OH, C_1 - C_6 -Alkoxy, CN, SCN, SCF_3 , SO_2CF_3 , $C(O)O$ - C_1 - C_6 -Alkyl, NH_2 , C_1 - C_6 -Alkylamino oder C_1 - C_6 -Dialkylamino,
 10 $COOH$, $C(O)NH_2$, $C(O)NHR''$, $C(O)NR''_2$, SO_2OR'' , SO_2NH_2 , SO_2NHR'' , $SO_2NR''_2$, SO_2X' , SO_3H , $NR''C(O)R''$ oder $NHC(O)R''$ substituiert sein, wobei X' und R'' eine zuvor angegebene Bedeutung haben, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus substituiert sein.

15 Bis zu vier Substituenten des Uroniumkations $[(R^1R^2N)-C(=OR^7)(NR^3R^4)]^+$ oder des Thiuroniumkations $[(R^1R^2N)-C(=SR^7)(NR^3R^4)]^+$ können auch paarweise derart verbunden sein, dass mono-, bi- oder polycyclische Kationen entstehen.

20 Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für solche Kationen im folgenden angegeben, wobei $X = O$ oder S bedeutet:





5 oder , wobei die Substituenten R^1 , R^3 und R^7 eine zuvor angegebene oder besonders bevorzugte Bedeutung haben können.

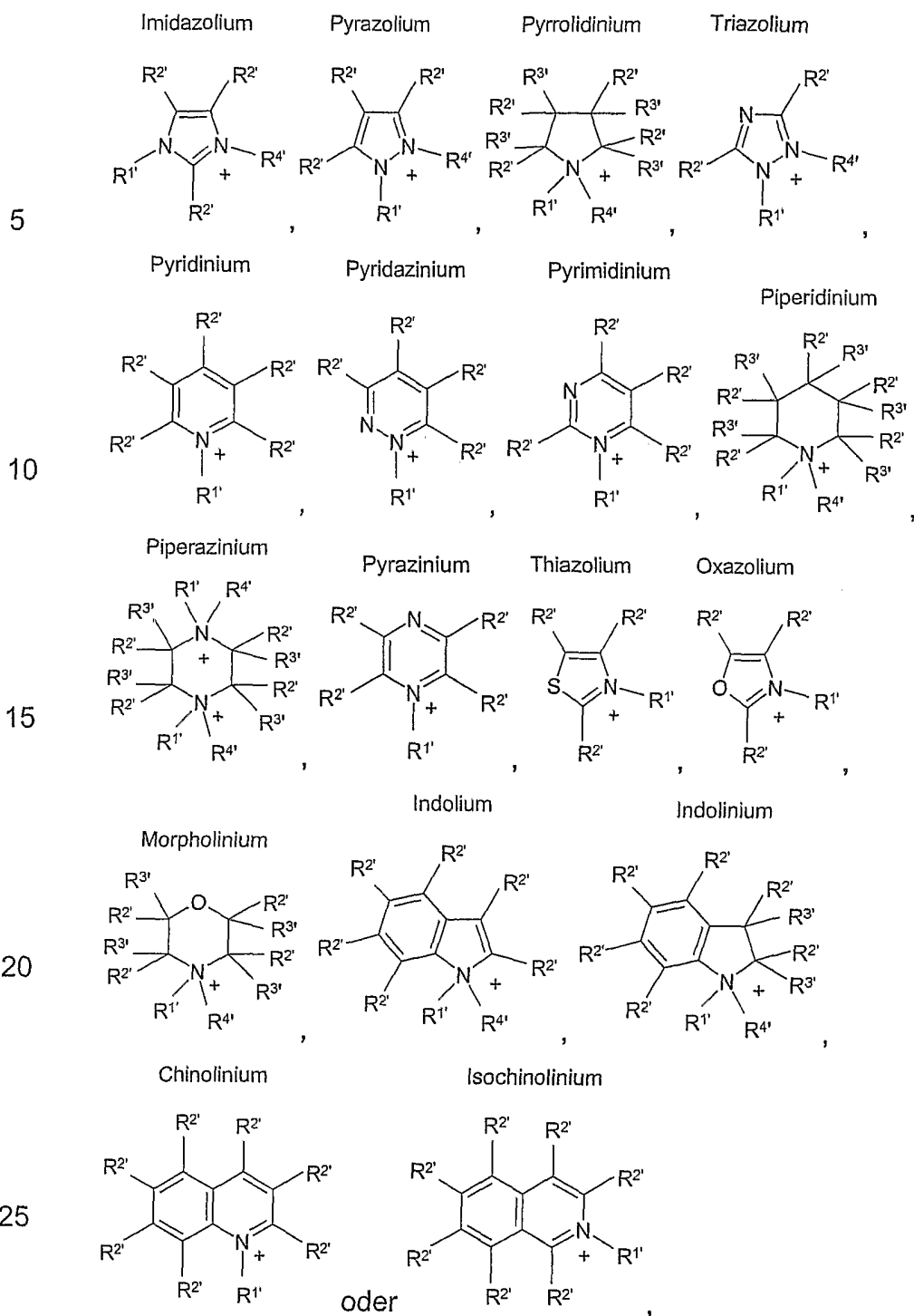
Gegebenenfalls können die Carbocyclen oder Heterocyclen der zuvor angegebenen Kationen noch durch C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkenyl, NO_2 , F, Cl, Br, I, OH, C_1 - C_6 -Alkoxy, CN, SCN, SCF_3 , SO_2CF_3 , $C(O)O-C_1$ -
 10 C_6 -Alkyl, NH_2 , C_1 - C_6 -Alkylamino oder C_1 - C_6 -Dialkylamino, $COOH$, $C(O)NH_2$, $C(O)NHR''$, $C(O)NR''_2$, SO_2OR'' , SO_2NH_2 , SO_2NHR'' , $SO_2NR''_2$, SO_2X' , SO_3H , $NR''C(O)R''$ oder $NHC(O)R''$ oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter
 15 Heterocyclus substituiert sein, wobei X' und R'' eine zuvor angegebene Bedeutung haben.

Besonders bevorzugt wird das organische Kation aus der Gruppe der Ammonium-, Phosphonium- oder Guanidiniumsalze ausgewählt.

20 Die Substituenten R^1 bis R^7 sind jeweils unabhängig voneinander bevorzugt eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind R^1 bis R^7 Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl oder Butyl.

25 Besonders bevorzugt sind die Substituenten R^1 bis R^4 der Formeln $[NR^1R^2R^3R^4]^+$ oder $[PR^1R^2R^3R^4]^+$ gleich.

Das organische Kation kann weiterhin aus der Gruppe der heterocyclischen Kationen ausgewählt werden. Heterocyclische Kationen sind beispielsweise



wobei die Substituenten

R^{1'} bis R^{4'} jeweils unabhängig voneinander

Wasserstoff,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

- geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,
- 5 gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Heteroaryl, Heteroaryl-C₁-C₆-alkyl oder Aryl-C₁-C₆-alkyl bedeutet,
- 10 wobei ein oder mehrere Substituenten R^{1'} bis R^{4'} teilweise oder vollständig mit Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit -CN oder -NO₂, substituiert sein können, wobei R^{1'} und R^{4'} nicht gleichzeitig perfluoriert oder perchloriert sein können,
- 15 und wobei ein oder zwei nicht benachbarte und nicht in α -Position zum Heteroatom stehende Kohlenstoffatome der Substituenten R^{1'} bis R^{4'}, durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH-, -SO₂NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-
- 20 P(O)R'-O-, -P(O)(NR'₂)-NR'- und -PR'₂=N- oder mit den Endgruppen -C(O)X' oder -SO₂X', mit R' = nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus und X' = F, Cl oder Br, ersetzt sein können.
- 25 Aryl bedeutet unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder Naphthyl, vorzugsweise Phenyl.
- 30 Aryl-C₁-C₆-alkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl, Phenylpentyl oder Phenylhexyl. Fluoriertes Aryl-C₁-C₆-alkyl bedeutet beispielsweise Pentafluorphenyldifluormethyl, Pentafluorphenyltetrafluorethyl oder Pentafluorphenylethyl.

Die Bezeichnung Heteroaryl ist identisch mit der Bezeichnung heterocyclischer Rest, wie zuvor beschrieben. Ein Substituent mit der Bezeichnung Heteroaryl-C₁-C₆-alkyl ist aus einem Heteroaryl, wie zuvor
5 beschrieben und einer Alkylenkette mit 1 bis 6 C-Atomen zusammengesetzt, wie bei dem Begriff Aryl-C₁-C₆-alkyl schon anschaulich beschrieben.

Besonders bevorzugt sind die Substituenten R^{1'} bis R^{4'} eine geradkettige
10 oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt mit 1 bis 12 C-Atomen.

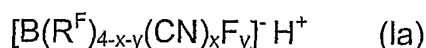
Aus der Gruppe der heterocyclischen organischen Kationen werden besonders bevorzugt die Kationen substituiertes Imidazolium, substituiertes
15 Pyridinium, substituiertes Pyrrolidinium, substituiertes Piperidinium oder substituiertes Morpholinium, wie zuvor definiert, ausgewählt.

Die erfindungsgemäßen Salze der Formel (II) mit organischen Kationen, wie zuvor beschrieben, können als ionische Flüssigkeiten verwendet
. 20 werden. Ionische Flüssigkeiten können beispielsweise als Lösemittel für viele synthetische oder katalytische Reaktionen eingesetzt werden, z.B. Friedel-Crafts-Acylierung und -Alkylierung, Diels-Alder-Cycloadditionen, Hydrogenierungs- und Oxidationsreaktionen, Michael-Typ-Reaktionen oder Heck-Reaktionen, als nichtwässrige Elektrolyte, die gegebenenfalls in
25 Kombination mit anderen, dem Fachmann bekannten Leitsalzen, Zusatzstoffen und Lösemitteln eingesetzt werden.

Daneben können diese ionischen Flüssigkeiten als nichtwässrige polare Substanzen in geeigneten Reaktionen als Phasentransferkatalysator, als
30 Surfactant (surface active agent = grenzflächenaktive Stoffe), als Weichmacher (plasticizer) oder als Medium zur Heterogenisierung von homogenen Katalysatoren verwendet werden.

Sie sind weiterhin geeignet als Trocknungsmittel, Wärmeübertragungsmittel und als Trennmittel für Gase.

- 5 Salze der Formel (II) wobei M^{a+} ein Alkalimetallkation ist, können wiederum hergestellt werden, indem eine Säure der Formel (Ia), eine Auswahl der erfindungsgemäßen Säuren der Formel (I),



- 10 wobei

$x = 1, 2$ oder 3 ,

$y = 0$ oder 1 ,

$x + y \leq 4$

und worin

- 15 die Liganden R^F gleich oder verschieden sein können und R^F für eine perfluorierte oder teilfluorierte C_{1-12} -Alkyl-Gruppe steht und wobei die CN-Gruppe über das C-Atom an das B-Atom gebunden vorliegt

- mit einer Base, enthaltend ein Alkalimetallkation, neutralisiert wird oder
20 durch eine Umsalungsreaktion, indem beispielsweise ein Li-Salz der Formel (II) mit KOH/H₂O wässrig aufgearbeitet wird.

- Geeignete Basen sind anorganische Basen wie Alkalimetallhydroxide, beispielsweise KOH, oder organische Basen, wie Alkalimetallalkoxide,
25 Butyllithium oder Metallamide, beispielsweise $MN(SiMe_3)$ mit Me = Methyl und M = Li, Na oder K.

- Die Reaktion findet in Wasser oder organischen Lösungsmitteln bei
30 Temperaturen von 0° bis 100°C, bevorzugt bei Raumtemperatur statt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Salzes der Formel (II), wobei M^{a+} ein Silber-, Magnesium-, Kupfer(I)-,

Kupfer(II)-, Zink(II)- oder Calcium(II)-Kation oder ein organisches Kation bedeutet, durch eine Umsalzsungsreaktion, dadurch gekennzeichnet, dass ein Alkalimetallsalz der Formel (II), hergestellt wie zuvor beschrieben oder die Säure selbst, mit einer Verbindung der Formel (III)

5 MA (III),
wobei

M ein Silber-, Magnesium-, Kupfer(I)-, Kupfer(II)-, Zink(II)- oder Calcium(II)-Kation oder ein organisches Kation und

10

A = OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $[\text{HF}_2]^-$, $[\text{CN}]^-$, $[\text{SCN}]^-$, $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{HSO}_4]^{1-}$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, Tosylate, Malonate, substituierte Malonate oder $[\text{CO}_3]^{2-}$ bedeutet

15 umgesetzt wird.

Werden die Säuren eingesetzt, kann die Umsetzung auch mit Metalloxiden erfolgen, beispielsweise Oxide der Metalle der Gruppe 1, 2, 11 und 12.

20

Vorzugsweise ist das Anion der Formel (III) OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ 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 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$.

Die Reaktion wird vorteilhaft in Wasser durchgeführt, wobei Temperaturen von 0°-100°C, bevorzugt 15°-60°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur, geeignet sind.

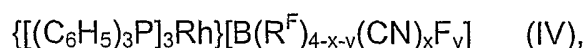
30 Die Reaktion kann jedoch alternativ auch in organischen Lösemitteln bei Temperaturen zwischen -30° und 100°C stattfinden. Geeignete Lösemittel sind hier Benzol, Acetonitril, Dioxan, Dichlormethan, Dimethoxyethan,

Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Alkohol, beispielsweise Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

5 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung einer Säure der Formel (I) oder der Formel (Ia), wie zuvor beschrieben oder eines Salzes der allgemeinen Formel (II), wie zuvor beschrieben, zur Synthese von Katalysatoren, enthaltend seltene Erden.

10 Katalysatoren enthaltend seltene Erden oder (Übergangs)-Metalle, wie z.B. Rhodium, Ruthenium, Iridium, Palladium, Platin, Osmium, Kobalt, Nickel, Eisen, Titan, Zirkonium, Hafnium, Thorium, Uran, Gold oder Wolfram, sind wichtige Katalysatoren für Umsetzungen wie beispielsweise der katalytischen Hydrierung von Alkenen, Hydroformylierungen, Hydrosilylierungen, Isomerisierungen von ungesättigten Verbindungen, 15 Carbonylierungen, C-C-Kupplungen, Polymerisationen oder Oligomerisierungen.

Zur Herstellung der Rhodium-Katalysatoren der Formel (IV)



20 wobei

$x = 1, 2 \text{ oder } 3,$

$y = 0 \text{ oder } 1,$

$x + y \leq 4$

25 und worin

die Liganden R^F gleich oder verschieden sein können und

R^F für eine perfluorierte oder teilfluorierte C_{1-12} -Alkyl-Gruppe steht und

wobei die CN-Gruppe über das C-Atom an das B-Atom gebunden vorliegt,

wird ein Alkalimetall-Salz der Formel (II), wie zuvor beschrieben, mit

30 $\{[(C_6H_5)_3P]_3Rh\}Cl$ umgesetzt.

- Es erfolgt hierbei ein Ligandenaustausch von Chlorid gegen das entsprechende Borat-Anion. Die Reaktion findet in einem polaren Lösemittel, vorzugsweise in einem Alkohol wie Ethanol oder Isopropanol, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 10°
5 und 60°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur statt. Die entstehenden Rhodium-Katalysatoren können nach Methoden gereinigt werden, die dem Fachmann bekannt sind, wie beispielsweise durch Extraktion und/oder Umkristallisation.
- 10 Zur Herstellung der Zr-Katalysatoren der Formel (V)
- $$[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3] [\text{B}(\text{R}^{\text{F}})_{4-x-y}(\text{CN})_x\text{F}_y] \quad (\text{V}),$$
- wobei
x = 0, 1, 2, 3 oder 4,
15 y = 0, 1, 2 oder 3 ist,
x + y ≤ 4
Cp = Cyclopentadienyl
und worin
die Liganden R^F gleich oder verschieden sein können und
20 R^F für eine perfluorierte oder teilfluorierte C₁₋₁₂-Alkyl-Gruppe steht und
wobei die CN-Gruppe über das C-Atom an das B-Atom gebunden vorliegt,
wird eine Säure der Formel (I), wie zuvor beschrieben, gegebenenfalls in
der solvatisierten Form, mit Cp₂Zr(CH₃)₂ umgesetzt.
- 25 Die Reaktion findet vorteilhaft in Dichlormethan statt. Die Mischung der Ausgangsstoffe erfolgt bei Temperaturen von -60°C, die eigentliche Reaktion findet bei Raumtemperatur statt. Dieser Typ Katalysator wird üblicherweise in situ generiert.
- 30 Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

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.

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

Die NMR-Spektren wurden an Lösungen in deuterierten Lösemitteln bei 20°C an einem Bruker Avance 300 Spektrometer mit einem 5 mm Breitbandkopf $^1\text{H}/\text{BB}$ mit Deuterium Lock gemessen, falls nicht in den Beispielen angegeben. Die Messfrequenzen der verschiedenen Kerne sind: ^1H : 300,13 MHz, ^{11}B : 96,92 MHz, ^{19}F : 282,41 MHz und ^{31}P : 121,49 MHz. Die Methode der Referenzierung wird bei jedem Spektrum bzw. bei jedem Datensatz separat angegeben.

Beispiele:

Beispiel 1:

Synthese von Tris(trifluormethyl)cyanoborsäure

1. Stufe

In einem Glasfinger mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel werden in einer Trockenbox 113 mg (0.4 mmol) $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$ (Synthese wird in Beispiel 5 beschrieben) eingewogen. An einer Vakuumapparatur werden 2 ml Trimethylsilyliodid bei -196°C einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 10 Stunden wird das überschüssige Trimethylsilyliodid im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Die Suspension wird in einer

Inertgasatmosphäre durch eine mit Filterhilfe überschichteten Glasfritte
filtriert, und die Lösung in einem Schlenk-Kolben aufgefangen.

Anschließend werden das Reaktionsgefäß und die Fritte mit Dichlormethan
nachgewaschen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der

5 Rückstand im NMR analysiert. Es handelt sich um 95%iges
[(CF₃)₃BCN]SiMe₃.

¹⁹F NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD₂Cl₂; Standard: CCl₃F- extern): -60.7
q (CF₃).

10 ¹H NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD₂Cl₂ ; Standard: TMS): 0.6 s (3CH₃).

¹¹B NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD₂Cl₂ ; Standard: BF₃ · Et₂O / CD₃CN –
extern): -20.8 m; ²J_{B,F} = 30 Hz .

2. Stufe

15 In einer Trockenbox werden 80 mg (0.25 mmol) [(CF₃)₃BCN]SiMe₃ in einen
Kolben eingefüllt. 5 ml wasserfreie HF werden unter Rühren an einer
Edelstahlapparatur im Vakuum bei -196°C einkondensiert. Das
Reaktionsgemisch wird anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur
gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden abgepumpt. Man erhält mit
20 einer Ausbeute von 90% Tris(trifluormethyl)cyanoborsäure, [(CF₃)₃BCN]H.

¹⁹F NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD₂Cl₂; Standard: CCl₃F- extern): -60.4
q (CF₃).

25 ¹H NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD₂Cl₂ ; Standard: TMS): 9.0 br.s
(CNH).

¹¹B NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD₂Cl₂ ; Standard: BF₃ · Et₂O / CD₃CN –
extern): -20.7 m; ²J_{B,F} = 30 Hz .

Beispiel 2:

30 Synthese von Tris(trifluormethyl)cyanoborsäure Etherat [(CF₃)₃BCN]H *
Et₂O

109 mg (0.39 mmol) $K[(CF_3)_3BCN]$ werden in einen Glasfinger mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel eingewogen. Im Vakuum bei $-196^\circ C$ werden 5 ml Diethylether gefolgt von 0.9 mmol HCl einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

5 Sofort nach Erwärmen beginnt ein farbloser Feststoff auszufallen. Im Vakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen. In einer N_2 -Atmosphäre wird der Feststoff durch eine mit Filterhilfe überschichtete Glasfritte filtriert. Die Lösung wird eingeeengt und es bleibt ein Feststoff zurück. Man erhält mit einer Ausbeute

10 von 61% Tris(trifluormethyl)cyanoborsäure Etherat.

^{19}F NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD_2Cl_2 ; Standard: CCl_3F - extern): -61.6 q (CF_3).

1H NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD_2Cl_2 ; Standard: TMS): 13.5 br.s (CNH).

15

^{11}B NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD_2Cl_2 ; Standard: $BF_3 \cdot Et_2O / CD_3CN$ – extern): -21.8 m; $^2J_{B,F} = 30$ Hz.

Beispiel 3:

20 Synthese von $[(CF_3)_4B]H \cdot 2 Et_2O$

In einem Kolben mit Ventil und PTFE-Spindel werden 546 mg (1,68 mmol) $K[B(CF_3)_4]$ eingewogen und im Vakuum sorgfältig getrocknet. 80 ml Diethylether werden aufkondensiert und der Kolben auf $-50^\circ C$ abgekühlt. Die Lösung wird während der Reaktion permanent gerührt. In einen zweiten

25 Kolben mit Ventil mit PTFE-Spindel werden bei Raumtemperatur ca. 12 mmol HCl einkondensiert. Die Ventile beider Kolben werden geöffnet. Bereits wenige Minuten nachdem das gasförmige HCl mit der Diethylether-Lösung in Kontakt gebracht wird, fällt weißer Feststoff aus der Lösung aus. Die Temperatur der Lösung wird niedriger als $-20^\circ C$ eingestellt. Nach 5

30 Stunden werden alle flüchtigen Substanzen im Vakuum entfernt. Auf den weißen Rückstand wird mit Stickstoff durch eine PFA-Kanüle wasserfreies Dichlormethan gegeben. Die Suspension wird durch eine mit Celit gepackte

Schlenk-Fritte filtriert und man erhält eine klare Lösung. Im Vakuum wird Dichlormethan entfernt und $[(CF_3)_4B]H \cdot 2 Et_2O$ in eine Trockenbox überführt. Man erhält 530 mg, das entspricht einer Ausbeute von 73%.

- 5 ^{19}F NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD_2Cl_2 ; Standard: CCl_3F - intern): -61.6 q (CF_3), $^2J_{B,F} = 25,9$ Hz.
 1H NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD_2Cl_2 ; Standard: TMS): 1,44 t (12H), $^3J_{H,H} = 7,16$ Hz, 4,11 q (8H), $^3J_{H,H} = 7,16$ Hz, 16,25 s (1H).
 ^{11}B NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD_2Cl_2 ; Standard: $BF_3 \cdot Et_2O / CD_3CN$ –
 10 extern): -18.9 m; $^2J_{B,F} = 25,9$ Hz.

Beispiel 4:

Synthese von Tetracyanoborsäure Monohydrat

1. Stufe:

- 15 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 + 4 (CH_3)_3SiCN \rightarrow [(CH_3)_3Si][B(CN)_4] + 3 (CH_3)_3SiF + (C_2H_5)_2O$

- In einem Kolben werden unter Feuchtigkeitsausschluß 100 ml (86.3 g, 0.87 mol) Trimethylsilylcyanid mit 12 ml (13.1 g, 0.092 mol) Bortrifluoridetherat umgesetzt. Die Lösung wird leicht warm. Nach 15 Minuten wird das
 20 Reaktionsgemisch auf 30-40°C 18 Stunden lang erwärmt, wobei ein Feststoff ausfällt. Das Produkt wird unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und mit 10 ml Chloroform, 10 ml Toluol und 20 ml Pentan hintereinander gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum werden 3.5 g (0.018 mol) $[(CH_3)_3Si][B(CN)_4]$ erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 20%.

25

2. Stufe

- 2 $[(CH_3)_3Si][B(CN)_4] + 3 H_2O \rightarrow 2 H[B(CN)_4] + [(CH_3)_3Si]_2O$
 3.5 g $[(CH_3)_3Si][B(CN)_4]$ werden unter Eiskühlung mit 60 ml Wasser umgesetzt. Es bilden sich zwei Phasen aus einer wässrigen Lösung und
 30 $[(CH_3)_3Si]_2O$. Die wässrige Lösung wird abgetrennt und im Vakuum eingeeengt. Es werden 80 ml Dichlormethan und 40 ml Diethylether auf den Rückstand einkondensiert. Die Lösung wird abfiltriert und im Vakuum

eingengt. Das entstandene Etherat wird in 20 ml Wasser gelöst und im Vakuum eingengt. Die Zugabe von Wasser mit anschließendem Einengen wird noch zwei mal wiederholt. So entstandenes Produkt wird 20 Stunden im Vakuum (10-3 mbar) getrocknet. Man erhält 2.115 g (0.016 mol)

5 Tetracyanoborsäure Monohydrat, $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, das entspricht einer Ausbeute von 17%.

^1H NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD_3CN ; Standard: TMS): 10,3 s (1H).
 ^{11}B NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD_3CN ; Standard: $\text{BF}_3 \text{ Et}_2\text{O}$ – extern):
 10 -38.6 m; $^2\text{J}_{\text{C,B}} = 71,1 \text{ Hz}$.

Elementaranalyse:

berechnet $\text{H}_3\text{C}_4\text{BN}_4\text{O}$	C: 35.88%	H: 2.26%	N: 41.84%
gefunden:	C: 35.69%	H: 2.96%	N: 42.14%.

15

Beispiel 5:

Synthese von $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$

1. Stufe: Synthese von Tris(trifluormethyl)isocyanoborsäure

In einem Kolben mit einem Ventil und einer PTFE-Spindel werden an einer

20 Vakuumapparatur 2.04 g (8.3 mmol) Carbonyltris(trifluormethyl)boran, 20 ml Dichlormethan und 13.1 mmol HCN bei -196°C einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf -80°C erwärmt und unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Im Vakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Man erhält 1.94 g (7.9 mmol)

25 Tris(trifluormethyl)isocyanoborsäure $[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]\text{H}$, das entspricht einer Ausbeute von 95%.

Elementaranalyse:

berechnet $\text{C}_4\text{HBF}_9\text{N}$	C: 19.62%	H: 0.41%	N: 5.72%
gefunden:	C: 19.80%	H: 0.40%	N: 5.80%.

30

2. Stufe: Synthese von $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]$

1.12 g (4.6 mmol) Tris(trifluormethyl)isocyanoborsäure, hergestellt nach Beispiel 1, werden in einer Trockenbox in einen Schlenk-Finger mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel eingewogen und es wird ein Tropftrichter aufgesetzt. Ein Kolben mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel wird
5 ebenfalls in einer Trockenbox mit 1.92 g (11.5 mmol) $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ befüllt. Beide Feststoffe werden an einer Vakuumapparatur in je 40 ml Toluol gelöst. Die Lösung des Amids wird in den Tropftrichter überführt. Das Reaktionsgefäß wird auf -20°C abgekühlt und unter Rühren wird die Toluol/Amid-Lösung in zwei Stunden zugetropft. Nach beendeter Zugabe
10 wird das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten bei -20°C gerührt. Anschließend werden 20 ml einer wässrigen $\text{KOH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung zu dem Gemisch gegeben. Die Toluol-Phase wird abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum an einem Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Diethylether aufgenommen und zu der wässrigen Phase der Reaktion
15 gegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit weiteren 100 und 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Kaliumcarbonat getrocknet und das Gemisch wird anschließend filtriert. An einem Rotationsverdampfer werden alle flüchtigen Bestandteile abgepumpt. Man erhält 1.08 g Kalium tris(trifluormethyl)isocyanoborat, das
20 entspricht einer Ausbeute von 83%.

^{19}F NMR Spektrum, ppm (Solvent: Acetonitril- D_3 ; Standard: CCl_3F - extern): -67.0 q (CF_3).

^{11}B NMR Spektrum, ppm (Solvent: Acetonitril- D_3 ; Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ / CD_3CN – extern): -17.5 m; $^2J_{\text{B,F}} = 29$ Hz.

^{13}C NMR Spektrum, ppm (Solvent: Acetonitril- D_3 ; Standard: TMS): 131.7 q (CF_3); 172.3 s (NC); $^1J_{\text{C,F}} = 305$ Hz.

Elementaranalyse:

30 berechnet $\text{C}_4\text{BF}_9\text{KN}$ C: 16.98% N: 4.95%
gefunden: C: 17.11% N: 5.10%.

3. Stufe: Synthese von $K[(CF_3)_3BCN]$

515 mg (1.8 mmol) Kalium(tris(trifluormethyl)isocyanoborat) wird in einer Heizkammer auf 240°C mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ aufgeheizt und für weitere 10 Minuten auf 200-240°C temperiert. Während der

5 Isomerisierung wird die Heizkammer permanent mit Stickstoff gespült. Anschließend wird das Salz auf Raumtemperatur gekühlt. Man erhält 515 mg Kalium(tris(trifluormethyl)cyanoborat).

¹⁹F NMR Spektrum, ppm (Solvent: Acetonitril-D₃; Standard: CCl₃F- extern):
10 -62.1 q (CF₃).

¹¹B NMR Spektrum, ppm (Solvent: Acetonitril-D₃; Standard: BF₃ · Et₂O / CD₃CN – extern): -22.3 m; ²J_{B,F} = 29 Hz.

¹³C NMR Spektrum, ppm (Solvent: Acetonitril-D₃; Standard: TMS): 132.4 q (CF₃); 127.5 s (CN); ¹J_{C,F} = 303 Hz.

15

Elementaranalyse:

berechnet C₄BF₉KN C: 16.98% N: 4.95%

gefunden: C: 16.79% N: 4.97%.

20 Beispiel 6:

Synthese von $[C(NH_2)_3][(CF_3)_3BCN]$

Zu einer Lösung von 1.37 g (14.3 mmol) Guanidiniumchlorid in 150 ml Ethanol wird eine Lösung von 2.50 g (8.8 mmol) $K[(CF_3)_3BCN]$ in 150 ml Ethanol unter Rühren zugegeben. Es wird eine Stunde bei

25 Raumtemperatur gerührt und anschließend das Ethanol abdestilliert. Der farblose Rückstand wird zweimal mit THF extrahiert. Die THF-Lösung wird filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält 2.55 g (8.4 mmol) Guanidinium tris(trifluormethyl)cyanoborat, das entspricht einer Ausbeute von 95%.

30

¹⁹F NMR Spektrum, ppm (Solvent: Acetonitril-D₃; Standard: CCl₃F- extern):
-62.0 q (CF₃).

^{11}B NMR Spektrum, ppm (Solvent: Acetonitril- D_3 ; Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ / CD_3CN – extern): -22.3 m; $^2J_{\text{B},\text{F}} = 29$ Hz.

^1H NMR Spektrum, ppm (Solvent: Acetonitril- D_3 ; Standard: TMS): 6.1 br. s (NH).

5

Beispiel 7:

Synthese von $[\text{Ph}_3\text{C}][(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$

In einen Kolben mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel werden 312 mg (1.1 mmol) $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$ und 323 mg (1.2 mmol) Triphenylmethylchlorid
10 eingewogen. Im Vakuum werden die Wasserspuren gründlich entfernt. 100 ml wasserfreies Dichlormethan werden in einer Inertgasatmosphäre zu den Feststoffen gegeben. Die Suspension wird über Nacht gerührt. In einer Inertgasatmosphäre wird die Suspension durch eine mit Filterhilfe
15 überschichtete Schlenk-Fritte filtriert und in einem Kolben aufgefangen. Der Reaktionskolben wird zweimal mit Dichlormethan (20 ml, 10 ml) nachgewaschen. Die Flüssigkeit wird anschließend durch die Fritte filtriert. Die Dichlormethanolösung wird im Vakuum auf ein Volumen von ca. 2 ml eingeeengt. Durch langsame Zugabe von 25 ml Hexan wird das Trityl-Salz unter ständigem Rühren als Feststoff ausgefällt. Nach einer Stunde wird
20 das Rühren gestoppt und das SProdukt setzt sich ab. Die flüssige Phase wird entfernt. Das Rohprodukt wird mit Hexan gewaschen. Man erhält 445 mg Triphenylmethyl(tris(trifluormethyl)cyanoborat), das entspricht einer Ausbeute von 82%.

25 Elementaranalyse:

berechnet $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{BF}_9\text{N}$	C: 56.71%	H: 3.10%	N: 2.88%
gefunden:	C: 55.85%	H: 3.15%	N: 2.98%.

Beispiel 8:

30 Synthese von $\{(\text{PPh}_3)_3\text{Rh}\}[\text{NCB}(\text{CF}_3)_3]$, Ph = Phenyl

In einer Trockenbox werden 72 mg (0.26 mmol) $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$ und 205 mg (0.22 mmol) $\{(\text{PPh}_3)_3\text{Rh}\}\text{Cl}$ in ein Reaktionsgefäß gegeben. Unter Rühren

werden 20 ml getrocknetes Ethanol bei -196°C einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und drei Tage gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. In einer Inertgasatmosphäre wird der orange Rückstand zweimal mit

5 Methylenchlorid extrahiert. Durch Filtration wird der feine weiße Feststoff an anorganischem Salz von der Lösung abgetrennt. Das Dichlormethan wird im Vakuum entfernt und es werden 227 mg (0.20 mmol) Rhodium-Katalysator (PPh₃)RhNCB(CF₃)₃ erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 91%.

10

¹⁹F NMR Spektrum, ppm (Solvent: Acetonitril-D₃; Standard: CCl₃F- extern): -60.7 br.s. (CF₃).

¹¹B NMR Spektrum, ppm (Solvent: Acetonitril-D₃; Standard: BF₃ · Et₂O / CD₃CN – extern): -22.2 br.s.

15

³¹P NMR Spektrum, ppm (Solvent: Acetonitril-D₃; Standard: 85% H₃PO₄ - extern): 44.2 d,t (*trans*); 30.6 d,d (*cis*); ¹J_{P,Rh} (*trans*) = 178 Hz ; ¹J_{P,Rh} (*cis*) = 138 Hz.

Beispiel 9:

20

Synthese von [Cp₂ZrMe(OEt₂)] [B(CF₃)₄], Cp = Cyclopentadienyl, Me = Methyl, Et = Ethyl

86 mg (0.20 mmol) [H(OEt₂)₂] [B(CF₃)₄] und 47 mg (0.19 mmol) Cp₂ZrMe₂ werden bei -196°C gemischt.

Nach dem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf -60°C setzt

25

Gasentwicklung ein und ein Feststoff scheidet sich ab. Nach 12 Stunden bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält [Cp₂ZrMe(OEt₂)] [B(CF₃)₄].

30

¹⁹F NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD₂Cl₂; Standard: CCl₃F- extern): -61.6 q (CF₃).

¹¹B NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD₂Cl₂; Standard: BF₃ · Et₂O / CD₃CN – extern): -18.9 m; ²J_{B,F} = 26 Hz.

- 33 -

^1H NMR Spektrum, ppm (Solvent: CD_2Cl_2 ; Standard: TMS): 0.84 br.s. (CH_3); 1.24 t (2CH_3); 3.68 m (2CH_2); 6.46 br.s. (C_5H_5); $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz.

5

10

15

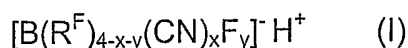
20

25

30

Patentansprüche

1. Säuren der allgemeinen Formel (I)



5

wobei

$x = 0, 1, 2, 3$ oder 4 ,

$y = 0, 1, 2$ oder 3 und

$x + y \leq 4$ ist,

10

und worin

die Liganden R^F gleich oder verschieden sein können und

R^F für eine perfluorierte oder teilfluorierte C_{1-12} -Alkyl-Gruppe steht und

wobei die CN-Gruppe über das C-Atom an das B-Atom gebunden

15

vorliegt,

sowie deren Komplexe mit einem Lösemittel.

2. Säure gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^F für eine perfluorierte C_{1-4} -Alkyl-Gruppe steht.

20

3. Säure gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass $y = 0$ ist.

4. Säure gemäß Anspruch 1

25

Tetracyanoborsäure Monohydrat, $[B(CN)_4]^- H^+ \cdot H_2O$,

Tris(trifluormethyl)cyanoborsäure, $[(CF_3)_3BCN]^- H^+$,

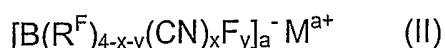
Tris(trifluormethyl)cyanoborsäure Diethyletherat, $[(CF_3)_3BCN]^- H^+ \cdot (C_2H_5)_2O$

oder Tetrakis(trifluormethyl)borsäure Bis(diethyletherat), $[B(CF_3)_4]^- H^+ \cdot 2$

30

$(C_2H_5)_2O$.

5. Salze der allgemeinen Formel (II)



wobei

$x = 1, 2$ oder 3 ,

5 $y = 0$ oder 1 ,

$x + y \leq 4$

$a = 1$ oder 2 ist,

und worin

10 die Liganden R^F gleich oder verschieden sein können und R^F für eine perfluorierte oder teilfluorierte C_{1-12} -Alkyl-Gruppe steht und wobei die CN-Gruppe sowohl über das C-Atom an das B-Atom gebunden vorliegt und

15 M^{a+} ein Alkalimetallkation, ein Silber-, Magnesium-, Kupfer(I)-, Kupfer(II)-, Zink(II)- oder Calcium(II)-Kation oder ein organisches Kation ist, ausgenommen $K[B(CF_3)_3CN]$ und $[NH_4][B(CF_3)_3CN]$.

20 6. Salz der Formel (II) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass M^{a+} ein Alkalimetallkation ist.

7. Salz der Formel (II) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass M^{a+} ein organisches Kation ist, welches ausgewählt wird aus der Gruppe
 $[NR^1R^2R^3R^4]^+$, $[PR^1R^2R^3R^4]^+$, $[P(NR^1R^2)_2(NR^3R^4)_2]^+$,
 25 $[C(NR^1R^2)(NR^3R^4)(NR^5R^6)]^+$, $[(R^1R^2N)-C(=OR^7)(NR^3R^4)]^+$ oder $[(R^1R^2N)-C(=SR^7)(NR^3R^4)]^+$, worin

R^1 bis R^7 jeweils unabhängig voneinander

Wasserstoff,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen,

30 geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann,
5 bedeutet,

wobei ein oder mehrere der Substituenten R^1 bis R^7 teilweise oder vollständig mit Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit -CN oder -NO₂, substituiert sein können

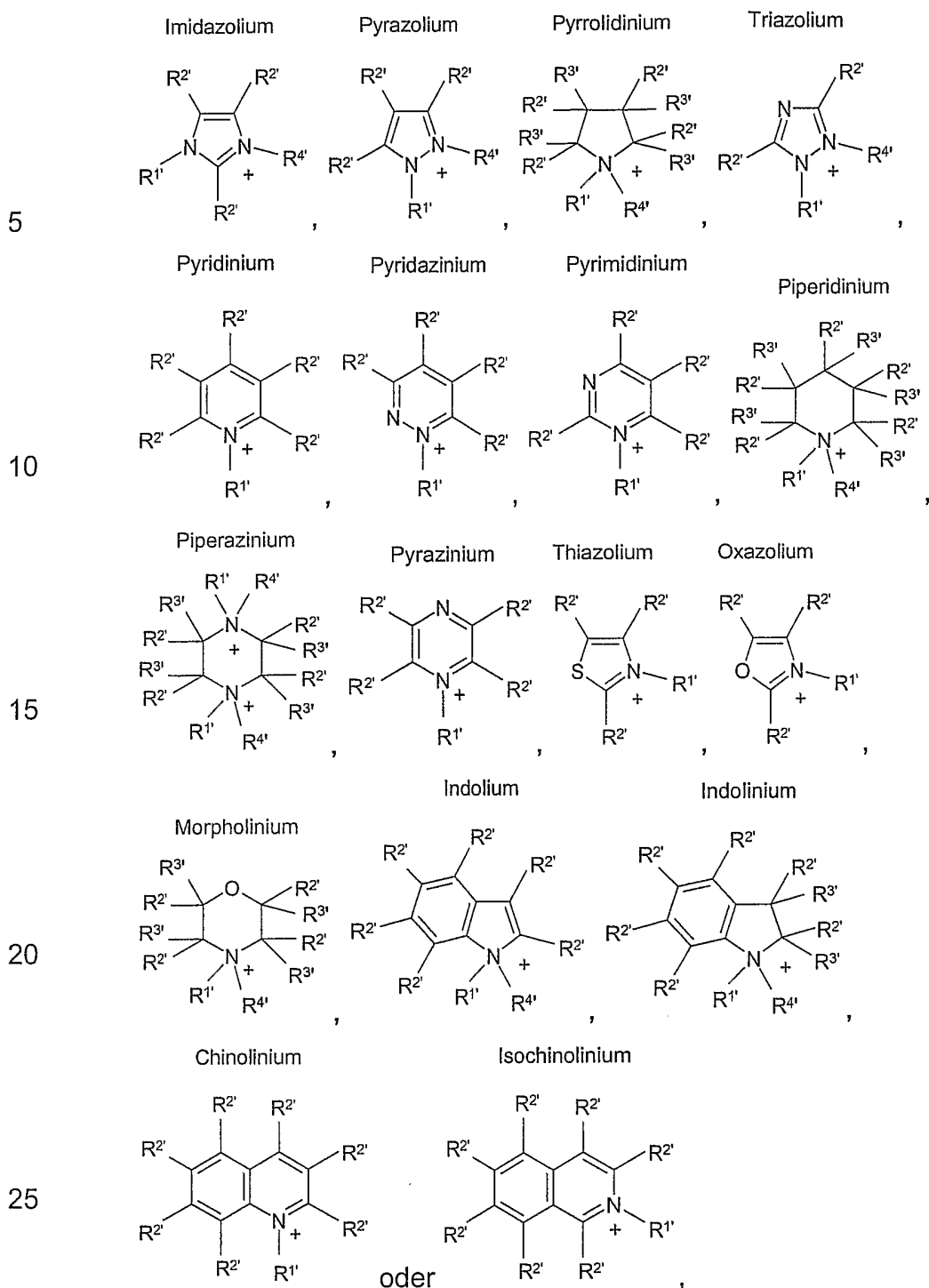
und wobei ein oder zwei nicht benachbarte und nicht α -ständige

10 Kohlenstoffatome der Substituenten R^1 bis R^6 durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH-, -SO₂NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-,
15 -P(O)(NR'₂)-NR'- und -PR'₂=N- oder mit den Endgruppen -C(O)X' oder -SO₂X', mit R' = nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus und X' = F, Cl oder Br, ersetzt sein können.

20 8. Salz der Formel (II) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in M^{a+} das organische Kation ein heterocyclisches Kation ist, welches ausgewählt wird aus der Gruppe

25

30



wobei die Substituenten

R^1 , bis R^4 , jeweils unabhängig voneinander

Wasserstoff,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

- geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,
- 5 gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Heteroaryl, Heteroaryl-C₁-C₆-alkyl oder Aryl-C₁-C₆-alkyl bedeutet,
- 10 wobei ein oder mehrere Substituenten R^{1'} bis R^{4'} teilweise oder vollständig mit Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit -CN oder -NO₂, substituiert sein können, wobei R^{1'} und R^{4'} nicht gleichzeitig perfluoriert oder perchloriert sein können
- 15 und wobei ein oder zwei nicht benachbarte und nicht in α -Position zum Heteroatom stehende Kohlenstoffatome der Substituenten R^{1'} bis R^{4'}, durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH-, -SO₂NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-,
- 20 -O-P(O)R'-O-, -P(O)(NR'₂)-NR'- und -PR'₂=N- oder mit den Endgruppen -C(O)X' oder -SO₂X', mit R' = nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus und X' = F, Cl oder Br, ersetzt sein können.
- 25
9. Verfahren zur Herstellung eines Salzes der Formel (II) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5, 7 oder 8 in einer Umsalzungsreaktion, dadurch gekennzeichnet, dass ein Alkalimetallsalz der Formel (II) nach Anspruch 6 mit einer Verbindung der Formel (III)
- 30
- MA (III),
- wobei

M ein Silber-, Magnesium-, Kupfer(I)-, Kupfer(II)-, Zink(II)- oder Calcium(II)-Kation oder ein organisches Kation und

5 A OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $[\text{HF}_2]^-$, $[\text{CN}]^-$, $[\text{SCN}]^-$, $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$,
 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{NO}_3]^-$,
 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, Tosylate, Malonate,
substituierte Malonate oder $[\text{CO}_3]^{2-}$ bedeutet

umgesetzt wird.

10

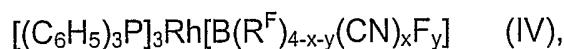
10. Verwendung eines Salzes gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8 als Katalysator, Phasentransferkatalysator, Lösemittel, ionische Flüssigkeit oder als Leitsalz in den Elektrolyten von elektrochemischen Vorrichtungen.

15

11. Verwendung einer Säure der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Salzes der allgemeinen Formel (II) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8 zur Synthese von Katalysatoren.

20

12. Rh-Katalysator der Formel (IV)



wobei

$x = 1, 2$ oder 3 ,

25

$y = 0$ oder 1 ,

$x + y \leq 4$

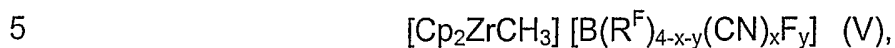
und worin

30

die Liganden R^{F} gleich oder verschieden sein können und R^{F} für eine perfluorierte oder teilfluorierte C_{1-12} -Alkyl-Gruppe steht und wobei die CN-Gruppe über das C-Atom an das B-Atom gebunden vorliegt, durch

Reaktion eines Alkalimetall-Salzes der Formel (II) nach Anspruch 6 mit $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$.

13. Zr-Katalysator der Formel (V)



wobei

$x = 0, 1, 2, 3$ oder 4 ,

$y = 0, 1, 2$ oder 3 ist,

10 $x + y \leq 4$

Cp = Cyclopentadienyl

und worin

die Liganden R^F gleich oder verschieden sein können und R^F für eine perfluorierte oder teilfluorierte C_{1-12} -Alkyl-Gruppe steht und wobei die

15 CN-Gruppe über das C-Atom an das B-Atom gebunden vorliegt,
durch Reaktion einer Säure der Formel (I) gemäß einem oder mehreren
der Ansprüche 1 bis 4 oder der solvatisierten Form mit $Cp_2Zr(CH_3)_2$.

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/010662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F5/06

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 practical, 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	WO 2004/072089 A (MERCK PATENT GMBH; WELZ-BIERMANN, URS; IGNATYEV, NIKOLAI; BERNHARDT, E) 26 August 2004 (2004-08-26) cited in the application claims 8,13-18; examples 12-14	5-9
X	claims 19-21	10
X	FINZE, MAIK ET AL: "(CF3)3BCP!- and '(CF3)3BCAs!-: Thermally stable phosphaethynyl and arsaethynyl complexes" ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION , 43(32), 4160-4163 CODEN: ACIEF5; ISSN: 1433-7851, 13 August 2004 (2004-08-13), XP002356482 page 4160, column 2; table 1 -/--	5-7



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 2005

Date of mailing of the international search report

02/01/2006

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/010662

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	<p>-& DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FINZE, MAIK ET AL: "'(CF3)3BCP!- and '(CF3)3BCAs!-: Thermally stable phosphaethynyl and arsaethynyl complexes" XP002356497 retrieved from STN Database accession no. 2004:719040 abstract</p>	
X	<p>----- BERNHARDT E ET AL: "EINE EFFIZIENTE SYNTHESE VON TETRACYANOBORATEN DURCH SINTERPROZESSE AN EFFICIENT SYNTHESIS FOR TETRACYANOBORATES BY SINTER PROCESSES" ZEITSCHRIFT FUER ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, VERLAG VON LEOPOLD VOSS, LEIPZIG, DE, vol. 629, no. 7/8, 2003, pages 1229-1234, XP009030008 ISSN: 0044-2313 Schema 1 figure 1; table 1</p>	5,6
A	<p>----- DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; JIAO, HAIJUN ET AL: "Large Effects of Medium on Geometries. An ab Initio Study" XP002356498 retrieved from STN Database accession no. 1994:638742 abstract & JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 116(16), 7429-30 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, 1994,</p>	1
A	<p>----- HAMILTON B. H. ET AL.: "The structures of Cu(I) and Ag(I) coordination polymers using the tricyanofluoroborate anion" CHEM. COMM., 2002, pages 842-843, XP002356579 Ag'BF(CN)3!.NCCH3; Cu'BF(CN)3!.NCCH3 page 842, column 1; figure 2</p>	5

Information on patent family members

PCT/EP2005/010662

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010662

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C07F5/06

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

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, 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 2004/072089 A (MERCK PATENT GMBH; WELZ-BIERMANN, URS; IGNATYEV, NIKOLAI; BERNHARDT, E) 26. August 2004 (2004-08-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 8,13-18; Beispiele 12-14	5-9
X	Ansprüche 19-21	10
X	FINZE, MAIK ET AL: "(CF3)3BCP!- and '(CF3)3BCAs!-: Thermally stable phosphaethynyl and arsaethynyl complexes" ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION, 43(32), 4160-4163 CODEN: ACIEF5; ISSN: 1433-7851, 13. August 2004 (2004-08-13), XP002356482 Seite 4160, Spalte 2; Tabelle 1 -/--	5-7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. November 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/01/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010662

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	<p>-& DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FINZE, MAIK ET AL: "'(CF3)3BCP!- and '(CF3)3BCAs!-: Thermally stable phosphaethynyl and arsaethynyl complexes" XP002356497 gefunden im STN Database accession no. 2004:719040 Zusammenfassung</p>	
X	<p>BERNHARDT E ET AL: "EINE EFFIZIENTE SYNTHESE VON TETRACYANOBORATEN DURCH SINTERPROZESSE AN EFFICIENT SYNTHESIS FOR TETRACYANOBORATES BY SINTER PROCESSES" ZEITSCHRIFT FUER ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, VERLAG VON LEOPOLD VOSS, LEIPZIG, DE, Bd. 629, Nr. 7/8, 2003, Seiten 1229-1234, XP009030008 ISSN: 0044-2313 Schema 1 Abbildung 1; Tabelle 1</p>	5,6
A	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; JIAO, HAIJUN ET AL: "Large Effects of Medium on Geometries. An ab Initio Study" XP002356498 gefunden im STN Database accession no. 1994:638742 Zusammenfassung & JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 116(16), 7429-30 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, 1994,</p>	1
A	<p>HAMILTON B. H. ET AL.: "The structures of Cu(I) and Ag(I) coordination polymers using the tricyanofluoroborate anion" CHEM. COMM., 2002, Seiten 842-843, XP002356579 Ag'BF(CN)3!.NCCH3; Cu'BF(CN)3!.NCCH3 Seite 842, Spalte 1; Abbildung 2</p>	5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010662

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004072089 A	26-08-2004	CA 2515856 A1	26-08-2004
		DE 10306617 A1	26-08-2004
		EP 1592696 A1	09-11-2005
<hr/>			