

(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
18. Dezember 2014 (18.12.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/198402 A1

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/001552

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2014 (06.06.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 009 959.5 14. Juni 2013 (14.06.2013) DE

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

(72) Erfinder: IGNATYEV, Nikolai (Mykola); Prinzenstrasse
104, 47058 Duisburg (DE). SPRENGER, Jan, Arke,
Peter; Wehrstrasse 25, 41569 Rommerskirchen (DE).
LANDMANN, Johannes; Erfurter Str. 7, 63916
Amorbach (DE). FINZE, Maik; In den Neun Morgen 1,
97271 Kleinrinderfeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SALTS HAVING HYDRIDOCYANOBORATE ANIONS

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

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing alkali metal salts having monohydrido-tricyanoborate anions from alkali metal monofluoro-tricyanoborates, and to a method for producing alkali metal salts having dihydrido-dicyanoborate anions from alkali metal difluorodicyanoborates.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsalzen mit Monohydridotricyanoborat-Anionen aus Alkalimetallmonofluortricyanoboraten sowie einem Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsalzen mit Dihydridodicyanoborat-Anionen aus Alkalimetalldifluordicyanoboraten.



WO 2014/198402 A1

Verfahren zur Herstellung von Salzen mit Hydridocyanoborat-Anionen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsalzen mit Monohydridotricyanoborat-Anionen aus

- 5 Alkalimetallmonofluortricyanoboraten sowie einem Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsalzen mit Dihydridodicyanoborat-Anionen aus Alkalimetalldifluordicyanoboraten.

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

- In diesen Verfahren werden als Ausgangsstoffe entweder
Alkalimetalltetracyanoborate oder Alkalimetalltetrahydridoborate eingesetzt.
20

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

- Alkalimetallsalze mit Dihydridodicyanoborat-Anionen sind aus den Offenlegungsschriften WO 2012/163490 und WO 2012/163488 bekannt und dienen ebenfalls als Ausgangsstoffe zur Synthese von
Dihydridodicyanoborat-Salzen mit vorzugsweise organischen Kationen, die
30 beispielsweise für die Anwendung als Elektrolytkomponente in elektrochemischen Zellen, insbesondere Farbstoffsolarzellen, geeignet sind.

In WO 2012/163488 werden Verfahren zur Herstellung der Alkalimetallhydridodicyanoborate beschrieben, in denen entweder ein Alkalimetalltetrahydridoborat oder ein Alkalimetalltrihydridocyanoborat als Ausgangsstoffe verwendet werden.

5

Eine Synthese von Lithium- $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ist beispielsweise aus B. Györi et al, Journal of Organometallic Chemistry, 1983, 255, 17-28 bekannt, wobei oligomeres $1/n (\text{BH}_2\text{CN})_n$ mit $\text{LiCN} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in Dimethylsulfid umgesetzt wird.

10

Eine Synthese von Natrium- $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ist beispielsweise aus B.F. Spieltvogel et al, Inorg. Chem. 1984, 23, 3262-3265 bekannt, wobei ein Komplex aus Anilin mit BH_2CN mit Natriumcyanid umgesetzt wird. Als Lösemittel wird Tetrahydrofuran beschrieben. Auch P.G. Egan et al., Inorg. Chem. 1984, 23, 2203-2204 beschreiben die Synthese des Dioxan-Komplexes $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2] \cdot 0.65(\text{Dioxan})$ basierend auf den Arbeiten von Spieltvogel et al. unter Verwendung einer anderen Aufarbeitungsvariante.

15

20

In Y. Zhang und J.M. Shreeve, Angew. Chem. 2011, 123, 965-967 wird beispielsweise die Verwendung von $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten mit dem Dihydridodicyanoborat-Anion beschrieben.

25

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

30

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher alternative Herstellverfahren zu entwickeln, welche von leicht zugänglichen und vergleichsweise billigeren Ausgangsstoffen ausgehen. Insbesondere besteht dieser Bedarf für die Synthese von Alkalimetallmonohydridotricyanoboraten.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Alkalimetallmonofluor-tricyanoborate hervorragende Ausgangsstoffe für die Synthese der gewünschten Monohydridotricyanoborate darstellen, die leicht zugänglich sind.

5

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Alkalimetalldifluor-dicyanoborate hervorragende Ausgangsstoffe für die Synthese der gewünschten Dihydridodicyanoborate darstellen, die leicht zugänglich sind.

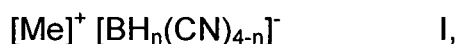
10

Dieser Befund ist überraschend und nicht vorhersehbar, da Borane in der Regel starke Akzeptoren für Fluorid sind und die sich bildende B-F-Bindung in der Regel stärker ist, als eine B-H-Bindung. In N.N. Greenwood und A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Elsevier Science Ltd., 1997 wird die Bindungsenergie $E_{(B-F)}$ mit 646 kJ/mol angegeben, wohingegen die

15

Bindungsenergie $E_{(B-H)}$ mit 381 kJ/mol beschrieben wird.

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



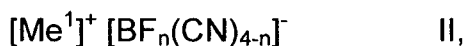
20

wobei

Me ein Alkalimetall bedeutet und

n 1 oder 2 bedeutet,

durch Umsetzung einer Verbindung der Formel II



25

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

n 1 oder 2 bedeutet, wobei n in Formel I und Formel II gleich ist,

mit entweder

a) einem Alkalimetall oder Erdalkalimetall Me^2 , wobei ein Alkalimetall Me^2

30

gleich oder verschieden von Me oder Me^1 sein kann;

oder einer Metalllegierung Me^2/Me oder Me^2/Me^1 , wobei für den Fall, dass Me^2 ein Alkalimetall ist, dieses Alkalimetall Me^2 verschieden zu Me oder Me^1 ist; in einer Inertgasatmosphäre und in Gegenwart eines Mediums, das entweder in der Lage ist, solvatisierte Elektronen zu erzeugen und/oder zu stabilisieren oder in der Lage ist, ein Anion-Radikal zu bilden, gegebenenfalls unter Zugabe einer Protonenquelle, und einem Metallkationenaustausch, für den Fall, dass weder Me^2 noch Me^1 Me entspricht,

oder

b) einem Alkalimetallhydrid der Formel III



in einer Inertgasatmosphäre, wobei Me^3 gleich oder verschieden zu Me oder Me^1 sein kann, ohne oder in Gegenwart eines elektrophilen Reagenzes, das affin gegenüber F^- ist, und anschließend Metallkationenaustausch, für den Fall, dass weder Me^3 noch Me^1 Me entspricht.

Das erfindungsgemäße Verfahren findet in einer Inertgasatmosphäre statt, wobei die inerten Gase bevorzugt Stickstoff oder Argon sind.

Alkalimetalle sind die Metalle Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium oder Rubidium. Bevorzugte Erdalkalimetalle sind Calcium oder Barium.

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

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt zur Synthese von Natriummonohydridotricyanoborat oder Kaliummonohydridotricyanoborat sowie für Natriumdihydridodicyanoborat oder Kaliumdihydridodicyanoborat geeignet.

Die Verbindungen der Formel II sind kommerziell erhältlich oder durch bekannte Syntheseverfahren zugänglich. In den Verbindungen der Formel II kann Me¹ ein Alkalimetall sein, ausgewählt aus der Gruppe Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium oder Rubidium, welches unabhängig vom Alkalimetall des Endprodukts der Formel I gewählt wird. Me¹ in Formel II kann gleich oder verschieden zu Me in Formel I sein.

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

Die Herstellung der Verbindungen der Formel II, wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben, kann beispielsweise durch Umsetzung eines Alkalimetallcyanids mit Bortrifluorid-Etherat erfolgen, wie in WO 2004/072089 beschrieben.

Alternativ können die Verbindungen der Formel II, in denen n 1 oder 2 bedeutet, durch Umsetzung von einem Alkalimetalltetrafluorborat mit einem Trialkylsilylcyanid hergestellt werden. Die Umsetzung eines Tetrafluorborats mit Trimethylsilylcyanid wird beispielsweise in B.H. Hamilton *et al.*, Chem. Commun., 2002, 842-843 oder in E. Bernhardt *et al.*, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 677-685 beschrieben.

Trialkylsilylcyanide sind kommerziell erhältlich oder sind nach bekannten Syntheseverfahren zugänglich.

Die Alkylgruppen des Trialkylsilylcyanids können gleich oder verschieden sein. Die Alkylgruppen des Trialkylsilylcyanids haben 1 bis 10 C-Atome, bevorzugt 1 bis 8 C-Atome, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Die Alkylgruppen des Trialkylsilylcyanids sind bevorzugt gleich, wenn es sich um Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen handelt. Eine Alkylgruppe des Trialkylsilylcyanids ist bevorzugt verschieden, wenn es sich um eine Alkylgruppe von 5 bis 10 C-Atomen oder von 5 bis 8 C-Atomen handelt. Geeignete Beispiele von Trialkylsilylcyaniden sind Trimethylsilylcyanid,

Triethylsilylcyanid, Triisopropylsilylcyanid, Tripropylsilylcyanid, Octyldimethylsilylcyanid, Butyldimethylsilylcyanid, *t*-Butyldimethylsilylcyanid oder Tributylsilylcyanid.

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

Das Trialkylsilylcyanid kann zur Herstellung der Verbindungen der Formel II auch *in situ* hergestellt werden. Es sind viele Herstellungsmethoden für die
10 Synthese von Trialkylsilylcyanid beschrieben.

Trialkylsilylcyanid kann beispielsweise aus einem Alkalimetallcyanid und einem Trialkylsilylchlorid hergestellt werden. In EP 76413 wird beschrieben, dass diese Umsetzung in Gegenwart eines Alkalimetalliodids und in
15 Anwesenheit von N-Methylpyrrolidon durchgeführt wurde.
In EP 40356 wird beschrieben, dass diese Umsetzung in Gegenwart eines Schwermetallcyanids durchgeführt wurde.
In WO 2008/102661 wird beschrieben, dass diese Umsetzung in Gegenwart von Iod und Zinkiodid durchgeführt wurde.

20 In WO 2011/085966 wird beschrieben, dass diese Umsetzung in Anwesenheit von einem Alkalimetalliodid oder -fluorid und gegebenenfalls Iod erfolgen kann. Bevorzugt wird hierbei Natriumcyanid und Natriumiodid oder Kaliumcyanid und Kaliumiodid verwendet, wobei das Alkalimetalliodid
25 bevorzugt in einer Molmenge von 0,1 mol bezogen auf 1 mol Alkalimetallcyanid und Trialkylsilylchlorid zugegeben wird. Generell basiert dieses Verfahren zur Herstellung auf der Beschreibung von M.T. Reetz, I. Chatziiosifidis, Synthesis, 1982, p. 330; J.K. Rasmussen, S. M. Heilmann and L.R. Krepski, The Chemistry of Cyanotrimethylsilane in G.L. Larson
30 (Ed.) „Advances in Silicon Chemistry“, Vol. 1, p. 65-187, JAI Press Inc., 1991 oder WO 2008/102661.

Die *in situ*-Generierung von Trialkylsilylcyanid zur Synthese der Verbindungen der Formel II erfolgt bevorzugt nach den Reaktionsbedingungen, die in WO 2011/085966 angegeben sind.

- 5 Ausführungsbeispiele zur Synthese von repräsentativen Verbindungen der Formel II sind im Beispielteil angegeben.

- Unabhängig, welche Ausführungsform der Verfahrensvariante a) oder b) des erfindungsgemäßen Verfahrens gewählt wird, ist es bevorzugt, wenn
10 sich der Umsetzung der Reaktionspartner ein Aufreinigungsschritt anschließt, um das Endprodukt der Formel I, wie zuvor beschrieben, von Nebenprodukten oder Reaktionsprodukten abzutrennen.
Geeignete Aufreinigungsschritte umfassen das Abtrennen von leicht flüchtigen Komponenten durch Destillation oder Kondensation, eine
15 Extraktion mit einem organischen Lösemittel oder eine Kombination dieser Methoden. Jede bekannte Trennmethode kann hierfür verwendet oder kombiniert werden.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das erfindungsgemäße
20 Verfahren, wie zuvor beschrieben, wobei der Umsetzung nach Variante a) oder Variante b) ein Aufreinigungsschritt folgt.

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

- Eine bevorzugte Methode für den Metallkationenaustausch oder bevorzugt den Alkalimetallkationenaustausch, ist beispielsweise die Umsetzung der nach Variante a) oder Variante b) erhaltenen Reaktionsmischung mit einem entsprechenden Carbonat $(\text{Me})_2\text{CO}_3$ und/oder einem entsprechenden Hydrogencarbonat MeHCO_3 , wobei Me dem Alkalimetall Me des gewünschten Endprodukts der Formel I entspricht.
- 5 Wird beispielsweise die Extraktion als Aufreinigungsschritt gewählt, so wird hierbei ein organisches Lösemittel der wässrigen Reaktionsmischung zugegeben. Die Zugabe des Carbonats $(\text{Me})_2\text{CO}_3$ und/oder des Hydrogencarbonats MeHCO_3 zu der wässrigen Phase des ursprünglichen Reaktionsgemischs und die geeignete Auswahl des Lösemittels für das Endprodukt der Formel I, ermöglicht in vorteilhafter Weise die Abtrennung von Reaktions- und Nebenprodukten von dem Endprodukt der Formel I.
- 10
- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das erfindungsgemäße Verfahren, wie zuvor beschrieben, wobei der Metallkationenaustausch, bevorzugt der Alkalimetallkationenaustausch, während des Aufreinigungsschrittes stattfindet.
- 20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das erfindungsgemäße Verfahren, wie zuvor beschrieben, wobei der Metallkationenaustausch durch Umsetzung mit der Verbindung $(\text{Me}_2)\text{CO}_3$ und/oder der Verbindung MeHCO_3 , erfolgt, wobei Me dem Alkalimetall Me des gewünschten Endprodukts der Formel I entspricht.
- 25 Unabhängig, welche Ausführungsform der Verfahrensvariante a) oder b) des erfindungsgemäßen Verfahrens gewählt wird, ist es bevorzugt, wenn die Reaktion der Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, in Gegenwart eines organischen Lösemittels stattfindet. Das jeweils für die Verfahrensvariante a) oder b) geeignete Lösemittel wird nachfolgend angegeben.
- 30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das erfindungsgemäße Verfahren, wie zuvor beschrieben, wobei die Reaktion der Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben sowohl in Variante a) als auch in Variante b) in Gegenwart eines organischen Lösemittels stattfindet.

Bei der Verfahrensvariante a) des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie zuvor beschrieben, wird eine Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben, mit einem Alkalimetall oder einem Erdalkalimetall Me^2 umgesetzt. Ist das zur Verwendung ausgewählte Metall Me^2 ein Alkalimetall, so kann dies gleich oder verschieden zu dem Alkalimetallkation der Verbindung der Formel II sein und kann auch gleich oder verschieden zu dem Alkalimetallkation des Zielprodukts der Formel I sein. Ist das verwendete Alkalimetall Me^2 von Me^1 und Me verschieden, so muss dieser Umsetzung ein Alkalimetallkationenaustausch als Verfahrensschritt folgen, um das Verfahrensendprodukt der Formel I zu erhalten. Wird ein Erdalkalimetall Me^2 verwendet, so muss dieser Umsetzung ein Metallkationenaustausch als Verfahrensschritt folgen, um das Verfahrensendprodukt der Formel I zu erhalten.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante ist das Metall Me^2 ein Alkalimetall, wie zuvor beschrieben.

Alternativ kann das Verfahrensendprodukt auch ein Salzgemisch aus Hydridocyanoboraten sein mit den Alkalimetallkationen $[\text{Me}]^+$, $[\text{Me}^1]^+$ und/oder dem Kation $[\text{Me}^2]^+$ oder $[\text{Me}^2]^{2+}$. Je nach gewünschter Folgereaktion ist eine Trennung des Salzgemisches nicht zwangsläufig notwendig. Der Metallkationenaustausch zu dem einzigen Verfahrensendprodukt enthaltend Me ist dann nicht notwendig.

Wird in der Verfahrensvariante a) eine Metalllegierung Me^2/Me oder Me^2/Me^1 verwendet, so ist ein Metallkationenaustausch ebenfalls

notwendig, um ein einziges Verfahrensendprodukt mit dem Alkalimetall Me zu erhalten.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren, wie zuvor beschrieben, wobei in der Verfahrensvariante a), das Medium zur Erzeugung und/oder Stabilisierung solvatisierter Elektronen ausgewählt wird aus flüssigem Ammoniak, Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA), Aminen, α,ω -Diamino-Alkanen, Alkoholen oder Diolen.

10 Geeignete Amine sind beispielsweise Methylamin oder Ethylamin.
Geeignete α,ω -Diamino-Alkane sind beispielsweise Ethan-1,2-diamin, Propan-1,3-diamin, Butan-1,4-diamin oder Hexan-1,6-diamin.
Geeignete Alkohole sind beispielsweise Ethanol, *n*-Propanol, *i*-Propanol oder Butanol.

15 Geeignete Diole sind beispielsweise Ethylenglykol oder 1,4-Butan-diol.
Das bevorzugte Medium zur Erzeugung und/oder Stabilisierung solvatisierter Elektronen ist flüssiger Ammoniak.

20 Demnach ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein Verfahren wie zuvor beschrieben, dadurch gekennzeichnet dass das Medium zur Erzeugung und/oder Stabilisierung solvatisierter Elektronen flüssiger Ammoniak ist.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren, wie zuvor beschrieben, wobei in der Verfahrensvariante a), das Medium, das in der Lage ist Anion-Radikale zu bilden, ausgewählt wird aus kondensierten Aromaten.

30 Kondensierte Aromaten bilden mit einem Alkalimetall Me^2 ein Anion-Radikal, das als starkes Reduktionsmittel wirkt.

Geeignete kondensierte Aromaten sind beispielsweise Naphthalin, Inden, Fluoren, Acenaphthylen, Anthracen, Phenanthren oder auch polycyclische aromatische kondensierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Tetracen, Pentacen oder Hexacen.

5

Bevorzugt wird als kondensierter Aromat Naphthalin ausgewählt.

10

Demnach ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein Verfahren wie zuvor beschrieben, dadurch gekennzeichnet dass das Medium, das in der Lage ist Anion-Radikale zu bilden, Naphthalin ist.

15

In einer Ausführungsform der Verfahrensvariante a) wird eine Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben, mit einem Alkalimetall Me^2 in flüssigem Ammoniak $[\text{NH}_3(\text{l})]$ umgesetzt. Bevorzugt wird Lithium in $\text{NH}_3(\text{l})$, Natrium in $\text{NH}_3(\text{l})$ oder Kalium in $\text{NH}_3(\text{l})$ verwendet. Besonders bevorzugt wird Natrium in $\text{NH}_3(\text{l})$ oder Kalium in $\text{NH}_3(\text{l})$ verwendet.

20

Da die Reaktion mit flüssigem NH_3 als einzige Protonenquelle relativ langsam ist, ist es bei dieser Reaktionsführung vorteilhaft, wenn nach der Reaktion mit einem Alkalimetall Me^2 eine weitere Protonenquelle zugegeben wird. Eine geeignete Protonenquelle wird beispielsweise aus Methanol, Ethanol, Butanol, wässrigen Gemischen dieser Alkohole, Wasser oder Ammonium-Salzen ausgewählt.

25

Geeignete Ammonium-Salze sind beispielsweise Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat oder Triethylammoniumchlorid.

30

Erfindungsgemäß ist es vorteilhaft Wasser als Protonenquelle zu verwenden.

Die Bedingungen dieser Ausführungsform der Verfahrensvariante a) gelten auch für die Umsetzung eines Erdalkalimetalls oder einer Metalllegierung Me^2/Me oder Me^2/Me^1 in flüssigem Ammoniak. Eine bevorzugte Alkalimetalllegierung für das erfindungsgemäße Verfahren ist Na/K.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das erfindungsgemäße Verfahren, wie zuvor beschrieben, wobei die Protonenquelle Wasser ist.

- 5 Das eingesetzte Metall Me^2 oder die eingesetzte Metalllegierung Me^2/Me oder Me^2/Me^1 ist vorzugsweise frei von Schutzmitteln, die das Metall oder die Metalllegierung umgeben, beispielsweise Öl oder Paraffin.

- 10 Es ist auch in dieser Ausführungsform der Verfahrensvariante a) bevorzugt, wie zuvor beschrieben, wenn die Reaktion in Gegenwart eines organischen Lösemittels stattfindet. Geeignete Lösemittel sind Diethylether, Methyl-*t*-Butylether, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan oder Diglyme. Ein bevorzugtes Lösemittel ist Tetrahydrofuran.

- 15 Ohne an die Theorie gebunden zu sein, wird die Reaktion dieser Ausführungsform der Verfahrensvariante a) in flüssigem Ammoniak in ein oder mehreren Stufen ablaufen, wobei sich unterschiedliche Anionenspezies bilden können, die dann durch Reaktion mit der Protonenquelle letztendlich in das Monohydridotricyanoborat oder
20 Dihydridodicyanoborat umgewandelt werden.

- Es ist in dieser Ausführungsform der Verfahrensvariante a) daher vorteilhaft, wenn die Protonenquelle separat oder in dem Gemisch mit dem organischen Lösemittel zugegeben wird. Die Zugabe der Protonenquelle
25 erfolgt bevorzugt bei Temperaturen zwischen -20°C und 25°C , besonders bevorzugt bei 0°C .

- Es ist für diese Ausführungsform der Verfahrensvariante a) daher vorteilhaft, wenn die Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben oder
30 als bevorzugt beschrieben, in einem für flüssigen Ammoniak geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt wird, Ammoniak bei -78°C zukondensiert wird und anschließend das Metall Me^2 oder die Metalllegierung Me^2/Me oder

Me^2/Me^1 in einer Inertgasatmosphäre zugegeben wird. Es kann nunmehr vorteilhaft sein, dieses Reaktionsgemisch bei -78°C bis -40°C für 10 bis 120 Minuten zu rühren und nach dem Metallverbrauch dem Reaktionsgemisch zu erlauben, sich auf Raumtemperatur zu erwärmen.

5 Entsprechende Vorsichtsmaßnahmen für den verdampfenden Ammoniak sind einzuhalten.

Nach Zugabe der Protonenquelle, wie zuvor beschrieben, kann sich ein Metallkationenaustausch anschließen, sofern das entsprechende Alkalimetallkation Me für das Zielprodukt der Formel I noch nicht im Reaktionsgemisch enthalten ist unter den Bedingungen, wie zuvor beschrieben.

10

In dieser Ausführungsform der Verfahrensvariante a) ist es bevorzugt, wenn sich der Umsetzung ein Aufreinigungsschritt in Form einer Extraktion anschließt. Bevorzugte Lösemittel können ausgewählt werden aus der Gruppe Tetrahydrofuran, Aceton, Nitril wie beispielsweise Acetonitril, Alkohol wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Butanol, Dialkylether wie beispielsweise Diethylether, Monoglyme oder Diglyme.

15

Besonders bevorzugt wird Tetrahydrofuran in dieser Ausführungsform der Verfahrensvariante a) eingesetzt.

20

In einer anderen Ausführungsform der Verfahrensvariante a) wird eine Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben, mit einem Metall Me^2 oder einer Metalllegierung Me^2/Me oder Me^2/Me^1 in Gegenwart von Naphthalin umgesetzt. In dieser Variante ist das Metall Me^2 ein Alkalimetall, wie zuvor definiert oder die Metalllegierung eine Alkalimetalllegierung, wie zuvor definiert.

25

Ohne an die Theorie gebunden zu sein, wird die Reaktion dieser alternativen Ausführungsform der Verfahrensvariante a) in ein oder mehreren Stufen ablaufen, wobei sich unterschiedliche Anionenspezies bilden können, die dann durch Reaktion mit einer geeigneten

30

Protonenquelle letztendlich in das Monohydridotricyanoborat oder Dihydridodicyanoborat umgewandelt werden.

5 Als Protonenquelle geeignet sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Butanol, wässrige Gemische dieser Alkohole, wässrige Lösungen von Carbonsäuren oder Mineralsäuren, Wasser, oder Ammonium-Salze.

Geeignete Carbonsäuren sind Essigsäure, Ameisensäure, Glycolsäure oder Weinsäure.

10 Geeignete Mineralsäuren sind Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure.

Geeignete Ammonium-Salze sind Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat oder Triethylammoniumchlorid.

15 Erfindungsgemäß ist es vorteilhaft Wasser als Protonenquelle zu verwenden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das erfindungsgemäße Verfahren auch in dieser alternativen Verfahrensvariante a), wie zuvor
20 beschrieben, wobei die Protonenquelle Wasser ist.

Es ist ebenfalls in dieser alternativen Ausführungsform der Verfahrensvariante a) bevorzugt, wie zuvor beschrieben, wenn die Reaktion in Gegenwart eines organischen Lösemittels stattfindet.

25 Geeignete Lösemittel sind Diethylether, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, oder 1,2-Dimethoxyethan. Ein bevorzugtes Lösemittel ist Tetrahydrofuran.

Es ist in dieser Ausführungsform der Verfahrensvariante a) daher
30 vorteilhaft, wenn die Protonenquelle in dem organischen Lösemittel zugegeben wird. Die Zugabe der Protonenquelle erfolgt bevorzugt bei Temperaturen zwischen -20°C und 25 °C, besonders bevorzugt bei 0°C.

Es ist für diese alternative Ausführungsform der Verfahrensvariante a) vorteilhaft, wenn Naphthalin zu einer Lösung der Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, in einem
5 geeignetem organischen Lösemittel zugegeben und anschließend das Alkalimetall Me^2 oder die Alkalimetalllegierung Me^2/Me oder Me^2/Me^1 in einer Inertgasatmosphäre im Überschuss zugegeben wird. Der geeignete Temperaturbereich ist 10°C bis 80°C , bevorzugt wird bei Raumtemperatur umgesetzt. Es ist von Vorteil, wenn für beide Schritte das gleiche
10 organische Lösemittel verwendet wird.

Die Reaktion der Verbindung der Formel II mit Me^2 /Naphthalin erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C , besonders bevorzugt bei Raumtemperatur. Die Reaktion muss in einer inerten
Atmosphäre durchgeführt werden, vorzugsweise unter Ausschluss von
15 Wasser und Sauerstoff. Bedingungen für den Ausschluss von Wasser und Sauerstoff werden nachfolgend beschrieben und gelten bevorzugt auch für diese Verfahrensvariante.

Nach Zugabe der Protonenquelle, wie zuvor allgemein und auch für die
20 erste Ausführungsform der Verfahrensvariante a) beschrieben, kann sich ein Metallkationenaustausch anschließen, sofern das entsprechende Alkalimetallkation Me für das Zielprodukt der Formel I noch nicht im Reaktionsgemisch enthalten ist unter den Bedingungen, wie zuvor beschrieben.

25 In dieser Ausführungsform der Verfahrensvariante a) ist es bevorzugt, wenn sich der Umsetzung ein Aufreinigungsschritt in Form einer Extraktion anschließt. Ein bevorzugtes Lösemittel hierfür ist Tetrahydrofuran, Dialkylether, Aceton oder Acetonitril. Besonders bevorzugt wird
30 Tetrahydrofuran in dieser Ausführungsform der Verfahrensvariante a) eingesetzt.

- In dieser Ausführungsform der Verfahrensvariante a) ist es vorteilhaft, wenn die Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, in einem Alkohol oder in einem Diol, vorzugsweise in Ethanol aufgenommen und anschließend das Alkalimetall Me^2 oder die
- 5 Alkalimetalllegierung Me^2/Me oder Me^2/Me^1 in einer Inertgasatmosphäre zugegeben wird. Es kann nunmehr vorteilhaft sein, dieses Reaktionsgemisch bei -40°C bis 140°C , vorzugsweise bei 0°C bis 80°C , für 10 Minuten bis einige Stunden zu rühren und nach dem Alkalimetallverbrauch das Reaktionsgemisch entsprechend der Lehre des
- 10 Beispiels 10 aufzuarbeiten. Es ist in dieser Verfahrensvariante vorteilhaft, vor einer nachfolgenden Metathesereaktion das sich im Überschuss bildende Metall-Alkoholat mit Mineralsäuren, beispielsweise wässriger Salzsäure zu neutralisieren.
- 15 Bei der Verfahrensvariante b) des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie zuvor beschrieben, wird eine Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben, mit einem Alkalimetallhydrid Me^3H in einer Inertgasatmosphäre umgesetzt. Das Alkalimetallkation $[\text{Me}^3]^+$ kann gleich oder verschieden zu dem Alkalimetallkation der Verbindung der Formel II
- 20 sein und kann auch gleich oder verschieden zu dem Alkalimetallkation des Zielprodukts der Formel I sein. Ist das verwendete Alkalimetall Me^3 von Me^1 und Me verschieden, so muss dieser Umsetzung zwangsläufig ein Alkalimetallkationenaustausch als Verfahrensschritt folgen.
- 25 In einer Ausführungsform der Verfahrensvariante b) wird eine Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben, mit einem Alkalimetallhydrid Me^3H in Gegenwart eines elektrophilen Reagenzes umgesetzt, welches affin gegenüber F^- ist.
- 30 Ohne an die Theorie gebunden zu sein, wird für die Verfahrensvariante b) der Mechanismus der nukleophilen Substitutionsreaktion angenommen.

Es hat sich gezeigt, dass die Zugabe eines elektrophilen Reagenzes, das eine gute Affinität zu F^- hat, die Substitution beschleunigt.

Der Begriff „Affinität zu F^- “ bedeutet, dass das verwendete Reagenz bevorzugt eine Bindung mit dem F^- eingeht. Bei der Bindung kann es sich
5 hierbei um eine kovalente Bindung oder auch eine Bindung handeln, die durch elektrostatische Wechselwirkung erfolgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Verfahrensvariante b) ist das
10 (F^-)-affine elektrophile Reagenz ein Lithiumsalz oder ein Magnesiumsalz.

Geeignete Lithiumsalze sind Lithiumbromid, Lithiumiodid, Lithiumchlorid, Lithiumtriflat, Lithiumperchlorat oder Lithiumtetrafluoroborat.

Ein geeignetes Magnesiumsalz ist Magnesiumtriflat.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Verfahrensvariante b) wird Lithiumbromid als elektrophiles Reagenz eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das erfindungsgemäße
20 Verfahren, wie zuvor beschrieben, wobei das (F^-)-affine elektrophile Reagenz ein Lithiumsalz oder ein Magnesiumsalz ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher das erfindungsgemäße Verfahren, wie zuvor beschrieben, wobei das (F^-)-affine elektrophile
25 Reagenz Lithiumbromid ist.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel II, wie zuvor beschrieben, mit dem Alkalimetallhydrid der Formel III wird bevorzugt in Anwesenheit eines organischen Lösemittels durchgeführt, beispielsweise in Anwesenheit von Ethern. Bevorzugte Ether sind Tetrahydrofuran, Diethylether, Methyl-*t*-
30 Butylether oder Dimethoxyethan. Besonders bevorzugt wird Tetrahydrofuran verwendet.

- Bevorzugt findet die erfindungsgemäße Umsetzung nach Verfahrensvariante b) bei Temperaturen zwischen 10°C und 200°C, insbesondere zwischen 15°C und 150°C, besonders bevorzugt bei 100°C bis 150°C, ganz besonders bevorzugt bei 80°C statt. Die Reaktion findet in
- 5 einer Inertgasatmosphäre statt, vorzugsweise unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff. Bedingungen für den Ausschluss von Wasser und Sauerstoff werden nachfolgend beschrieben und gelten bevorzugt auch für diese Verfahrensvariante.
- 10 Es ist in dieser Verfahrensvariante b) bevorzugt, wenn der Aufarbeitungsschritt, wie zuvor beschrieben, eine Kombination von verschiedenen Trennmethoden beinhaltet.
- Es ist beispielsweise bevorzugt, den möglichen Überschuss an Hydrid der
- 15 Formel III, wie zuvor beschrieben, durch Zugabe von Wasser oder einer wässrigen alkoholischen Lösung von Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Butanol zu zersetzen und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck zu entfernen.
- 20 Es ist weiter bevorzugt, das erhaltene Reaktionsprodukt in einem organischen Lösemittel aufzunehmen und die Nebenprodukte durch Extraktion mit Wasser oder durch Filtration zu entfernen. Bei diesem Schritt kann auch entsprechend der Alkalimetallkationenaustausch erfolgen, wie zuvor ausführlich beschrieben.
- 25 In der Verfahrensvariante b) ist es jedoch von Vorteil, wenn das Alkalimetallkation $[Me^3]^+$ dem Metallkation des Endprodukts der Formel I entspricht.
- Geeignete organische Lösemittel sind Tetrahydrofuran, Dialkylether wie
- 30 beispielsweise Diethylether, Acetonitril oder Aceton.

Es ist für diese Ausführungsform der Verfahrensvariante b) daher vorteilhaft, wenn die Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, mit der Verbindung der Formel III, wie zuvor beschrieben und einem geeigneten Lösemittel bei der angegebenen
 5 Reaktionstemperatur gerührt werden und anschließend aufgearbeitet wird.

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



10 entsteht, in der
 $[\text{Kt}]^{z+}$ ein anorganisches oder organisches Kation ist, z der Ladung des Kations entspricht und
 $n = 1$ oder 2 bedeutet und n die gleiche Bedeutung hat wie in der Ausgangsverbindung der Formel I, wie zuvor beschrieben.

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



wobei
 20 $[\text{Kt}]^{z+}$ ein anorganisches oder organisches Kation ist,
 z der Ladung des Kations entspricht und
 $n = 1$ oder 2 bedeutet,
 durch Anionenaustausch, wobei ein Salz enthaltend das Kation $[\text{Kt}]^{z+}$ mit einer Verbindung der Formel I



hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, wie zuvor beschrieben, umgesetzt wird, wobei Me ein Alkalimetall bedeutet und n die gleiche Bedeutung wie in der Verbindung der Formel IV hat.

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

das Anion A des Salzes enthaltend $[Kt]^{z+}$

F^- , Cl^- , Br^- , I^- , HO^- , $[HF_2]^-$, $[CN]^-$, $[SCN]^-$, $[R_1COO]^-$, $[R_1OC(O)O]^-$,
 $[R_1SO_3]^-$, $[R_2COO]^-$, $[R_2SO_3]^-$, $[R_1OSO_3]^-$, $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$, $[HSO_4]^-$, $[NO_3]^-$,
 $[(R_2)_2P(O)O]^-$, $[R_2P(O)O_2]^{2-}$, $[(R_1O)_2P(O)O]^-$, $[(R_1O)P(O)O_2]^{2-}$,

5 $[(R_1O)R_1P(O)O]^-$, Tosylat, Malonat, das mit geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann, $[HOCO_2]^-$ oder $[CO_3]^{2-}$ bedeutet,

wobei R_1 jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet und

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

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

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

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

30

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

Vorzugsweise ist das Anion A des Salzes enthaltend $[Kt]^{z+} OH^-$, Cl^- , Br^- , I^- , $[CH_3SO_3]^-$, $[CH_3OSO_3]^-$, $[CF_3COO]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$ oder $[CO_3]^{2-}$, besonders bevorzugt OH^- , Cl^- , Br^- , $[CH_3OSO_3]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[CH_3SO_3]^-$ oder $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$.

Das organische Kation für $[Kt]^{z+}$ wird beispielsweise ausgewählt aus Iodoniumkationen, Ammoniumkationen, Sulfoniumkationen, Oxoniumkationen, Phosphoniumkationen, Uroniumkationen, Thiuroniumkationen, Guanidiniumkationen, Trityliumkationen oder heterozyklischen Kationen.

Bevorzugte anorganische Kationen sind Metallkationen der Metalle der Gruppe 2 bis 12 oder auch NO^+ oder H_3O^+ .

Bevorzugte anorganische Kationen sind Ag^+ , Mg^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , La^{3+} , Sc^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} oder komplexe (Liganden enthaltende) Metallkationen, die Seltenerd-, Übergangs- oder Edelmetalle wie Rhodium, Ruthenium, Iridium, Palladium, Platin, Osmium, Kobalt, Nickel, Eisen, Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Thorium, Uran, Gold enthalten.

Die Umsalzungsreaktion des Salzes der Formel I mit einem Salz enthaltend $[Kt]^{z+}$, wie zuvor beschrieben, wird vorteilhaft in Wasser durchgeführt, wobei Temperaturen von 0° - $100^\circ C$, bevorzugt 15° - $60^\circ C$ geeignet sind. Besonders bevorzugt wird bei Raumtemperatur ($25^\circ C$) umgesetzt.

Die zuvor genannte Umsalzungsreaktion kann jedoch alternativ auch in organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen -30° und $100^\circ C$ stattfinden. Geeignete Lösemittel sind hier Acetonitril, Propionitril, Dioxan, Dichlormethan, Dimethoxyethan, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Aceton oder Alkohol, beispielsweise Methanol, Ethanol

oder Isopropanol, Diethylether oder Mischungen der genannten Lösungsmittel.

5 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Verbindung der Formel II zuvor *in situ* aus einem Alkalimetalltetrafluoroborat und einem Trialkylsilylcyanid hergestellt, wobei wiederum das verwendete Trialkylsilylcyanid vor dieser Umsetzung *in situ* aus einem Alkalimetallcyanid und einem Trialkylsilylchlorid hergestellt werden kann, wie zuvor beschrieben.

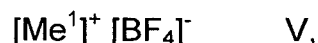
10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, wobei die Verbindung der Formel II *in situ* hergestellt wird.

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



wobei

20 Me ein Alkalimetall bedeutet und
n 1 oder 2 bedeutet,
durch Umsetzung einer Verbindung der Formel V



wobei Me¹ ein Alkalimetall bedeutet, das gleich oder verschieden zu Me sein kann,

25 mit einem Trialkylsilylcyanid, wobei die Alkylgruppe des Trialkylsilylcyanids jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 8 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen, bedeutet, zu einer Verbindung
30 der Formel II



wobei Me¹ dem Alkalimetall der Verbindung der Formel V entspricht und

n 1 oder 2 bedeutet, wobei n in Formel I und Formel II gleich ist, wobei die Bedingungen der Umsetzung derart gewählt werden, dass sowohl der Wassergehalt als auch der Sauerstoffgehalt maximal 1000 ppm betragen, und

5 Umsetzung mit entweder

- a) einem Alkalimetall oder Erdalkalimetall Me^2 , wobei ein Alkalimetall Me^2 gleich oder verschieden von Me oder Me^1 sein kann; oder einer Metallegierung Me^2/Me oder Me^2/Me^1 , wobei für den Fall, dass Me^2 ein Alkalimetall ist, dieses Alkalimetall Me^2 verschieden zu Me oder Me^1 ist; in einer Inertgasatmosphäre und in Gegenwart eines Mediums, das entweder in der Lage ist, solvatisierte Elektronen zu erzeugen und/oder zu stabilisieren oder in der Lage ist, ein Anion-Radikal zu bilden, gegebenenfalls unter Zugabe einer Protonenquelle, und
- 10 einem Metallkationenaustausch, für den Fall, dass weder Me^2 noch Me^1 Me entspricht, oder
- 15 b) einem Alkalimetallhydrid der Formel III



- 20 in einer Inertgasatmosphäre, wobei Me^3 gleich oder verschieden zu Me oder Me^1 sein kann, ohne oder in Gegenwart eines elektrophilen Reagenzes, das affin gegenüber F^- ist und anschließend Metallkationenaustausch, für den Fall, dass weder Me^3 noch Me^1 Me entspricht.

25

Die Umsetzung des Alkalimetalltetrafluorborats mit Trialkylsilylcyanid, wie zuvor beschrieben, findet bevorzugt in Gegenwart von einem Trialkylsilylchlorid, Trialkylsilylbromid und/oder Trialkylsilyliodid statt, wobei die Alkylgruppen des Trialkylsilylhalogenids jeweils unabhängig

30 voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten. Beispiele von Trialkylsilylcyaniden sind zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben.

- Die Alkylgruppen des Trialkylsilylhalogenids können gleich oder verschieden sein. Die Alkylgruppen des Trialkylsilylhalogenids haben bevorzugt 1 bis 8 C-Atome, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Die
- 5 Alkylgruppen des Trialkylsilylhalogenids sind bevorzugt gleich, wenn es sich um Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen handelt. Eine Alkylgruppe des Trialkylsilylhalogenids ist bevorzugt verschieden, wenn es sich um eine Alkylgruppe von 5 bis 10 C-Atomen oder von 5 bis 8 C-Atomen handelt.
- 10 Bevorzugt ist das Trialkylsilylhalogenid ein Trialkylsilylchlorid.
- Geeignete Trialkylsilylchloride sind Trimethylsilylchlorid (oder synonym dazu Trimethylchlorsilan), Triethylsilylchlorid, Triisopropylsilylchlorid, Tripropylsilylchlorid, Octyldimethylsilylchlorid, Butyldimethylsilylchlorid, *t*-
- 15 Butyldimethylsilylchlorid oder Tributylsilylchlorid. Besonders bevorzugt wird Trimethylsilylchlorid verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird Trimethylsilylchlorid allein verwendet.
- Geeignete Trialkylbromsilane sind Trimethylbromsilan (oder synonym dazu
- 20 Trimethylsilylbromid), Triethylsilylbromid, Triisopropylsilylbromid, Tripropylsilylbromid, Octyldimethylsilylbromid, Butyldimethylsilylbromid, *t*-Butyldimethylsilylbromid oder Tributylsilylbromid. Besonders bevorzugt wird Trimethylsilylbromid im Gemisch mit Trimethylsilylchlorid verwendet.
- Geeignete Trialkyliodsilane sind Trimethyliodsilan (oder synonym dazu
- 25 Trimethylsilyliodid), Triethylsilyliodid, Triisopropylsilyliodid, Tripropylsilyliodid, Octyldimethylsilyliodid, Butyldimethylsilyliodid, *t*-Butyldimethylsilyliodid oder Tributylsilyliodid. Besonders bevorzugt wird Trimethylsilyliodi im Gemisch mit Trimethylsilylchlorid verwendet.
- 30 Besonders bevorzugt wird das Trialkylsilylhalogenid bzw. eine Mischung von Trialkylsilylhalogeniden, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt

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

10

Die Reaktion kann sowohl in einer offenen als auch in einer geschlossenen Vorrichtung erfolgen.

Es ist bevorzugt, die Startmaterialien der Formel V, das Trialkylsilylcyanid und gegebenenfalls das Trialkylsilylchlorid in einer Inertgasatmosphäre zu mischen, deren Sauerstoffgehalt maximal 1000 ppm ist. Es ist besonders bevorzugt, wenn der Sauerstoffgehalt kleiner 500ppm ist, ganz besonders bevorzugt maximal 100 ppm ist.

15

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

20

Die Bedingungen hinsichtlich des Wassergehalts und des Sauerstoffgehalts gelten nicht für die weitere Umsetzung nach den Verfahrensvarianten a) und b) oder für die Aufarbeitung nach erfolgreicher Umsetzung der Verbindung der Formel V mit dem Trialkylsilylcyanid.

25

Alle weiteren Erläuterungen zu Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Umsetzung der Verbindung der Formel II zu Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben, gelten diesbezüglich entsprechend für dieses Eintopfverfahren mit dem Ausgangsmaterial der Verbindung der Formel V und sind diesbezüglich ohne Einschränkung kombinierbar.

30

Im Falle der *in-situ*-Erzeugung des Trialkylsilylcyanids ist das folgende Eintopfverfahren Gegenstand der Erfindung.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I

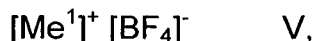


wobei

Me ein Alkalimetall bedeutet und

n 1 oder 2 bedeutet,

- 10 durch Umsetzung einer Verbindung der Formel V



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

- 15 mit Alkalimetallcyanid und Trialkylsilylchlorid unter den Bedingungen einer *in situ*-Generierung von Trialkylsilylcyanid, wobei die Alkylgruppe des Trialkylsilylchlorids und auch des entstehenden Trialkylsilylcyanids jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen, bedeutet, zu einer Verbindung der Formel II



wobei Me^1 dem Alkalimetall der Verbindung der Formel V entspricht und n 1 oder 2 bedeutet, wobei n in Formel I und Formel II gleich ist, und Umsetzung mit entweder

- a) einem Alkalimetall oder Erdalkalimetall Me^2 , wobei ein Alkalimetall Me^2
 25 gleich oder verschieden von Me oder Me^1 sein kann;
 oder einer Metalllegierung Me^2/Me oder Me^2/Me^1 , wobei für den Fall, dass Me^2 ein Alkalimetall ist, dieses Alkalimetall Me^2 verschieden zu Me oder Me^1 ist; in einer Inertgasatmosphäre und
 in Gegenwart eines Mediums, das in der Lage ist, solvatisierte
 30 Elektronen zu erzeugen und/oder zu stabilisieren oder in der Lage ist, ein Anion-Radikal zu bilden, gegebenenfalls unter Zugabe einer Protonenquelle, und

einem Metallkationenaustausch, für den Fall, dass weder Me^2 noch Me^1 Me entspricht,

oder

b) einem Alkalimetallhydrid der Formel III

5



III

in einer Inertgasatmosphäre,

wobei Me^3 gleich oder verschieden zu Me oder Me^1 sein kann, ohne

oder in Gegenwart eines elektrophilen Reagenzes, das affin gegenüber

F^- ist und anschließend Metallkationenaustausch, für den Fall, dass

10

weder Me^3 noch Me^1 Me entspricht.

Bevorzugt findet die *in situ*-Generierung von Trialkylsilylcyanid in

Anwesenheit von einem Alkalimetalliodid und gegebenenfalls Iod statt, wie

zuvor beschrieben. Besonders bevorzugt findet die *in situ*-Generierung von

15

Trialkylsilylcyanid in Anwesenheit von einem Alkalimetalliodid statt. Auch

für die *in-situ* Generierung gilt, dass die Bedingungen der Umsetzung derart gewählt werden, dass sowohl der Wassergehalt als auch der

Sauerstoffgehalt kleiner 1000 ppm betragen. Die zuvor genannten

Bedingungen gelten entsprechend.

20

Die Menge an Alkalimetalliodid ist bevorzugt 4 bis 6 mol% bezogen auf die

Menge an Alkalimetallcyanid oder 3 bis 5 mol% bezogen auf die Menge an

Trialkylsilylchlorid. Die Menge an Alkalimetalliodid ist besonders bevorzugt

4.9 bis 5.1 mol% bezogen auf die Menge an Alkalimetallcyanid oder 3.9 bis

25

4.1 mol% bezogen auf die Menge an Trialkylsilylchlorid.

Die Eintopfsynthese, wie zuvor beschrieben, wird bevorzugt in einem

geschlossenen Reaktionsgefäß durchgeführt. Bei der Umsetzung entsteht

in der Regel ein Druck von maximal 2.5 bar.

30

Alle weiteren Erläuterungen zu Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Umsetzung der Verbindung der Formel II zu Verbindungen der Formel I,

wie zuvor beschrieben, gelten diesbezüglich entsprechend für dieses Eintopfverfahren mit dem Ausgangsmaterial der Verbindung der Formel V und der *in situ*-Generierung von Trialkylsilylcyanid und sind diesbezüglich ohne Einschränkung kombinierbar. Besonders bevorzugt wird in dem

5 Eintopfverfahren Trimethylsilylcyanid *in situ* erzeugt.

Die Wortwahl „Eintopf-Verfahren“ bedeutet, dass die intermediär entstehende Verbindung der Formel II, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, nicht isoliert wird. Es ist auch in der

10 Verfahrensvariante des „Eintopf-Verfahrens“ möglich, überschüssig vorhandene Reaktanden und/oder Nebenprodukte und/oder Hilfsmittel wie Lösungsmittel abzutrennen.

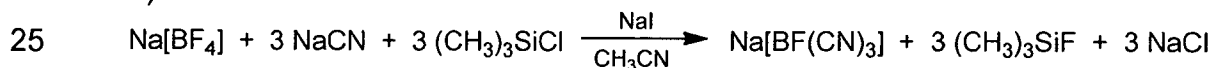
Die erhaltenen Stoffe werden Mittels NMR Spektren charakterisiert. Die

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

20 Spektren.

**Beispiel 1: Eintopfsynthese von Natriummonofluortricyanoborat;
Na[BF(CN)₃]**

A)



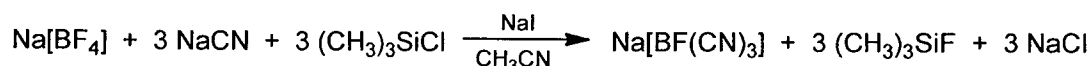
In 20 mL Acetonitril werden 6.0 g (40.0 mmol) Natriumiodid, NaI und 40.0 g (816.3 mmol) Natriumcyanid, NaCN, suspendiert. Der Suspension werden 130 mL (1029 mmol) Trimethylsilylchlorid, (CH₃)₃SiCl, zugegeben. Das

30 Reaktionsgemisch wird kräftig bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Reaktionsmischung in einem verschlossenen Gefäß unter Lichtausschluss gehalten wird, bis die Konversion von NaCN zu (CH₃)₃SiCN erfolgt ist. Die

Reaktionszeit kann ein bis zwei Tage lang sein. Die Reaktion kann über ^{13}C -NMR-Messungen kontrolliert werden. Dann werden 16.0 g (145.4 mmol) Natriumtetrafluorborat, $\text{Na}[\text{BF}_4]$ zugegeben. Die Reaktionsmischung wird weiter in einem geschlossenen Gefäß für 1,5 Stunden gerührt und dabei erhitzt, wobei die Ölbadtemperatur 100°C beträgt. Während der Reaktion bildet sich $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (Siedepunkt 16°C). Aus diesem Grund steht das System unter Druck (max. 2.5 bar) und das Reaktionsgefäß muss vorsichtig geöffnet werden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur haben sich Kristalle gebildet und alle flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt. Alternativ kann man auch die Feststoffe $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ und NaCl filtrieren. Der feste Rückstand bzw. der Filtrerrückstand wird mit 150 mL Aceton extrahiert. Danach wird Aceton abdestilliert und der Rückstand wird in 70 mL Tetrahydrofuran (THF) aufgenommen. Nach Zugabe von 200 mL Dichloromethan fällt das product $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ aus und wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 17.61 g (134.5 mmol) $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_3]$. Dies entspricht einer Ausbeute von 93% bezogen auf $\text{Na}[\text{BF}_4]$.

^{19}F -NMR (Lösemittel: Aceton- D_6), δ , ppm: -212.2 q, $^1J_{11\text{B},19\text{F}} = 44\text{ Hz}$, $^1J_{10\text{B},19\text{F}} = 14.5\text{ Hz}$
 ^{11}B -NMR (Lösemittel: Aceton- D_6), δ , ppm: -17.8 d, $^1J_{11\text{B},19\text{F}} = 44\text{ Hz}$.

B)

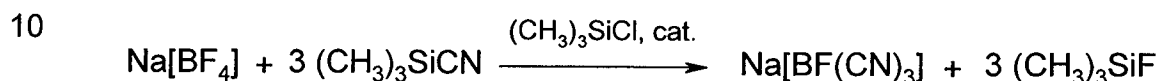


NaI (0.60 g, 4.00 mmol) und NaCN (4.0 g, 81.6 mmol) werden in Acetonitril (2.0 mL) aufgenommen, mit Trimethylchlorsilan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (10.3 mL, 81.6 mmol) versetzt und das Gemisch bei Raumtemperatur in einem verschlossenen Gefäß unter Lichtausschluss über Nacht gerührt. Die Suspension wird mit Natriumtetrafluorborat, $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (1.6 g, 14.54 mmol) und weiterem Trimethylsilylchlorid (2.5 mL, 19.79 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird in einem geschlossenen Gefäß (max. Druck 2.5 bar) 3 Stunden auf 100°C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Anschließend werden

alle flüchtigen Bestandteile (Trimethylsilylchlorid, Trimethylsilylfluorid, Trimethylsilylcyanid) im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Aceton (20 mL) extrahiert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Ausbeute: 1.8 g (13.75 mmol), entsprechend 95 % bezogen auf das eingesetzte Borat.

Die ^{19}F and ^{11}B NMR-Spektren sind zu denjenigen des Beispiels A) identisch.

Beispiel 2: Synthese von Natriummonofluortricyanoborat; $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_3]$

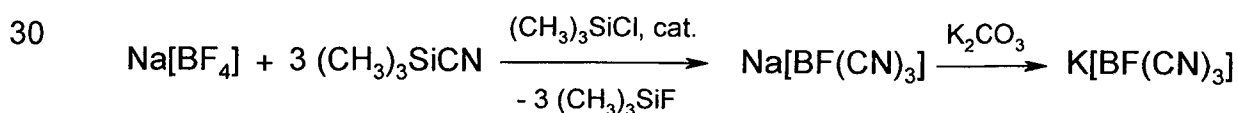


11.0 g (100 mmol) Natriumtetrafluorborat, $\text{Na}[\text{BF}_4]$, wird in einem Kolben mit PTFE-Spindel (Young, London) vorgelegt. 100 mL der von Beispiel 1 erhaltenen Mischung von Trimethylsilylcyanid, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (75 mol%), Trimethylsilylchlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (15 mol%) und Trimethylsilylfluorid, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (10 mol%) (diese und ähnliche Mischungen werden aus den hier beschriebenen Reaktionen bei der Aufarbeitung zurückgewonnen) wird zum Natriumtetrafluorborat zugegeben. Der Kolben wird geschlossen und die Reaktionsmischung wird für 4 Stunden bei 90°C (Ölbadtemperatur) gerührt. Danach werden 20 mL frisches Trimethylsilylcyanid und 2 mL Trimethylsilylchlorid zugegeben und die Reaktionsmischung wird weitere 5 Stunden bei 80°C (Ölbadtemperatur) gerührt.

Danach werden alle flüchtigen Substanzen abdestilliert und der Rückstand wird im Vakuum bei 60°C einen Tag getrocknet. Man erhält 13.1 g (100 mmol) $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_3]$.

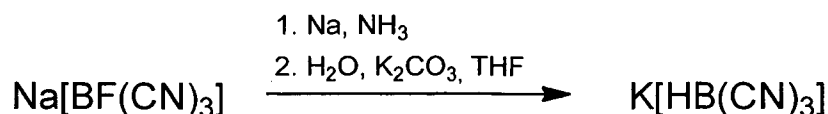
Die ^{19}F - and ^{11}B -NMR-Spektren sind mit denjenigen des Beispiels 1 identisch.

Beispiel 3: Synthese von Kaliummonofluortricyanoborat; $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$



20.0 g (182 mmol) Natriumtetrafluorborat, $\text{Na}[\text{BF}_4]$, und 200 mL (1.5 mol) of

- Trimethylsilylcyanid, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ werden vorgelegt und 20 mL (158 mmol) Trimethylchlorsilan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, werden zu dieser Suspension gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 96 Stunden unter Rückfluss erhitzt (Ölbadtemperatur 65°C bis 95°C). Danach werden alle flüchtigen
- 5 Substanzen im Vakuum abdestilliert. Die Mischung von Trimethylsilylcyanid, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, Trimethylsilylchlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und Trimethylsilylfluorid, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wird in einer Kühlfalle gesammelt und kann analog zu der Mischung in Beispiel 2 in einer zweiten Synthese eingesetzt werden. Der Rückstand wird in 100 mL Wasser aufgenommen und
- 10 vorsichtig mit Wasserstoffperoxid H_2O_2 (37%ige Lösung, ca. 200 ml) und K_2CO_3 (ca. 100 g) versetzt, bis die Lösung praktisch nicht mehr gefärbt ist. Der Überschuss an Peroxid wird durch Zugabe von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ zerstört. Das Wasser wird abdestilliert und der erhaltene Rückstand wird mit Aceton extrahiert (3 x 100 mL). Die vereinten organischen Phasen werden auf 50
- 15 mL reduziert und danach wird so lange Dichlormethan zugegeben, bis $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ ausfällt. Nach Filtration und Trocknen im Vakuum erhält man 19.8 g (134.8 mmol) $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$. Die Ausbeute beträgt 74%, basierend auf Natriumtetrafluorborat.
- 20 ^{19}F -NMR (Lösemittel: Aceton- D_6), δ , ppm: -212.08 q, $^1J_{^{11}\text{B},^{19}\text{F}} = 44.4$ Hz.
 ^{11}B -NMR (Lösemittel: Aceton- D_6), δ , ppm: -17.88 d, $^1J_{^{11}\text{B},^{19}\text{F}} = 44.4$ Hz.
Die Spektren sind mit denjenigen des Beispiels 1 identisch und entsprechen denjenigen aus der Literatur [E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 2003, 629, 677-685].
- 25 Elementaranalyse:
gefunden, %: C 24.53, H 0.00, N 27.86;
berechnet für $\text{C}_3\text{BFN}_3\text{K}$, %: C 24.52, H 0.00, N 28.59.
- 30 **Beispiel 4: Synthese von Kaliummonohydridotricyanoborat;
 $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$**



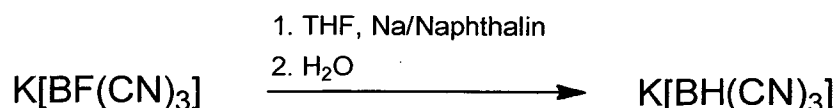
3.75 g Natriumfluortricyanoborat (28.6 mmol) wird in einem Kolben mit PTFE-Spindel (Young, London) vorgelegt und bei -78°C wird Ammoniak (40 mL) zukondensiert. Anschließend wird 1.32 g Natrium (57.4 mmol) unter Rühren im Argon-Gegenstrom hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, sodass das Ammoniak entweichen kann. Der Rückstand wird vorsichtig bei 0°C mit einem THF-Wasser-Gemisch (200 mL THF, 50 mL Wasser) aufgenommen. Es wird so lange K_2CO_3 (ca. 5 g) zugegeben, bis eine deutliche Phasentrennung erkennbar ist. Die abgetrennte Wasserphase wird mit K_2CO_3 (ca. 50 g) gesättigt und mit THF extrahiert (3 x 50 mL). Die vereinigten THF-Phasen werden mit K_2CO_3 getrocknet und auf ein Restvolumen von 10 mL eingeeengt. Durch Zugabe von CH_2Cl_2 kann fast farbloses Kaliumhydridotricyanoborat gefällt werden.

Ausbeute: 2.38 g (18.5 mmol), 65% bezogen auf das eingesetzte Natriumfluortricyanoborat.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (Lösemittel: Acetonitril- D_3), δ , ppm: 1.77 s.
 ^{11}B -NMR (Lösemittel: Acetonitril- D_3), δ , ppm: -40.2 d, $^1J_{^{11}\text{B},\text{H}} = 98$ Hz.
 Die Spektren stimmen mit den Spektren überein, die in WO 2012/163489 angegeben sind.

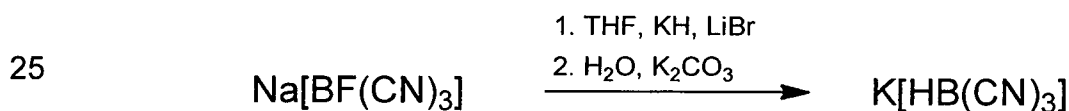
Elementaranalyse:
 gefunden, %: C 27.94, H 0.78, N 32.58;
 berechnet für $\text{C}_3\text{HBN}_3\text{K}$, %: C 27.93, H 0.97, N 32.54.

Beispiel 5: Synthese von Kaliummonohydridotricyanoborat;
 $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$



Naphthalin (265 mg, 2.07 mmol) wird in THF (8 mL) gelöst und ein
 Überschuss Natrium (ca. 1.00 g, 43.5 mmol) zugegeben. Das Gemisch wird
 bei Raumtemperatur 20 min gerührt, wobei sich eine dunkelgrüne Lösung
 5 bildet. In einem anderen Kolben mit PTFE-Spindel (Young, London) wird
 Kaliumfluortricyanoborat (150 mg, 1.02 mmol) in THF (10 mL) gelöst; die
 Natriumnaphthalid-Lösung wird schnell zu dieser Lösung zugetropft. Die
 Reaktionslösung verfärbt sich dabei rasch zu dunkelgelb und es bildet sich
 ein Niederschlag. Es wird weiteres Natrium in die Reaktionslösung
 10 gegeben, bis diese dunkelgrün wird. Die über dem Natrium stehende
 Suspension wird entnommen und vorsichtig mit einer gesättigten K_2CO_3 -
 Lösung (5.6 g in 5 mL H_2O) versetzt. Die entstehende untere wässrige
 Phase wird abgetrennt und mit THF (10 mL) extrahiert. Die vereinigten
 organischen Phasen werden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösemittel
 15 entfernt. Der feste Rückstand wird mit CH_2Cl_2 gewaschen (2 x 10 mL),
 abfiltriert und die farblose feste Substanz im Vakuum getrocknet.
 Die Ausbeute an Kaliumhydridotricyanoborat, $K[BH(CN)_3]$, ist 75 mg (0.582
 mmol, 57%).
 Die 1H and ^{11}B NMR-Spektren entsprechen den in Beispiel 4 angegebenen
 20 Daten.

Beispiel 6: Synthese von Kaliummonohydridotricyanoborat;
 $K[BH(CN)_3]$



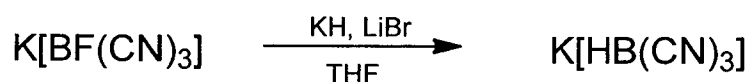
1.0 g $Na[BF(CN)_3]$ (6.8 mmol), 1.0 g Kaliumhydrid, KH (25.0 mmol) und 0.7
 g LiBr (8.08 mmol) werden in THF (15 mL) aufgenommen und die
 Suspension wird 38 Stunden bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird
 30 unter Kühlen mit i-PrOH und H_2O versetzt. Dabei wird eine
 Wasserstoffentwicklung beobachtet. Anschließend werden alle flüchtigen

Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird in Aceton aufgenommen, mit wenig H₂O und K₂CO₃ versetzt und 15 Minuten gerührt. Nach der Zugabe von weiterem K₂CO₃ wird die organische Phase abfiltriert. Das Aceton wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute an K[BH(CN)₃] beträgt 258 mg (2.0 mmol), entsprechend 29% bezüglich des eingesetzten Borates.

Die the ¹H and ¹¹B NMR-Spektren entsprechen denen von Beispiel 4.

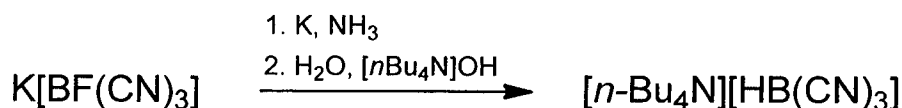
Beispiel 7: Synthese von Kaliummonohydridotricyanoborat; K[BH(CN)₃]



0.20 g K[BF(CN)₃] (1.36 mmol), 0.15 g KH (3.75 mmol) und 0.20 g LiBr (2.30 mmol) werden in THF (5 mL) aufgenommen und 2 Tage bei 80 °C gerührt. Die Suspension wird filtriert und das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird mit Dichlormethan auf eine Glasfritte gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute an K[HB(CN)₃]: 40 mg (0.03 mmol), entsprechend 22% bezüglich des eingesetzten K[BF(CN)₃].

Die the ¹H and ¹¹B NMR-Spektren entsprechen denen von Beispiel 4.

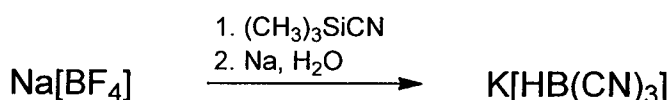
Beispiel 8: Synthese von Tetrabutylammonium-monohydridotricyanoborat; [n-Bu₄N][BH(CN)₃] über intermediäres Kaliummonohydridotricyanoborat



K[BF(CN)₃] (1.5 g, 10.20 mmol) wird bei -78 °C in NH₃ (10 mL) aufgenommen und portionsweise mit Kalium (797 mg, 20.41 mmol) versetzt. Die Suspension wird weitere 20 Minuten bei -78°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das verdampfende

- Ammoniak wird durch ein Überdruckventil abgeleitet. Der erhaltene gelbe Feststoff wird anschließend in Wasser (20 mL) gelöst. Die Lösung wird mit einer wässrigen [*n*-Bu₄N]OH-Lösung versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Das Lösemittel wird abdestilliert und der Rückstand in Aceton
- 5 aufgenommen. Ungelöstes wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingeeengt.
- Die Ausbeute an [*n*-Bu₄][BH(CN)₃] beträgt 1.57 g (4.72 mmol), entsprechend 46% bezüglich des eingesetzten Kaliumtricyanofluorborates.
- 10 ¹H{¹¹B}-NMR (Lösemittel: Aceton-D₆), δ, ppm: 0.98 t (4CH₃, 12H; ³J_{H,H} = 7.2 Hz), 1.45 m (4CH₂, 8H), 1.81 m (4CH₂ + B-H, 9H). 3.44 m (4CH₂, 8H). ¹¹B-NMR (Lösemittel: Aceton-D₆), δ, ppm: -40.0 d, ¹J_{11B,H} = 97 Hz.

- Beispiel 9: Eintopfsynthese von Kaliummonohydridotricyanoborat;**
- 15 **K[BH(CN)₃] aus Natriumtetrafluorborat durch *in-situ*-Erzeugung von Kaliummonofluortricyanoborat**

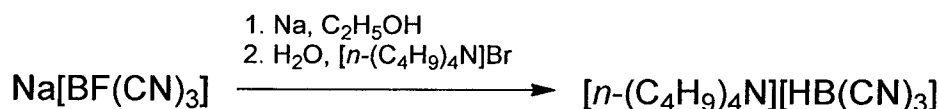


- Na[BF₄] (4.70 g, 42.78 mmol) wird in Acetonitril (6.25 mL) aufgenommen,
- 20 mit Trimethylsilylcyanid, (CH₃)₃SiCN, (30.0 mL, 225.0 mmol) und Trimethylchlorsilan, (CH₃)₃SiCl, (7.5 mL, 59.4 mmol) versetzt und 3 Stunden bei 100°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt (Enddruck ca. 1·10⁻³ mbar). Der erhaltene Rückstand wird 12
- 25 Stunden bei 120°C im Feinvakuum getrocknet und anschließend bei -78° C in flüssigem Ammoniak (40 mL) aufgenommen. Im Ar-Gegenstrom wird frisch geschnittenes, ölfreies Natrium (1.967 g, 85.56 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei -78°C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Verdampfendes
- 30 Ammoniak wird abgeleitet. Der zurückgebliebene Feststoff wird in Tetrahydrofuran (THF; 200 mL) aufgenommen und die Suspension mit H₂O

(15 mL) versetzt. Das Gemisch wird dann mit K_2CO_3 (70 g) 15 Minuten gerührt. Anschliessend wird die THF-Phase dekantiert und mit K_2CO_3 (30 g) getrocknet und filtriert. Das Tetrahydrofuran wird mit einem Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 70°C und einem Druck von etwa 600 mbar bis auf ein Restvolumen von etwa 5-10 mL entfernt. Durch Zugabe von CH_2Cl_2 (50 mL) wird $K[BH(CN)_3]$ als braunes Rohprodukt ausgefällt. Dies wird abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen (2 x 50 mL) und im Feinvakuum getrocknet. Entsprechend der NMR-Daten enthält das Rohprodukt 10% $K[BH_2(CN)_2]$. Die Ausbeute von $K[BH(CN)_3] \cdot 0.36$ THF beträgt 66% (4.35 g, 28.08 mmol). Für die Nachreinigung wird das Rohprodukt in 5 mL Aceton gelöst und mit 50 mL Dichlormethan versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet (Enddruck ist ca. 1×10^{-3} mbar). Die Ausbeute für das gereinigte Produkt (beiger Feststoff) beträgt 2.61 g (47 %).

Die 1H - und ^{11}B -NMR-Spektren entsprechen denen von Beispiel 4.

Beispiel 10: Synthese von Tetrabutylammonium-monohydridotricyanoborat; $[n-Bu_4N][BH(CN)_3]$ über intermediäres Natriummonohydridotricyanoborat in einer Eintopfreaktion in Ethanol



$Na[BF(CN)_3]$ (100 mg, 0.764 mmol) wird in trockenem Ethanol (4 mL) gelöst und bei 0°C mit elementarem Natrium (100 mg, 4.366 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stunden bei 0 °C gerührt. Anschliessend wird weiteres Natrium (100 mg, 4.366 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 45 Minuten bis zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser (10 mL) aufgenommen und mit einer Lösung von Tetrabutylammoniumbromid (350 mg, 1.08 mmol) in Wasser (5 mL) versetzt. Das gebildete Tetrabutylammoniumhydridotricyanoborat wird

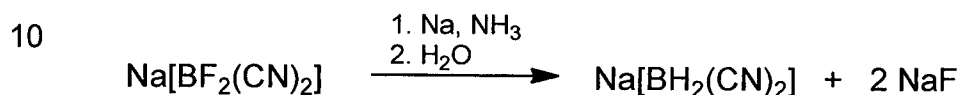
mit CH_2Cl_2 ($5 \cdot 3 \text{ mL}$) extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit MgSO_4 getrocknet. Die Suspension wird filtriert und das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der erhaltene Rückstand im Feinvakuum getrocknet.

5 Ausbeute: 227 mg (0.683 mmol, 89 %)

Die ^1H and ^{11}B NMR-Spektren entsprechen denen von Beispiel 8.

Beispiel 11: Synthese von Natriumdihydridodicyanoborat;

$\text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$



$\text{Na}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ (100 mg, 0.80 mmol) wird bei -78°C in NH_3 (2 mL) gelöst und mit Natrium (74 mg, 3.23 mmol) versetzt. Die dunkelblaue Lösung wird
15 langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das dabei verdampfende Ammoniak durch einen Blasenähler abgeleitet. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und die Lösung wird ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum beweist Umsetzung zu $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ -Salz (ca. 55 mol%) und weiteren unbekannten borhaltigen Spezies (ca. 40 mol%). Die weitere
20 Aufreinigung erfolgt durch Umsetzung zu einem $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ -Salz mit einem organischen Kation, anschließender Extraktion mit einem organische Lösemittel und Waschung mit Wasser sowie anschließender Trocknung.

^{11}B NMR-Spektrum von $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ -Anion:

25 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ohne Lock; Lösemittel: Wasser), δ , ppm: -42.2 (s).

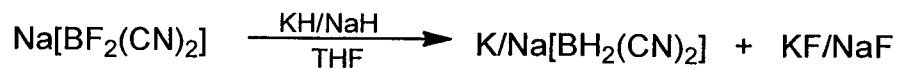
^{11}B -NMR (ohne Lock; Lösemittel: Wasser), δ , ppm: -42.2 t, $^1J_{^{11}\text{B},\text{H}} = 94.6 \text{ Hz}$.

Die NMR-Daten sind in Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Werten von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (WO 2012/163488A1).

30

Beispiel 12: Synthese von Kalium/Natrium-Dihydridodicyanoborat;

$\text{K/Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$



5 $\text{Na}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ (20 mg) wird zusammen mit KH und NaH (zusammen ca. 30 Äquivalente) in THF in einem NMR-Röhrchen mit einem Glasventil mit einer Teflon-Spindel aufgenommen und auf 70 °C erwärmt. Nach 3 Tagen wird NMR-spektroskopisch ein vollständiger Umsatz zum Dihydrido-

10 ^{11}B NMR-Spektrum von $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ -Anion:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ohne Lock; Lösemittel: THF), δ , ppm: -42.6 (s).

^{11}B -NMR (ohne Lock; Lösemittel: THF), δ , ppm: -42.6 t, $^1J_{^{11}\text{B},\text{H}} = 95$ Hz.

Die NMR-Daten sind in Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Werten von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (WO 2012/163488A1).

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I

5



wobei

Me ein Alkalimetall bedeutet und

n 1 oder 2 bedeutet,

durch Umsetzung einer Verbindung der Formel II

10



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

n 1 oder 2 bedeutet, wobei n in Formel I und Formel II gleich ist, mit entweder

15

a) einem Alkalimetall oder Erdalkalimetall Me^2 , wobei ein Alkalimetall Me^2 gleich oder verschieden von Me oder Me^1 sein kann;

oder einer Metalllegierung Me^2/Me oder Me^2/Me^1 , wobei für den Fall, dass Me^2 ein Alkalimetall ist, dieses Alkalimetall Me^2

verschieden zu Me oder Me^1 ist; in einer Inertgasatmosphäre und

20

in Gegenwart eines Mediums, das entweder in der Lage ist,

solvatisierte Elektronen zu erzeugen und/oder zu stabilisieren oder

in der Lage ist, ein Anion-Radikal zu bilden, gegebenenfalls unter

Zugabe einer Protonenquelle, und

einem Metallkationenaustausch, für den Fall, dass weder Me^2 noch

25

Me^1 Me entspricht,

oder

b) einem Alkalimetallhydrid der Formel III



in einer Inertgasatmosphäre,

30

wobei Me^3 gleich oder verschieden zu Me oder Me^1 sein kann, ohne oder in Gegenwart eines elektrophilen Reagenzes, das affin

gegenüber F^- ist und anschließendem Metallkationenaustausch, für den Fall, dass weder Me^3 noch Me^1 Me entspricht.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Umsetzung nach Variante a) oder Variante b) ein Aufreinigungsschritt folgt.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkationenaustausch während des Aufreinigungsschrittes stattfindet.
- 15 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkationenaustausch durch Umsetzung mit der Verbindung $(Me)_2CO_3$ und/oder der Verbindung $MeHCO_3$ erfolgt, wobei Me dem Alkalimetall Me der Verbindung der Formel I entspricht.
- 20 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Verbindung der Formel II sowohl in Variante a) als auch in Variante b) in Gegenwart eines organischen Lösemittels stattfindet.
- 25 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel II *in situ* hergestellt wird.
- 30 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Medium zur Erzeugung und/oder Stabilisierung solvatisierter Elektronen ausgewählt wird aus flüssigem Ammoniak, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Aminen, α,ω -Diaminoalkanen, Alkoholen oder Diolen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet dass das Medium zur Erzeugung und/oder Stabilisierung solvatisierter Elektronen flüssiger Ammoniak ist.
- 5 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Medium, welches in der Lage ist Anion-Radikale zu bilden, ausgewählt wird aus kondensierten Aromaten.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Aromat Naphthalin ist.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Protonenquelle Wasser ist.
- 15 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das (F⁻)-affine elektrophile Reagenz ein Lithium- oder Magnesiumsalz ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Lithiumbromid verwendet wird.
- 20 14. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IV
- $$[\text{Kt}]^{z+} z[\text{BH}_n(\text{CN})_{4-n}]^- \quad \text{IV},$$
- wobei
- [Kt]^{z+} ein anorganisches oder organisches Kation ist,
- 25 z der Ladung des Kations entspricht und
- n 1 oder 2 bedeutet,
- durch Anionenaustausch, wobei ein Salz enthaltend das Kation [Kt]^{z+} mit einer Verbindung der Formel I



hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, umgesetzt wird, wobei Me ein Alkalimetall bedeutet und n die gleiche Bedeutung wie in der Verbindung der Formel IV hat.

5

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/001552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07F5/02
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/163489 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; IGNATYEV NIKOLAI MYKOLA [DE]; SCHULTE MICHAEL) 6 December 2012 (2012-12-06) pages 52,57; examples 1,7 -----	1-14
Y	WO 2004/072089 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; WELZ-BIERMANN URS [DE]; IGNATYEV NIKOLAI [DE];) 26 August 2004 (2004-08-26) pages 19,21; claims 8,13; examples 11,15 -----	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 2014

Date of mailing of the international search report

03/09/2014

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Bourghida, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/001552

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012163489	A1	06-12-2012	
		AU 2012265219 A1	16-01-2014
		CN 103582647 A	12-02-2014
		EP 2714698 A1	09-04-2014
		KR 20140034256 A	19-03-2014
		SG 195086 A1	30-12-2013
		TW 201311708 A	16-03-2013
		US 2014107341 A1	17-04-2014
		WO 2012163489 A1	06-12-2012

WO 2004072089	A1	26-08-2004	
		AT 340799 T	15-10-2006
		AT 368044 T	15-08-2007
		AT 368045 T	15-08-2007
		CA 2515856 A1	26-08-2004
		CA 2771069 A1	26-08-2004
		CN 1751053 A	22-03-2006
		CN 101108759 A	23-01-2008
		CN 101108861 A	23-01-2008
		DE 10306617 A1	26-08-2004
		EP 1592696 A1	09-11-2005
		EP 1726593 A1	29-11-2006
		EP 1726594 A1	29-11-2006
		ES 2271837 T3	16-04-2007
		JP 4718438 B2	06-07-2011
		JP 2006517546 A	27-07-2006
		KR 20050100685 A	19-10-2005
		KR 20100130645 A	13-12-2010
		KR 20110110873 A	07-10-2011
		KR 20120081640 A	19-07-2012
		RU 2337912 C2	10-11-2008
		US 2006222584 A1	05-10-2006
		WO 2004072089 A1	26-08-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07F5/02
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2012/163489 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; IGNATYEV NIKOLAI MYKOLA [DE]; SCHULTE MICHAEL) 6. Dezember 2012 (2012-12-06) Seiten 52,57; Beispiele 1,7 -----	1-14
Y	WO 2004/072089 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; WELZ-BIERMANN URS [DE]; IGNATYEV NIKOLAI [DE];) 26. August 2004 (2004-08-26) Seiten 19,21; Ansprüche 8,13; Beispiele 11,15 -----	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf
erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet
werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren
Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. August 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/09/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourghida, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/001552

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

WO 2004072089	A1	26-08-2004	AT	340799	T		15-10-2006	
			AT	368044	T		15-08-2007	
			AT	368045	T		15-08-2007	
			CA	2515856	A1		26-08-2004	
			CA	2771069	A1		26-08-2004	
			CN	1751053	A		22-03-2006	
			CN	101108759	A		23-01-2008	
			CN	101108861	A		23-01-2008	
			DE	10306617	A1		26-08-2004	
			EP	1592696	A1		09-11-2005	
			EP	1726593	A1		29-11-2006	
			EP	1726594	A1		29-11-2006	
			ES	2271837	T3		16-04-2007	
			JP	4718438	B2		06-07-2011	
			JP	2006517546	A		27-07-2006	
			KR	20050100685	A		19-10-2005	
			KR	20100130645	A		13-12-2010	
			KR	20110110873	A		07-10-2011	
			KR	20120081640	A		19-07-2012	
			RU	2337912	C2		10-11-2008	
			US	2006222584	A1		05-10-2006	
			WO	2004072089	A1		26-08-2004	
