(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 06 791 T2** 2007.07.12

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 549 656 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 06 791.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/31349**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 770 631.4**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/031197**
(86) PCT-Anmeldetag: **01.10.2003**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **15.04.2004**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.07.2005**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **12.07.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.07.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C07F 5/02*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
264475 **03.10.2002** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(73) Patentinhaber:
Albemarle Corp., Baton Rouge, La., US

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(72) Erfinder:
LEE, Y., John, Baton Rouge, LA 70808, US;
MATHUR, S., Rajeev, Baton Rouge, LA 70809, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRAKIS(F-ARYL)BORATSALZEN**

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

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

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Tetrakis(^{F}aryl)boratsalze mit organischem Kation aus einem Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat. Wenn das organische Kation ein protisches Ammoniumkation oder ein Triarylmethylkation ist, ist das Tetrakis(^{F}aryl)boratsalz als Cokatalysator für Metallocen-katalysierte Polymerisation brauchbar. Wenn das organische Kation ein Oniumkation ist, ist das Tetrakis(^{F}aryl)boratsalz als Initiator beim Vernetzen von Polyorganosiloxanen brauchbar.

Hintergrund

[0002] Die US-A1-2001/056022 (ISHIMARU KAZUHIKO ET AL) vom 27. Dezember 2001 (27. 12. 2001) offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines im Wesentlichen etherfreien Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borats, das die folgenden Stufen umfasst:

– Bereitstellen einer im Wesentlichen etherfreien Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumtetrakis(penta-fluorphenyl)borat und Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat;
– Umsetzen der im Wesentlichen etherfreien Verbindung mit einem Tritylhalogenid in einer Kohlenwasserstoffflüssigkeit unter Bildung einer Aufschlämmung von Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat und einem Halogenid in einer Kohlenwasserstoffflüssigkeit;
– Trennen des Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borats und des Halogenids von der Kohlenwasserstoffflüssigkeit nach einem Verfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Filtration und Dekantieren;
– Lösen des Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borats in einem halogenierten Lösungsmittel unter Bildung einer Lösung, wobei das halogenierte Lösungsmittel frei von Sauerstoff, Stickstoff oder anderen koordinierenden Atomen ist; und
– Entfernen des Lösungsmittels aus der Trityltetrakis(pentafluorphenyl)boratlösung.

[0003] Es ist gefunden worden, dass Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borate wärmeempfindlich sind, wenn sie trocken sind. Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borate sind auch schockempfindlich. Diese Empfindlichkeiten verweisen eindeutig auf potentielle Gefahren bei der Handhabung und Verarbeitung derartiger Verbindungen. Weil Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borate brauchbare Zwischenprodukte bei der Herstellung organischer Kation-Tetrakis(^{F}aryl)borate sind, wäre es sehr erwünscht, diese Empfindlichkeitsprobleme zu minimieren oder zu eliminieren.

Zusammenfassung der Erfindung

[0004] Es ist überraschenderweise gefunden worden, dass in Anwesenheit von Lösungsmittel, insbesondere von halogeniertem Kohlenwasserstoff, sowohl die Wärme- als auch die Schockempfindlichkeit der Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borate vermindert wird. Es ist zudem gefunden worden, dass die Reaktionszeit bei der Herstellung von Triarylmethyltetrakis(^{F}aryl)boraten aus Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)boraten erheblich verringert wird, wenn in halogenierten Kohlenwasserstoffen gearbeitet wird. Die Reaktion von 20 g Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat mit Triphenylmethylchlorid ist insbesondere in Dichlormethan in weniger als zwanzig Minuten abgeschlossen, verglichen mit mehr als zehn Stunden für die gleiche Reaktion in dem gleichen Maßstab in Hexan.

[0005] Eine Ausführungsform dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von protischem Ammoniumtetrakis(^{F}aryl)borat, einem Oniumtetrakis(^{F}aryl)borat oder einem Triarylmethyltetrakis(^{F}aryl)borat aus einer Lösung oder Aufschlämmung eines Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borats in einem flüssigen Ethermedium oder flüssigen Kohlenwasserstoffmedium. Bei diesem Verfahren wird das flüssige Ethermedium oder flüssige Kohlenwasserstoffmedium durch mindestens einen halogenierten Kohlenwasserstoff ersetzt, ohne das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat zu isolieren, um eine neue Aufschlämmung oder Lösung zu bilden. Mindestens ein Teil der neuen Aufschlämmung oder Lösung wird mit einem Salz ausgewählt aus a) einem protischen Ammoniumsalz, b) einem Oniumsalz und c) einem Triarylmethylsalz gemischt, um ein protisches Ammoniumtetrakis(^{F}aryl)borat, ein Oniumtetrakis(^{F}aryl)borat oder ein Triarylmethyltetrakis(^{F}aryl)borat herzustellen. Bei dem Triarylmethylkation sind drei Arylgruppen an ein zentrales Kohlenstoffatom gebunden. Das protische Ammoniumkation hat die Formel $[R_3NH]^+$, wobei jedes R jeweils unabhängig eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die bis zu dreißig Kohlenstoffatome enthält, und das Oniumkation die Formel $[ER_n]^+$ hat, wobei E ein Element von irgendeiner der Gruppen 15 bis 17 des Periodensystems ist, wobei jedes R unabhängig eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die bis zu dreißig Kohlenstoffatome enthält, und wobei n gleich der Wertigkeit von E plus eins ist. Zur Benennung der Gruppen des Periodensystems siehe beispielsweise das Periodensystem in Chemical & Engineering News, 4. Februar, 1985, 69, 26.

[0006] Das Boratanion weist vier fluorhaltige Arylgruppen auf, von denen jede mindestens zwei Fluoratome direkt an einen aromatischen Ring gebunden aufweist, oder mindestens zwei Perfluorkohlenwasserstoffgruppen oder mindestens ein Fluoratom und mindestens eine Perfluorkohlenwasserstoffgruppe. Es ist bevorzugt, dass mindestens zwei Fluoratome oder mindestens zwei Perfluorkohlenwasserstoffgruppen direkt an einen aromatischen Ring gebunden sind. Jede Position an dem aromatischen Ring/den aromatischen Ringen der ^{F}Arylgruppe, die kein Fluoratom oder eine Perfluorkohlenwasserstoffgruppe ist, ist durch ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Silylgruppe substituiert. Die ^{F}Arylgruppen können gleich oder voneinander verschieden sein, es ist bevorzugt, dass alle vier ^{F}Arylgruppen gleich sind.

[0007] Andere Ausführungsformen dieser Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung und den angefügten Ansprüchen.

Weitere ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0008] Das flüssige Ethermedium ist aus einem oder mehreren flüssigen Dikohlenwasserstoffethern zusammengesetzt und kann auch einen oder mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe, Wasser oder Mischungen derselben einschließen. Das flüssige Kohlenwasser-stoffmedium ist aus einem oder mehreren flüssigen Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt und kann auch einen oder mehrere flüssige Kohlenwasserstoffether, Wasser oder Mischungen derselben einschließen. Das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat in einem flüssigen Ethermedium liegt typischerweise in Form einer Lösung vor, während das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat in flüssigem Kohlenwasserstoffmedium üblicherweise in Form einer Aufschlämmung vorliegt. Das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat in flüssigem Kohlenwasserstoffmedium bildet oft eine ölige Phase am Boden der Lösung, wenn Spuren von Ether und/oder Wasser vorhanden sind.

[0009] Das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat kann ein Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumtetrakis(^{F}aryl)borat sein. Das Alkalimetall des Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borats ist vorzugsweise Lithium, Kalium oder Natrium, am meisten bevorzugt ist das Alkalimetall Natrium oder Kalium. Das Alkalimetall ist am meisten bevorzugt Kalium, das am meisten bevorzugte Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat ist somit ein Kaliumtetrakis(^{F}aryl)borat.

[0010] In diesem Dokument soll der Begriff "^{F}Arylgruppe" wie bereits beschrieben so verstanden werden, dass er eine fluorhaltige Arylgruppe bedeutet, die mindestens zwei direkt an einen aromatischen Ring gebundene Fluoratome oder mindestens zwei Perfluorkohlenwasserstoffgruppen oder mindestens ein Fluoratom und mindestens eine Perfluorkohlenwasserstoffgruppe aufweist. Es ist bevorzugt, dass mindestens zwei Fluoratome oder mindestens zwei Perfluorkohlenwasserstoffgruppen direkt an einen aromatischen Ring gebunden sind. Jede Position an dem aromatischen Ring/den aromatischen Ringen der ^{F}Arylgruppe, die kein Fluoratom oder eine Perfluorkohlenwasserstoffgruppe ist, ist durch ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Silylgruppe substituiert. Der aromatische Ring der ^{F}Arylgruppe kann Benzol, Naphthalin, Anthracen, Biphenyl, Phenanthren oder Inden sein, ist jedoch nicht darauf beschränkt. Benzol ist die bevorzugte aromatische Einheit. Zu den Perfluorkohlenwasserstoffgruppen gehören Alkyl- und Arylperfluorkohlenstoffe, geeignete Perfluorkohlenwasserstoffgruppen sind beispielsweise Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Pentafluorphenyl und Heptafluornaphthyl. Die Kohlenwasserstoffgruppen der Arylgruppen sind vorzugsweise C_1- bis C_{18}-Alkylgruppen oder C_6- bis C_{20}-Aryl- oder Aralkylgruppen. Zu Beispielen für geeignete Kohlenwasserstoffgruppen gehören Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Cyclopentyl, Methylcyclohexyl, Decyl, Phenyl, Tolyl, Xylyl, Benzyl, Naphthyl und Tetrahydronaphthyl. Die Alkoxygrupen haben vorzugsweise C_1- bis C_6-Alkylanteile. Einige Beispiele für Alkoxygruppen sind Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Methylcyclopentoxy und Cyclohexoxy. Die Silylgruppen haben vorzugsweise C_1- bis C_{18}-Alkylgruppen oder C_6- bis C_{20}-Aryl- oder Aralkylgruppen. Zu geeigneten Silylgruppen gehören Trimethylsilyl, Triisopropylsilyl, tert.-Butyl(dimethyl)silyl, Tridecylsilyl und Triphenylsilyl. Zu Beispielen für ^{F}Arylgruppen, die an der erfindungsgemäßen Borateinheit vorhanden sein können, gehören 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl, 2,4,6-Tris(triflüormethyl)phenyl, 4-[Tri(isopropyl)silyl]tetrafluorphenyl, 4-[Dimethyl(tert.-butyl)silyl]tetrafluorphenyl, 4'-(Methoxy)octafluorbiphenylyl, 2,3-Bis(pentafluorethyl)naphthyl, 2-(Isopropoxy)hexafluornaphthyl, 9,10-Bis(heptafluorpropyl)heptafluoranthryl, 9,10-Bis(p-tolyl)heptafluorphenanthryl und 1-(Trifluormethyl)tetrafluorindenyl. Es ist bevorzugt, dass höchstens zwei Substituenten am Ring der Arylgruppe Kohlenwasserstoff, Perfluorkohlenwasserstoff oder Alkoxy sind, während der Rest der Substituenten Fluoratome ist.

[0011] Es ist sehr bevorzugt, ^{F}Arylgruppen zu haben, bei denen alle der Substituenten Fluoratome sind. Zu Beispielen für solche Gruppen gehören Pentafluorphenyl, 4-Nonafluorbiphenylyl, 2-Nonafluorbiphenylyl, 1-Heptafluornaphthyl, 2-Heptafluornaphthyl, 7-Nonafluoranthryl, 9-Nonafluorphenanthryl und analoge Gruppen. Die am meisten bevorzugte Perfluorarylgruppe ist Pentafluorphenyl, das am meisten bevorzugte Borat ist

somit Tetrakis(pentafluorphenyl)borat.

[0012] Halogenierte Kohlenwasserstoffe, die verwendet werden können, schließen Dichlormethan, Dibrommethan, Trichlormethan, Bromchlormethan, Dichlordifluormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan, Tetrachlorethan, 1-Brom-2-chlorethan, Trichlorethylen, 1-Brompropan, (Chlormethyl)cyclopropan, 1-Brombutan, 1-Brom-2-ethylbutan, 1,1-Dichlor-3,3-dimethylbutan, Cyclobutylchlorid, Neopentylchlorid, 1-Brom-5-chlorpentan, Cyclopentylbromid, 1,6-Dibromhexan, trans-1,2-Dichlorcyclohexan, 1-Chlorheptan, 1,8-Dichloroctan und Mischungen der genannten ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Bevorzugte halogenierte Kohlenwasserstoffe sind Dichlormethan, Trichlormethan und 1,2-Dichlorethan, am meisten bevorzugt ist Dichlormethan.

[0013] Das Ersetzen des flüssigen Ethermediums oder flüssigen Kohlenwasserstoffmediums, in dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat gelöst oder aufgeschlämmt wird, durch einen halogenierten Kohlenwasserstoff kann mit vielen Mitteln bewirkt werden. Zu typischen Verfahren gehören Dekantieren, Lösungsmittelaustausch durch Destillation (nicht zur Trockne), gelindes Eindampfen (nicht zur Trockne) und Zentrifugieren. Das meiste des flüssigen Ether- oder Kohlenwasserstoffmediums kann beispielsweise dekantiert werden, gefolgt von der Zugabe des halogenierten Kohlenwasserstoffs/der halogenierten Kohlenwasserstoffe. Wenn die beiden Medien unmischbar sind, können sie sich trennen gelassen werden, so dass mehr von dem flüssigen Ether- oder flüssigen Kohlenwasserstoffmedium dekantiert werden kann. Der Schlüssel ist, dass das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat an keinem Punkt während des Ersetzens von dem Lösungsmittel isoliert wird. Allgemein wird eine Aufschlämmung des Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borats in dem halogenierten Kohlenwasserstoff gebildet. Das Ersetzen kann bei jeder geeigneten Temperatur unter dem Siedepunkt des halogenierten Kohlenwasserstoffs durchgeführt werden, solange das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat nicht nachteilig beeinflusst wird.

[0014] Die neue Aufschlämmung oder Lösung, die das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat in dem halogenierten Kohlenwasserstoff umfasst, wird mit einem Triarylmethylsalz, protischen Ammoniumsalz oder Oniumsalz gemischt.

[0015] Der Begriff "Triarylmethylkation" bezieht sich auf Carbokationen, bei denen drei Arylgruppen an ein zentrales Kohlenstoffatom gebunden sind. Die Arylgruppen des Triarylmethylkations haben sechs bis zwanzig Kohlenstoffatome, können gleich oder verschieden sein und können substituiert oder unsubstituiert sein. Zu Beispielen für geeignete Arylgruppen gehören Phenyl, Tolyl, Xylol, Naphthyl und 2-Ethylnaphthyl, bevorzugt sind Tolyl und Phenyl, am meisten bevorzugt ist Phenyl. Das am meisten bevorzugte Triarylmethylkation ist ein Triphenylmethylkation. Viele anorganische Anionen können geeignete Gegenionen für ein Triarylmethylkation sein, zu Beispielen für geeignete anorganische Anionen gehören Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrafluorborat oder Hexafluorphosphat. Bevorzugte anorganische Anionen sind die Halogenide, insbesondere Chlorid, das bevorzugte Salz ist daher Triphenylmethylchlorid.

[0016] Zum In-Kontakt-Bringen eines Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borats und eines Triarylmethylsalzes ist das flüssige halogenierte Kohlenwasserstoffmedium vorzugsweise trocken (in dem Sinne, dass ein Minimum an Wasser vorhanden ist), und es ist bevorzugt, dass die Reaktion in einer inerten Atmosphäre durchgeführt wird, die aus einem oder mehreren inerten Gasen zusammengesetzt ist, wie beispielsweise Stickstoff, Helium oder Argon.

[0017] Protische Ammoniumsalze des Tetrakis(^{F}aryl)borats können aus dem Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat gebildet werden. Diese Ammoniumkationen haben die allgemeine Formel $[R_3NH]^+$, wobei jedes R unabhängig eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die bis zu dreißig Kohlenstoffatome enthält. R ist vorzugsweise eine aliphatische oder aromatische. Kohlenwasserstoffgruppe, bevorzugte Kohlenwasserstoffgruppen schließen Methyl und Phenyl ein. Beispiele für geeignete protische Ammoniumkationen beinhalten Trimethylammonium, Triethylammonium, Cyclohexyl(dimethyl)ammonium, Tri(n-octyl)ammonium, Phenyl(dimethyl)ammonium, Diphenyl(ethyl)ammonium und Triphenylammoniumkationen, sind jedoch nicht auf diese beschränkt. Wie bereits für das Triarylmethylsalz beschrieben wurde, können viele anorganische Anionen geeignete Gegenionen für das protische Ammoniumkation sein. Die Halogenide, insbesondere Chlorid, sind wiederum bevorzugte anorganische Anionen, das bevorzugte Salz ist somit allgemein ein protisches Ammoniumchlorid.

[0018] Das protische Ammoniumsalz kann kurz vor seiner Umsetzung mit dem Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat gebildet werden, dies wird bewerkstelligt, indem R_3N, wobei R wie für die protischen Ammoniumkationen definiert ist, mit einer protischen Säure umgesetzt wird, um das protische Ammoniumkation zu bilden. Bevorzugte protische Säuren schließen Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Fluorborsäure und Hexafluorphosphorsäure ein, Salzsäure ist eine besonders bevorzugte protische Säure. Das protische Ammoniumkation wird bevorzugt in wässriger Lösung gebildet. Zum Mischen des protischen Ammoniumsalzes und Alka-

limetalltetrakis(^{F}aryl)borats ist der Ausschluss von Wasser nicht notwendig.

[0019] Andere Salze, die allgemein als Oniumsalze bezeichnet werden, können mit dem Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat umgesetzt werden, um das entsprechende Oniumtetrakis(^{F}aryl)borat zu ergeben. Oniumkationen sind durch die Formel $[ER_n]^+$ definiert, in der E ein Element aus irgendeiner der Gruppen 15 bis 17 des Periodensystems ist, jedes R unabhängig eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die bis zu dreißig Kohlenstoffatome enthält, und n gleich der Wertigkeit von E plus 1 ist. R ist vorzugsweise eine aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe. Beispielsweise ist n, wenn E Schwefel ist, der eine Wertigkeit von zwei hat, gleich drei. Wie zuvor für sowohl die Triarylmethylsalze als auch die protischen Ammoniumsalze beschrieben wurde, können viele anorganische Anionen geeignete Gegenionen für das Oniumkation sein. Bevorzugte anorganische Anionen sind die Halogenide, insbesondere Chlorid, das bevorzugte Salz ist daher ein Oniumchlorid. Zur Bildung der Oniumtetrakis(^{F}aryl)borate können Standard-Kationenaustauschverfahren verwendet werden. Zu Beispielen für geeignete Oniumsalze gehören Diphenyliodoniumchlorid, Tris(p-tolyl)sulfoniumbromid und Tetraethylphosphoniumchlorid, sie sind jedoch nicht darauf beschränkt.

[0020] Das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat und das Triarylmethylsalz, protische Ammoniumsalz oder Oniumsalz werden allgemein bei Raumtemperatur miteinander gemischt. Das Mischen bei Raumtemperatur ist bevorzugt, weil die Ausbeute an Triarylmethyl-, protischem Ammonium- oder Oniumtetrakis(^{F}aryl)borat oft viel höher ist, als wenn die Mischung erwärmt wird. Es kann im Verlauf der Reaktion etwas Wärme freigesetzt werden, wodurch die Temperatur der Mischung steigt. Die Mischung kann erwärmt werden, vorausgesetzt, dass die Temperatur die thermische Zersetzungstemperatur des Reaktionsprodukts nicht übersteigt. Das Erwärmen während des Kontaktierens von Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat und des Triarylmethyl-, protischen Ammonium- oder Oniumsalzes ist bevorzugt, wenn eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit erwünscht ist. Das Bewegen der Reaktionsmischung ist üblicherweise erforderlich, damit die Reaktion abläuft.

[0021] Die Kontaktzeit für Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat und das protische Ammoniumsalz oder Oniumsalz beträgt vorzugsweise 15 Minuten bis 8 Stunden, bevorzugter ist eine Zeit im Bereich von 20 Minuten bis sechs Stunden. Zum Mischen des Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borats und das Triarylmethylsalzes liegt die Kontaktzeit bei Raumtemperatur vorzugsweise im Bereich von 20 Minuten bis 24 Stunden und insbesondere im Bereich von einer Stunde bis 12 Stunden. Eine Kontaktzeit für Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat und das Triarylmethylsalz, wenn erwärmt wird, liegt bevorzugt im Bereich von 30 Minuten bis 20 Stunden, ein bevorzugterer Bereich ist eine Stunde bis 15 Stunden, sehr bevorzugt ist eine Kontaktzeit im Bereich von 2 Stunden bis 12 Stunden.

[0022] Es wurden Experimente mit trockenen (lösungsmittelfreien) Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)boraten durchgeführt. Alle Materialien wurden unter "Standard"-Bedingungen getestet (Fallhöhe = 100 cm, Fallgewicht = 5 kg). Es wurden vier Versuche mit Natriumtetrakis(pentafluorphenyl)borat durchgeführt. Nach dem Test verblieb in der Testzelle ein schwarzer rußartiger Schmorrückstand. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Versuch	Zersetzt	Beobachtungen
1	Ja	Der Rückstand war überwiegend verfärbt (grau/schwarz). Es wurde kein(e) Rauch oder Funken beobachtet.
2	Ja	Beim Aufprall entstand eine geringe Rauchmenge. Der Rückstand war vollständig verfärbt (grau/schwarz).
3	Ja	Der Rückstand war vollständig verfärbt (grau/schwarz). Es wurde kein(e) Rauch oder Funken beobachtet.
4	Ja	Beim Aufprall wurden Funken und Rauch beobachtet. Es gab einen schwarzen rußartigen Schmorrückstand.

[0023] Das folgende Beispiel wird zu Veranschaulichungszwecken angegeben und soll keine Einschränkungen für den Umfang dieser Erfindung bedeuten.

Beispiel

[0024] Zu 0,72 g $KB(C_6F_5)_4$ wurde Toluol (0,35 g) gegeben, was zur Bildung eines feuchten Kuchens führte. Der feuchte Kuchen konnte nicht gerührt werden. Die Zugabe von CH_2Cl_2 (2,1 g) zu dem feuchten Kuchen führte zu einer Aufschlämmung, die rührbar war. Unter Rühren wurde langsam Tritylchlorid (Ph_3CCl; 0,33 g, 120 Mol%) in die Aufschlämmung gegeben, wodurch tiefrotes $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ gebildet wurde. Die leicht exotherme Reaktion war in etwa einer Minute beendet. Als Nebenprodukt wurde KCl gebildet. Das KCl wurde durch Filtration aufgefangen, der Filterkuchen wurde mit 2,0 g CH_2Cl_2 gespült. Die resultierende Lösung von $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ wog 4,5 g bei einer Konzentration von 20 Gew.-%. Verdampfen von etwa 1,0 g CH_2Cl_2 ergab 26 Gew.-% $Ph_3CB(C_6F_5)_4$. Hexan (etwa 4, 0 g) wurde langsam unter raschem Rühren bei 25°C zu der $Ph_3CB(C_6F_5)_4/CH_2Cl_2$-Lösung gegeben. Zuerst wurde eine rote ölige Phase beobachtet, diese erstarrte innerhalb von 10 Minuten und überzog die Kolbenwand. Nachdem eine Stunde lang bei 25°C gerührt worden war, lösten sich alle Feststoffe von der Kolbenwand, um ein feines gelbes $Ph_3CB(C_6Fs)_4$-Produkt zu bilden. Dieser gelbe Feststoff wurde durch Filtration auf einer groben Fritte aufgefangen und dann ein Mal mit Hexan (3,0 g) gespült. Eine NMR-Analyse (internes Standardverfahren) von spülgetrockneten B4-Feststoffen zeigte eine Reinheit von 99+%. Die Ausbeute betrug mindestens 89%.

[0025] Es sei darauf hingewiesen, dass Reaktanten und Komponenten, die irgendwo in der Beschreibung oder ihren Ansprüchen mit chemischem Namen oder Formel genannt sind, unabhängig davon, ob sie im Singular oder Plural angegeben werden, so bezeichnet werden, wie sie vorlagen, bevor sie in Kontakt mit anderer Substanz kamen, die mit chemischem Namen oder chemischem Typ angegeben ist (z. B. anderer Reaktant oder Lösungsmittel). Es kommt nicht darauf an, welche vorhergehenden chemischen Veränderungen, Übergänge und/oder Reaktionen, falls vorhanden, in der resultierenden Mischung oder Lösung oder dem Reaktionsmedium stattfinden, da diese Veränderungen, Übergänge und/oder Reaktionen das natürliche Ergebnis des Zusammenbringens der spezifizierten Reaktanten und/oder Komponenten unter Bedingungen sind, die diese Offenbarung verlangt. Die Reaktanten und Komponenten werden somit als Bestandteile angegeben, die im Zusammenhang mit der Durchführung einer erwünschten chemischen Reaktion oder zur Bildung einer Mischung, die zur Durchführung einer erwünschten Reaktion verwendet werden soll, zusammengebracht werden sollen. Selbst wenn sich die folgenden Ansprüche auf Substanzen, Komponenten und/oder Bestandteile in der Gegenwartform ("umfasst" oder "ist") beziehen können, erfolgt die Bezugnahme auf die Substanz, Komponente oder den Bestandteil, wie sie bzw. er zu der Zeit unmittelbar vor dem ersten Kontaktieren, Vermischen oder Mischen mit einer oder mehreren anderen Substanzen, Komponenten und/oder Bestandteilen gemäß der vorliegenden Offenbarung vorgelegen hat. Der Anspruch soll jegliche Umwandlungen, soweit existent, abdecken, die in situ erfolgen, wenn eine Reaktion durchgeführt wird. Die Tatsache, dass eine Substanz, Komponente oder ein Bestandteile ihre bzw. seine ursprüngliche Identität durch eine chemische Reaktion oder Umwandlung im Verlauf des Kontaktierens, Vermischens oder Mischvorgängen, soweit gemäß dieser Offenbarung und mit gesundem Menschenverstand und dem durchschnittlichen Fachwissens eines Chemikers durchgeführt, verloren haben kann, ist somit für ein genaues Verständnis und Erkenntnis der wahren Bedeutung und Substanz dieser Offenbarung und ihrer Ansprüche völlig belanglos.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von protischem Ammoniumtetrakis(^{F}aryl)borat, Oniumtetrakis(^{F}aryl)borat oder Triarylmethyltetrakis(^{F}aryl)borat aus einer Lösung oder Aufschlämmung eines Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borats in einem flüssigen Ethermedium oder einem flüssigen Kohlenwasserstoffmedium, bei dem
i) das flüssige Ethermedium oder das flüssigen Kohlenwasserstoffmedium durch mindestens einen halogenierten Kohlenwasserstoff ersetzt wird, ohne dass Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat zu isolieren, um eine neue Aufschlämmung oder Lösung zu bilden, und
ii) mindestens ein Teil der in i) hergestellten neuen Aufschlämmung oder Lösung mit einem Salz ausgewählt aus
a) protischem Ammoniumsalz, wobei das protische Ammoniumkation die Formel $[R_3NH]^{\oplus}$ aufweist, in der jedes R jeweils unabhängig eine Kohlenwasserstoffgruppe mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen ist,
b) Oniumsalz, bei dem das Oniumkation die Formel $[ER_n]^{\oplus}$ aufweist, in der E ein Element irgendeiner der Gruppen 15 bis 17 des Periodensystems ist, jedes R jeweils unabhängig eine Kohlenwasserstoffgruppe mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen ist und n gleich der Wertigkeit von E plus 1 ist, und
c) Triarylmethylsalz, bei dem das Triarylmethylkation drei Arylgruppen aufweist, die an ein zentrales Kohlenstoffatom gebunden sind,
gemischt wird,
wobei jede der ^{F}Arylgruppen eine Fluor enthaltende Arylgruppe ist, von denen jede mindestens zwei Fluoratome direkt an einen aromatischen Ring gebunden aufweist oder mindestens zwei Perfluorkohlenwasserstoff-

gruppen oder mindestens ein Fluoratom und mindestens eine Perfluorkohlenwasserstoffgruppe.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der halogenierte Kohlenwasserstoff Dichlormethan, Trichlormethan oder 1,2-Dichlorethan ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem der halogenierte Kohlenwasserstoff Dichlormethan ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat ein Natrium- oder Kaliumtetrakis(^{F}aryl)borat ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat ein Kaliumtetrakis(^{F}aryl)borat ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat ein Natrium- oder Kaliumtetrakis(^{F}aryl)borat ist und bei dem der halogenierte Kohlenwasserstoff Dichlormethan, Trichlormethan oder 1,2-Dichlorethan ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der aromatische Ring der ^{F}Arylgruppe ein Phenylring ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem alle der Positionen an dem aromatischen Ring (den aromatischen Ringen) der Arylgruppe durch Fluoratome substituiert sind.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das Tetrakis(^{F}aryl)borat Tetrakis(pentafluorphenyl)borat ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat Natriumtetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat Natriumtetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist und bei dem der halogenierte Kohlenwasserstoff Dichlormethan, Trichlormethan oder 1,2-Dichlorethan ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist und bei dem der halogenierte Kohlenwasserstoff Dichlormethan ist.

13. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Salz ein protisches Ammoniumsalz ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem mindestens eine R Gruppe des protischen Ammoniumkations eine Phenylgruppe ist.

15. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das protische Ammoniumkation ein Phenyl(dimethyl)ammoniumkation ist.

16. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das protische Ammoniumkation ein Tri(n-octyl)ammoniumkation ist.

17. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat Natriumtetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist und bei dem das Salz ein protisches Ammoniumsalz ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem mindestens eine R Gruppe des protischen Ammoniumkations eine Phenylgruppe ist.

19. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem das protische Ammoniumkation ein Phenyl(dimethyl)ammoniumkation ist.

20. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem das protische Ammoniumkation ein Tri(n-octyl)ammoniumkation ist.

21. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat Natriumtetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist, der halogenierte Kohlenwasserstoff Dichlormethan,

Trichlormethan oder 1,2-Dichlorethan ist, das Salz ein protisches Ammoniumsalz ist und das protische Ammoniumkation ein Phenyl(dimethyl)ammoniumkation ist.

22. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat Natriumtetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist, der halogenierte Kohlenwasserstoff Dichlormethan, Trichlormethan oder 1,2-Dichlorethan ist, das Salz ein protisches Ammoniumsalz ist und das protische Ammoniumkation ein Tri(n-octyl)ammoniumkation ist.

23. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Salz ein Oniumsalz ist.

24. Verfahren nach Anspruch 23, bei dem mindestens eine R Gruppe des Oniumkations eine Phenylgruppe ist.

25. Verfahren nach Anspruch 22, bei dem alle der R Gruppen des Oniumkations die gleichen sind.

26. Verfahren nach Anspruch 24, bei dem das Oniumsalz ein Diphenyliodoniumsalz ist.

27. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat Natriumtetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist und das Salz ein Oniumsalz ist.

28. Verfahren nach Anspruch 27, bei dem mindestens eine R Gruppe des Oniumkations eine Phenylgruppe ist.

29. Verfahren nach Anspruch 27, bei dem das Oniumsalz ein Diphenyliodoniumsalz ist.

30. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat Natriumtetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist, der halogenierte Kohlenwasserstoff Dichlormethan, Trichlormethan oder 1,2-Dichlorethan ist, das Salz ein Oniumsalz ist und das Oniumsalz ein Diphenyliodoniumalz ist.

31. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Salz ein Triarylmethylsalz ist.

32. Verfahren nach Anspruch 31, bei dem mindestens eine Arylgruppe des Triarylmethylkations eine Phenylgruppe ist.

33. Verfahren nach Anspruch 32, bei dem das Triarylmethylkation ein Triphenylmethylkation ist.

34. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat Natriumtetrakis(pentafluorphenyl)borat oder ein Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist und das Salz ein Triarylmethylsalz ist.

35. Verfahren nach Anspruch 34, bei dem mindestens eine Arylgruppe des Triarylmethylkations eine Phenylgruppe ist.

36. Verfahren nach Anspruch 34, bei dem das Triarylmethylkation ein Triphenylmethylkation ist.

37. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat Natriumtetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist, der halogenierte Kohlenwasserstoff Dichlormethan, Trichlormethan oder 1,2-Dichlorethan ist, das Salz ein Triarylmethylsalz ist und das Triarylmethylkation ein Triphenylmethylkation ist.

38. Verfahren nach Anspruch 37, bei dem das Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borat Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist und der halogenierte Kohlenwasserstoff Dichlormethan ist.

39. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem mindestens ein Teil des Alkalimetalltetrakis(^{F}aryl)borats und des Salzes bei Raumtemperatur vorliegen, wenn sie miteinander gemischt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen