

(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
6. Juli 2017 (06.07.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/112972 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 9/54 (2006.01) C07D 295/037 (2006.01)
C07D 233/58 (2006.01) C07D 213/127 (2006.01)
C07C 311/09 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2016/060136

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Dezember 2016 (27.12.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A825/2015 30. Dezember 2015 (30.12.2015) AT

(71) Anmelder: TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
[AT/AT]; Karlsplatz 13, 1040 Wien (AT).

(72) Erfinder: BICA, Katharina; Ybbsstraße 8/43, 1020 Wien
(AT). SCHÖN, Michael; Penzinger Straße 64/2/7, 1140
Wien (AT). GÄRTNER, Peter; Flurstraße 36, 2325
Himberg (AT). MIHOVILOVIC, Marko; Dechant-
Zeiner-Gasse 12, 2380 Perchtoldsdorf (AT).

(74) Anwalt: ELLMEYER, Wolfgang; Häupl & Ellmeyer KG,
Mariahilfer Straße 50, 1070 Wien (AT).

(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, DJ, 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, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

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

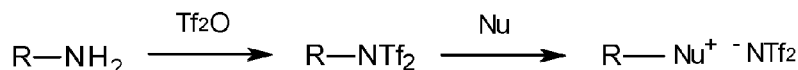
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING IONIC LIQUIDS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN

(I)



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing ionic liquids based on bistriflimid anion. In a first stage, a primary aliphatic amine R-NH₂ is reacted with triflic anhydride Tf₂O so as to form corresponding N-alkylated triflic imid R-NTf₂ which is further reacted with a nucleophile Nu in a second stage so as to form an ionic liquid consisting of the corresponding alkylated nucleophile R-Nu⁺ as a cation and the bistriflimid anion Tf₂N⁻. The invention is characterized in that a) in the first stage, an alkylamine which is dissolved in an organic solvent and which has at least three carbon atoms is used; b) in the second stage, a nitrogen heterocycle or a phosphorus compound is used as the nucleophile; and c) both stages are carried out in a continuous flow.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten auf Basis des Bistriflimid-Anions, wobei in einer ersten Stufe ein primäres aliphatisches Amin R-NH₂ mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid Tf₂O zum entsprechenden N-alkylierten Trifluormethansulfonsäureimid R-NTf₂ umgesetzt wird, das in einer zweiten Stufe mit einem Nukleophil Nu zu einer ionischen Flüssigkeit, bestehend aus dem entsprechenden alkylierten Nukleophil R-Nu⁺ als Kation und dem Bistriflimid-Anion Tf₂N⁻ weiter umgesetzt wird: (I) dadurch gekennzeichnet, dass a) in der ersten Stufe ein in einem organischen Lösungsmittel gelöstes Alkylamin mit zumindest 3 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird; b) in der zweiten Stufe ein Stickstoff-Heterozyklus oder eine Phosphorverbindung als Nukleophil eingesetzt wird; und c) beide Stufen in einem kontinuierlichen Fluss durchgeführt werden.



WO 2017/112972 A1

Verfahren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten auf Basis des Bistriflimid-Anions.

5

STAND DER TECHNIK

Ionische Flüssigkeiten sind als Salze definiert, die bei Temperaturen unter 100 °C flüssig sind. Dies rührt daher, dass durch Ladungsdelokalisierung und sterische Effekte die Ausbildung eines stabilen Kristallgitters behindert wird, so dass bereits die Zufuhr von geringer thermischer Energie ausreicht, um die Gitterenergie zu überwinden und das Kristallgitter aufzubrechen. Aufgrund ihrer verschwindend geringen Flüchtigkeit, des hohen Lösevermögens für verschiedene organische und auch anorganische Verbindungen, der Leitfähigkeit und auch der Nichtentflammbarkeit haben ionische Flüssigkeiten in den letzten Jahren eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen gefunden.

15

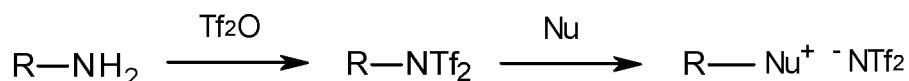
Gängige ionische Flüssigkeiten basieren unter anderem auf alkylierten Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium-, Piperidinium-, Guanidinium-, Morpholinium-, Ammonium- und Phosphonium-Kationen, während als Anionen überwiegend Tetrafluoroborate, Trifluoracetate, Hexafluorophosphate, Phosphinate, p-Toluolsulfonate (Tosylate), Trifluormethylsulfonate (Triflate) sowie Amide und Imide davon eingesetzt werden. Die vorliegende Erfindung befasst sich konkret mit der Herstellung von Bis(trifluormethansulfonyl)imiden (Bistriflimididen, NTf_2^-) von positiv geladenen Stickstoff-Heterozyklen und Phosphorverbindungen.

20

Zur Herstellung solcher Verbindungen sind zahlreiche Syntheseverfahren bekannt. In den meisten Fällen werden ionische Flüssigkeiten basierend auf Bistriflimiden in einem Zweistufenprozess durch Herstellung eines quaternären Ammonium- oder Phosphoniumsalzes, das in der Folge durch eine Ionentauschreaktion mit Lithiumbistriflimid (LiNTf_2) umgesetzt wird, hergestellt. Die so erhaltenen ionischen Flüssigkeiten müssen mittels zahlreicher Extraktionsschritte gereinigt werden und sind häufig mit Spuren von Halogeniden und Metallen verunreinigt.

30

Alternativ dazu kann zunächst als Vorstufe ein N-Alkyltriflimid durch Umsetzung eines Amins mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid $\text{ Tf}_2\text{O}$ zum entsprechenden N-alkylierten Trifluormethansulfonsäureimid R-NTf_2 hergestellt werden, das in der Folge mit einem Nukleophil Nu zum entsprechenden alkylierten Nukleophil R-Nu^+ als Kation und dem Bistriflimid-Anion NTf_2^- , hierin auch als Bistriflimid bezeichnet, weiter umgesetzt werden kann. Nachstehendes Schema illustriert eine solche zweistufige Synthese:



Die Herstellung der Vorstufe, also des entsprechenden N-Alkyltriflimids wird beispielsweise in den nachstehenden Literaturstellen offenbart.

10 N-Methylbistriflimid:

Kübler et al., Dalton Trans. 2014, 43, 3750-3766.

Zhang et al., Chem. Commun. 2003, 2334-2335.

N-Benzylbistriflimid:

Arvai et al., Tetrahedron 2009, 65, 5361-5368.

15 N-Butylbistriflimid:

WO 2007/091817

Diese literaturbekannten Reaktionen zum entsprechenden N-Alkyltriflimid erfordern Reaktionszeiten von zumindest 1 h bei Raumtemperatur bis hin zu 12 h unter Rückfluss. Allerdings wird die Reaktion des entsprechenden Amins R-NH_2 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid $\text{ Tf}_2\text{O}$ lediglich von Arvai et al. (s.o.) für Benzylamin und in WO 2007/091817 für Butylamin offenbart, während Kübler et al. (s.o.) Methyljodid mit dem Silbersalz des Bistriflimids und Zhang et al. (s.o.) unsubstituiertes Bistriflimid mit Trimethylorthoacetat zur Reaktion bringen, um Photolyse des Silbersalzes zu vermeiden.

Die beiden letzteren Literaturstellen offenbaren allerdings auch die zweite Stufe, d.h. die Umsetzung des Triflimids mit dem Nukleophil Nu, nämlich Kübler et al. die Umsetzung des N-Methylbistriflimids zu ionischen Flüssigkeiten auf Ferrocenyl-Basis, während Zhang et al. die Herstellung ionischer Flüssigkeiten offenbaren, indem das

N-Methylbistriflimid mit N-Methylimidazol oder Pyridin zum entsprechenden (zweifach) methylierten Heterozyklus als Kation – mit dem Bistriflimid-Anion als Gegenion – umgesetzt wird, was, wie eingangs erwähnt, eine sehr gängige Reaktion für die zweite Stufe darstellt.

5

Weniger literaturbekannt ist hingegen die Herstellung ionischer Flüssigkeiten im kontinuierlichen Fluss ("continuous flow") in einem Rohr- oder Kapillarreaktor anstelle der üblichen Batchverfahren im Rührreaktor. Hierzu wird lediglich

- von Wilms et al., Org. Proc. Res. Dev. 2009, 13, 961-964, die Umsetzung von gegebenenfalls substituierten Phenylalkylbromiden mit N-Methylimidazol,
 - von Waterkamp et al., Green Chem. 2007, 9, 1084-1090, die Reaktion von Butylbromid mit ebenfalls N-Methylimidazol,
 - von Löwe et al., Chem. Eng. J., 2009, 155, 548-550, die Umsetzung von Methyltriflat mit 1,3-Dimethylimidazol und
 - von Renken et al., Chem. Eng. Proc. 2007, 46, 840-845, die Umsetzung von Diethylsulfat mit wiederum N-Methylimidazol
- offenbart.

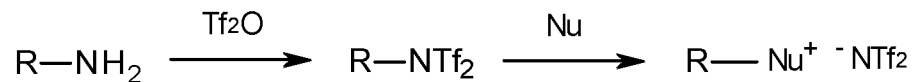
Obwohl dadurch sehr kurze Reaktionszeiten im Bereich von wenigen Minuten erzielbar sind, ist der Einsatz von Kapillarreaktoren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Bistriflimiden ebenso wenig bekannt wie deren Verwendung zur Herstellung der N-alkylierten Bistriflimide als Vorstufen.

Ziel der Forschungsarbeiten der Erfinder war vor diesem Hintergrund die Entwicklung eines neuen, zeitsparenden und somit wirtschaftlicheren Verfahrens zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Bistriflimiden.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten auf Basis des Bistriflimid-Anions, wobei in einer ersten Stufe ein primäres aliphatisches Amin $R-NH_2$ mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid Tf_2O zum entsprechenden N-alkylierten Trifluormethansulfonsäureimid

R-NTf₂ umgesetzt wird, das in einer zweiten Stufe mit einem Nukleophil Nu zu einer ionischen Flüssigkeit, bestehend aus dem entsprechenden alkylierten Nukleophil R-Nu⁺ als Kation und dem Bistriflimid-Anion Tf₂N⁻ weiter umgesetzt wird:



- 5 wobei das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass
- a) in der ersten Stufe ein in einem organischen Lösungsmittel gelöstes Alkylamin mit zumindest 3 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird;
 - b) in der zweiten Stufe ein Stickstoff-Heterozyklus oder eine Phosphorverbindung als Nukleophil eingesetzt wird; und
- 10 c) beide Stufen im kontinuierlichen Fluss in einem Rohr- bzw. Kapillarreaktor durchgeführt werden.

Die Erfinder haben im Zuge ihrer Forschungen nämlich nicht nur herausgefunden, dass beide Stufen der obigen Reaktion ebenfalls in einem Kapillarreaktor durchführbar

15 sind, sondern völlig überraschenderweise auch, dass bei entsprechender Wahl der Betriebsparameter der ersten Stufe im kontinuierlichen Fluss sogar bei Reaktionszeiten von nur wenigen Sekunden, d.h. unter 1 min, vorzugsweise im Bereich von etwa 30 s oder darunter, sowie bei Temperaturen rund um Raumtemperatur, z.B. bei 20 °C bis 40 °C, vollständiger Umsatz der Amine zu den N-alkylierten Bistriflimiden erzielbar

20 ist, was in der Folge zu ausgezeichneten Ausbeuten der gewünschten ionischen Flüssigkeiten führt. Ohne sich auf eine Theorie einschränken zu wollen, nehmen die Erfinder an, dass der Grund dafür in dem guten Verhältnis zwischen Volumen und Oberfläche der Reaktionsgemische in Rohr- und insbesondere Kapillarreaktoren liegt, was sich bei exothermen Reaktionen wie der Imidierung zwischen Alkylaminen und Tri-

25 fluormethansulfonsäureanhydrid besonders stark auswirkt. In Kombination mit den Reaktionszeiten der zweiten Stufe, die bei der erfindungsgemäßen Verwendung von Bistriflimiden ebenfalls im Bereich von nur wenigen Minuten liegen, vorzugsweise unter 30 min, noch bevorzugter etwa 15 min oder darunter, ergeben sich so Gesamtreaktionszeiten für beide Stufen von nur wenigen Minuten. Dies stellt gegenüber den nach

dem Stand der Technik allein für die erste Stufe erforderlichen ein- oder sogar mehrstündigen Reaktionszeiten eine erhebliche Zeitersparnis dar, was den Durchsatz bei der Durchführung der Gesamtreaktion gegenüber derzeitigen Herstellungsverfahren enorm erhöht.

5

Darüber hinaus sind die gemäß vorliegender Erfindung hergestellten ionischen Flüssigkeiten weder mit Halogeniden noch mit Metallen verunreinigt.

10

Da aufgrund des erhöhten apparativen Aufwands bei Verwendung von Methylamin oder Ethylamin, die beide bei Raumtemperatur gasförmig sind, die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens stark eingeschränkt wäre, werden diese von der vorliegenden Erfindung nicht als Alkylamine $R-NH_2$ in Betracht gezogen, obwohl deren Reaktionen prinzipiell natürlich auch in analoger Weise durchführbar wären. Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt nämlich darin, dass Alkyl-

15 bistriflimide mit unterschiedlichen Kettenlängen variiert werden können, um dann mit dem gleichen Nucleophil, z.B. N-Methylimidazol oder einem Phosphin, zu ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Kettenlänge umgesetzt zu werden.

20

Gemäß vorliegender Erfindung können die beiden Stufen entweder ohne Zwischenschritt unmittelbar aufeinander folgend durchgeführt werden, oder es kann nach Durchführung der ersten Stufe das Lösungsmittel abgedampft, gegebenenfalls das Zwischenprodukt, d.h. das N-alkylierte Bistriflimid, gereinigt und die zweite Stufe ohne Lösungsmittel in Substanz durchgeführt werden. Erstere Variante der durchwegs kontinuierlichen Verfahrensführung hat die Vorteile des geringeren apparativen Aufwands und der kürzeren Gesamtreaktionszeit, allerdings kam es bei entsprechenden Versu-

25 chen in Gegenwart des Lösungsmittels der ersten Stufe, wofür gemäß vorliegender Erfindung vorzugsweise Dichlormethan (DCM) eingesetzt wird, in der zweiten Stufe zu einer Phasentrennung des Reaktionsgemischs, was zu einer deutlichen Verringerung des Umsatzes der zweiten Stufe führte. Daher wird gemäß vorliegender Erfindung –

30 insbesondere bei Verwendung von DCM – eine Entfernung des Lösungsmittels zwischen den beiden Stufen bevorzugt.

- In den hierin offenbarten illustrativen Beispielen im Labormaßstab erfolgte zudem eine Reinigung der hergestellten Bistriflimid-Zwischenstufen mittels Destillation (Vigreux-kolonnen oder Kugelrohr), um die Effizienz der zweiten Verfahrensstufe ohne die Gegenwart potenziell störender Ausgangs- oder Nebenprodukte darzulegen. Bei der kommerziellen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach Optimierung sämtlicher Verfahrensparameter kann eine solche Zwischenreinigung wohl entfallen, wodurch die Ausbeuten an den N-Alkyltriflimiden aus der ersten Stufe deutlich höher (d.h. anzunehmenderweise im Bereich von 90 % oder darüber) ausfallen dürften.
- Das primäre aliphatische Amin ist abgesehen von der Mindestanzahl von 3 Kohlenstoffatomen, um den erhöhten apparativen Aufwand bei Verwendung von Methylamin und Ethylamin zu vermeiden, nicht speziell eingeschränkt, so dass als Alkylreste jegliche Amine ab Propylamin, die unverzweigt, verzweigt oder zyklisch und mitunter auch substituiert sein können, sofern die Imidierungsreaktion der ersten Stufe und die Alkylierungsreaktion des Nukleophils in der zweiten Stufe nicht gestört werden, einsetzbar sind, so z.B. auch mit Phenyl oder anderen Aromaten substituierte Alkylreste. Aufgrund von Überlegungen in Bezug auf Löslichkeit, Molekulargewicht und eben Reaktivität mit den Reaktionspartnern beider Stufen wird jedoch als primäres aliphatisches Amin vorzugsweise ein C₃-C₂₀-Alkylamin, noch bevorzugter ein C₄-C₁₄-Alkylamin, das in besonders bevorzugten Ausführungsformen unsubstituiert ist, insbesondere Butyl-, Hexyl- oder Tetradecylamin, eingesetzt.
- Als Nukleophil wird gemäß vorliegender Erfindung vorzugsweise ein gegebenenfalls substituiertes Pyrrolidin, Pyridin oder Imidazol oder ein Phosphin, noch bevorzugter ein N-Alkylimidazol, insbesondere N-Methylimidazol, ein N-Alkylpyrrolidin, ein alkyliertes Pyridin oder ein Trialkylphosphin eingesetzt, da mit diesen Nukleophilen bereits sehr gute Ergebnisse erzielt wurden. Für den oder die Alkylreste und sonstigen Substituenten des Nukleophils gelten vorzugsweise dieselben Optionen wie für das primäre aliphatische Amin, wobei allerdings in diesen Fällen Methyl und Ethyl ausdrücklich miteingeschlossen sind.

Die erste Stufe wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 40 °C durchgeführt, da bereits bei diesen niedrigen Temperaturen gute Ausbeuten nach sehr kurzen Reaktionszeiten erzielbar sind und somit der Energieaufwand niedrig gehalten werden kann. Aus demselben Grund wird die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 120 °C durchgeführt.

BEISPIELE

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von nichteinschränkenden Beispielen näher beschrieben.

Allgemeines Verfahren

Beide Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens wurden jeweils in einem Mikroreaktor "Syrris Africa" in Form eines Glaschips mit einem PTFE-Kapillarreaktor mit 1 ml Reaktionsvolumen durchgeführt, der mit 3 Zufuhrkanälen für die Zuleitung von Reaktanten mittels Mikropumpe ausgestattet war.

Erste Stufe - Imidierung

Sämtliche Imidierungsreaktionen wurden in wasserfreiem Dichlormethan (DCM) als Lösungsmittel durchgeführt, in dem die beiden Reaktanten, d.h. das Alkylamin und Trifluormethansulfonsäureanhydrid, gelöst waren. Das Alkylamin wurde jeweils als 1 M Lösung und Trifluormethansulfonsäureanhydrid als 2,2 M Lösung zugeführt, während über den dritten Kanal reines Lösungsmittel zum Spülen des Mikroreaktors zwischen den Reaktionen der einzelnen Beispiele zugeführt wurde. Beide Feed-Lösungen der ersten Stufe wurden mit einer Rate von 1 ml/min (bei 100 psi Druck) durch den Reaktor gepumpt, was eine mittlere Reaktionszeit von 30 s ergab.

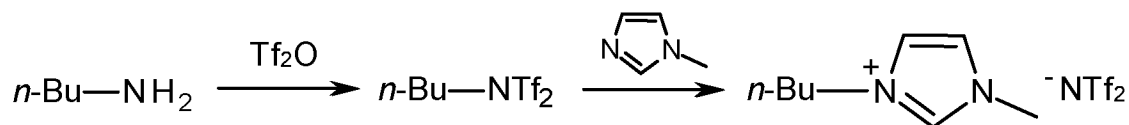
Die aus dem Reaktor austretenden Lösungen wurden mittels Infrarotspektrometer ("Mettler Toledo ReactIR 15") untersucht, um die Umsätze zum gewünschten Produkt zu verfolgen, und nach Passage des Spektrometers aufgefangen und gesammelt.

Nach vollständiger Reaktion wurde die gesammelte organische Phase je 2x mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, 2x mit verdünnter Salzsäure und 2x mit reinem Wasser extrahiert, anschließend über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgedampft, um das gewünschte N-alkylierte Bistriflimid zu ergeben, das mittels Destillation (über eine lange Vigreuxkolonne oder mittels Kugelrohr) weiter gereinigt wurde, wobei jeweils eine farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

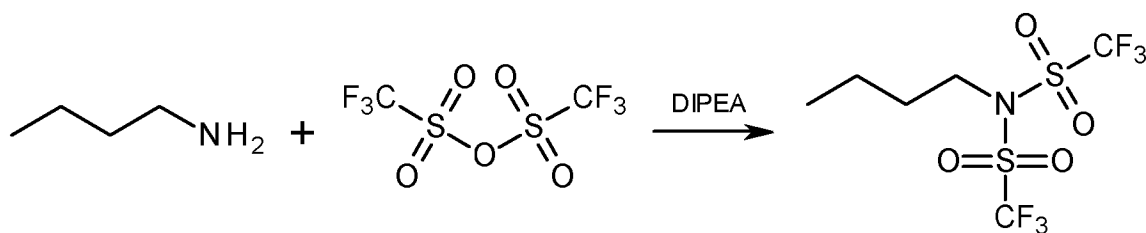
Zweite Stufe - Alkylierung

Die Zufuhr der Reaktanten, d.h. von N-alkyliertem Bistriflimid und Nukleophil, zum Mikroreaktor "Syrris Africa" erfolgte mittels zweier programmierbarer Spritzenpumpen mit der jeweiligen Pumprate in Substanz ohne Lösungsmittel über zwei der drei Kanäle des Chips (der dritte Kanal wurde dicht verschlossen), nachdem der Reaktor zunächst auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt worden war.

Nach Passage des Totvolumens (1 ml DCM zur Spülung des Mikroreaktors) wurde das Produkt in einem Glasfläschchen aufgefangen. Nach vollständiger Reaktion wurden nichtumgesetzte Edukte im Hochvakuum bei 80 °C abdestilliert, wobei das jeweilige Produkt als farblose Flüssigkeit zurückblieb.

Beispiel 1**Herstellung von 3-Butyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bis(trifluormethylsulfonyl)-imidid**

5

Beispiel 1a – Herstellung von N-Butyl-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (1)Bu-NH₂Tf₂O

(1)

10

n-Butylamin (11,0 g, 150 mmol, 1,0 Äqu.) und Diisopropylethylamin (DIPEA; 42,7 g, 330 mmol, 2,2 Äqu.) einerseits und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O; 93,1 g, 330 mmol, 2,2 Äqu.) andererseits wurden jeweils in wasserfreiem DCM gelöst. Das Volumen beider Reagenslösungen wurde jeweils auf 150 ml eingestellt, und sie wurden über getrennte Pumpen in den Mikroreaktor eingeleitet, wo die Reaktion bei einer Temperatur von 20 °C für eine mittlere Reaktionszeit von 30 s durchgeführt wurde.

15

20

Eine spätere Optimierung der Reaktionsbedingungen ergab ein optimales Verhältnis zwischen Amin und TF₂O von 1,00:2,05 Äquivalenten, was Flussraten von 1035 µl/min für die Aminlösung und 965 µl/min der Anhydridlösung entspricht. Detektion mittels IR-Spektrometer zeigte dabei vollständigen Umsatz des Amins zum Bistriflimid (1) an.

Aufarbeitung und destillative Reinigung, wie oben in der allgemeinen Verfahrensbeschreibung erläutert, im vorliegenden Fall mittels einer langen Vigreuxkolonne, ergab

eine Ausbeute an der Titelverbindung (1) von 35,7 g (106 mmol, 71 % d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit.

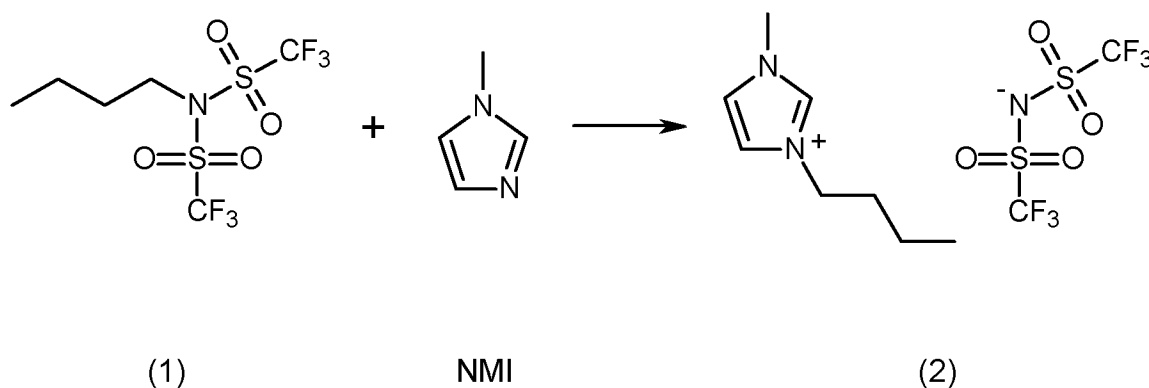
MG für $C_6H_9F_6NO_4S_2$: 337,26 g/mol

Kp.: 72-74 °C (13 mbar)

5 1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz), δ : 0,96 (t, $J=7,2$ Hz, 3H), 1,36 (sext, $J=7,3$ Hz, 2H), 1,80 (quint, $J=7,8$ Hz, 2H), 3,93 (t, $J=8,1$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50 MHz), δ : 13,3 (q), 19,6 (t), 31,8 (t), 54,2 (t), 119,2 (q, $J=324$ Hz).

10 Beispiel 1b – Herstellung von 3-Butyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bis(trifluormethylsulfonyl)imidid (2)



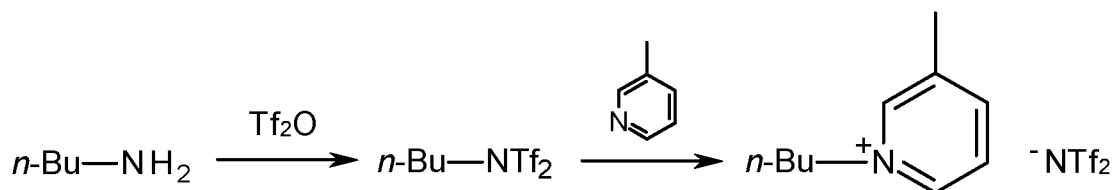
15 N-Methylimidazol (NMI; 522 mg, 6,36 mmol, $p=1,030$, Flussrate 17,48 μ l/min, 1,0 Äqu.) wurde mit Bistriflimid (1) aus Beispiel 1a (2,14 g, 6,36 mmol, $p=1,500$, Flussrate 49,22 μ l/min, 1,0 Äqu.) bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C binnen einer Reaktionszeit von 15 min umgesetzt. Entfernung nichtumgesetzter Edukte im Hochvakuum ergab das reine Produkt (2) in sehr guter Ausbeute (2,40 g, 5,72 mmol, 90 % d. Th.) als

20 farblose Flüssigkeit.

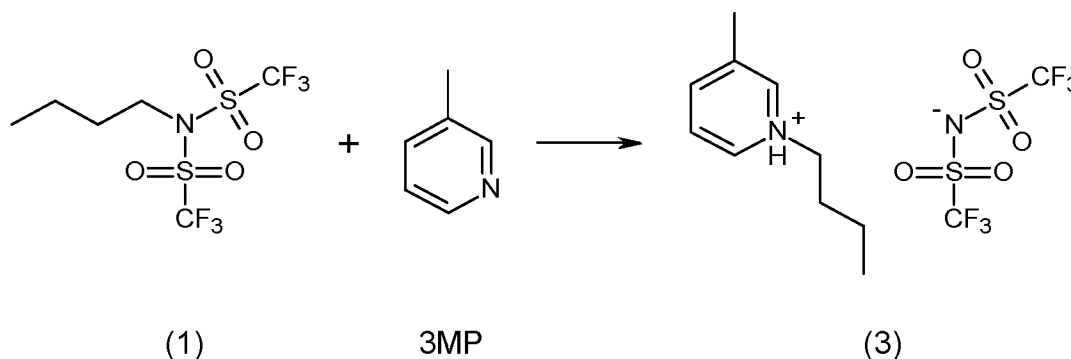
MG für $C_{10}H_{15}F_6N_3O_4S_2$: 419,36 g/mol

1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz), δ : 0,82 (t, $J=7,3$ Hz, 3H), 1,23 (sext, $J=7,5$ Hz, 2H), 1,73 (quint, $J=7,5$ Hz, 2H), 3,80 (s, 3H), 4,04 (t, $J=7,4$ Hz, 2H), 7,21-7,30 (m, 2H), 8,49 (s, 1H).

25 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50 MHz), δ : 12,8 (q), 19,0 (t), 31,6 (t), 35,8 (q), 49,5 (t), 119,6 (q, $J=321$ Hz), 122,3 (d), 123,5 (d), 135,4 (d).

Beispiel 2**Herstellung von 1-Butyl-3-methylpyridin-1-ium-bis(trifluormethylsulfonyl)imidid**Beispiel 2a – Herstellung von N-Butyl-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (1)

5 Es wurde das Produkt aus Beispiel 1a eingesetzt.

Beispiel 2b – Herstellung von 1-Butyl-3-methylpyridin-1-ium-bis(trifluormethylsulfonyl)-imidid (3)

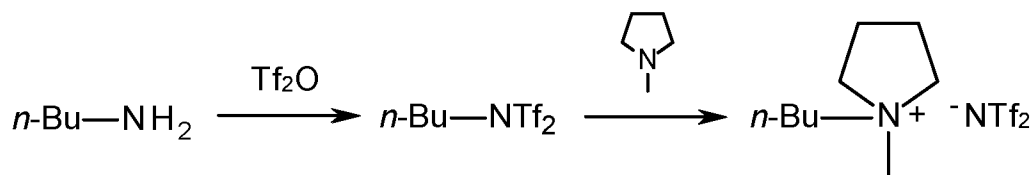
10

3-Picolin (3-Methylpyridin, 3MP; 578 mg, 6,21 mmol, $\rho=0,957$, Flussrate 20,14 $\mu\text{l}/\text{min}$, 1,0 Äqu.) wurde mit Bistriflimid (1) aus Beispiel 1a (2,09 g, 6,21 mmol, $\rho=1,500$, Flussrate 46,56 $\mu\text{l}/\text{min}$, 1,0 Äqu.) bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C binnen einer Reaktionszeit von 15 min umgesetzt. Entfernung nichtumgesetzter Edukte im Hochvakuum ergab das reine Produkt (3) in sehr guter Ausbeute (2,36 g, 5,48 mmol, 88 % d. Th.) als farblose Flüssigkeit.

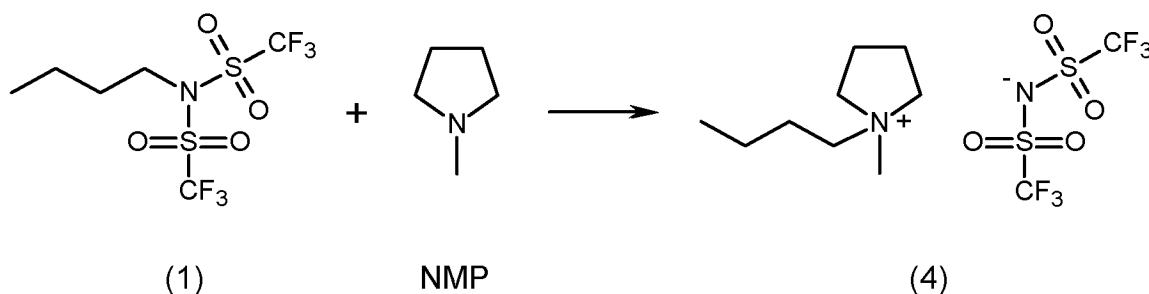
MG für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$: 430,39 g/mol

^1H -NMR (MeOD, 200 MHz), δ : 0,85 (t, $J=7,3\text{Hz}$, 3H), 1,29 (sext, $J=7,5\text{Hz}$, 2H), 1,87 (quint, $J=7,6\text{Hz}$, 2H), 2,48 (s, 3H), 4,44 (t, $J=7,6\text{Hz}$, 2H), 7,74-7,86 (m, 1H), 8,22 (d, $J=8,0\text{Hz}$, 1H), 8,52 (br, 2H).

^{13}C -NMR (MeOD, 50 MHz), δ : 12,8 (q), 17,9 (q), 18,9 (t), 33,1 (t), 61,7 (t), 119,6 (q, $J=321\text{Hz}$), 127,6 (Py-5), 140,1 (Py*), 141,3 (Py*), 143,5 (Py*), 146,0 (Py*).

Beispiel 3**Herstellung von 1-Butyl-3-methylpyridin-1-ium-bis(trifluormethylsulfonyl)imidid**Beispiel 3a – Herstellung von N-Butyl-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (1)

5 Es wurde das Produkt aus Beispiel 1a eingesetzt.

Beispiel 3b – Herstellung von 1-Butyl-1-methylpyrrolidin-1-ium-bis(trifluormethylsulfonyl)imidid (4)

10

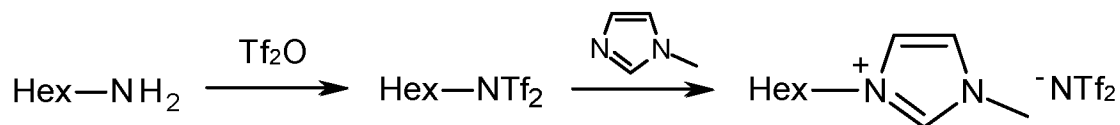
N-Methylpyrrolidin (NMP; 514 mg, 6,04 mmol, $\rho=0,800$, Flussrate 10,71 $\mu\text{l/min}$, 1,0 Äqu.) wurde mit Bistriflimid (1) aus Beispiel 1a (2,04 g, 6,04 mmol, $\rho=1,500$, Flussrate 22,62 $\mu\text{l/min}$, 1,0 Äqu.) bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C binnen einer Reaktionszeit von 30 min umgesetzt. Entfernung nichtumgesetzter Edukte im Hochvakuum ergab das reine Produkt (4) in sehr guter Ausbeute (2,18 g, 5,16 mmol, 85 % d. Th.) als farblose Flüssigkeit.

MG für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$: 422,41 g/mol

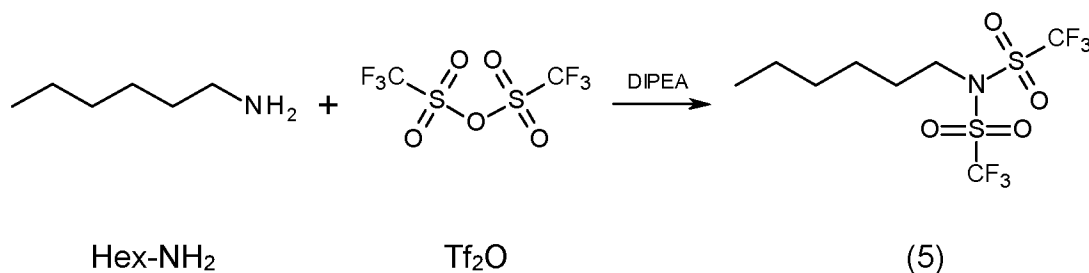
$^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 200 MHz), δ : 0,87 (t, $J=7,2\text{Hz}$, 3H), 1,29 (sext, $J=7,4\text{Hz}$, 2H), 1,63 (quint, $J=8,0\text{Hz}$, 2H), 1,98-2,25 (m, 4H), 2,90 (s, 3H), 3,10-3,26 (m, 2H), 3,26-3,48 (m, 4H).

20

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeOD, 50 MHz), δ : 13,0, 19,3, 21,2, 25,4, 48,0, 64,3 (2 Peaks), 119,7 (q, $J=321\text{Hz}$).

Beispiel 4**Herstellung von 3-Hexyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bis(trifluormethylsulfonyl)-imidid**

5

Beispiel 4a – Herstellung von N-Hexyl-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (5)

- 10 n-Hexylamin (14,2 g, 140 mmol, 1,0 Äqu.) und Diisopropylethylamin (DIPEA; 39,8 g, 308 mmol, 2,2 Äqu.) einerseits und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O; 86,9 g, 308 mmol, 2,2 Äqu.) andererseits wurden jeweils in wasserfreiem DCM gelöst. Das Volumen beider Reagenslösungen wurde jeweils auf 140 ml eingestellt, und sie wurden über getrennte Pumpen in den Mikroreaktor eingeleitet, wo die Reaktion bei einer
- 15 Temperatur von 20 °C für eine mittlere Reaktionszeit von 30 s durchgeführt wurde.

Eine spätere Optimierung der Reaktionsbedingungen ergab ein optimales Verhältnis zwischen Amin und TF₂O von 1,00:2,10 Äquivalenten, was Flussraten von 1022,5 µl/min für die Aminlösung und 977,5 µl/min der Anhydridlösung entspricht. Detektion mittels IR-Spektrometer zeigte dabei vollständigen Umsatz des Amins zum Bistriflimid (5) an.

20

Aufarbeitung und destillative Reinigung, wie oben in der allgemeinen Verfahrensbeschreibung erläutert, im vorliegenden Fall mittels einer langen Vigreuxkolonne, ergab eine Ausbeute an der Titelverbindung (5) von 36,6 g (100 mmol, 72 % d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit.

25

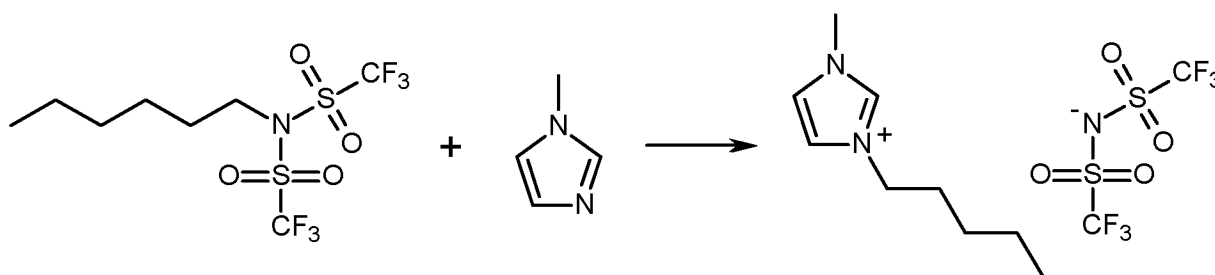
MG für $C_8H_{13}F_6NO_4S_2$: 365,31 g/mol

Kp.: 90-94 °C (10 mbar)

1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz), δ : 0,90 (t, $J=6,5$ Hz, 3H), 1,17-1,47 (m, 6H), 1,81 (quint, $J=7,4$ Hz, 2H), 3,92 (t, $J=8,2$ Hz, 2H).

5 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50 MHz), δ : 13,9 (q), 22,5 (t), 25,9 (t), 29,8 (t), 31,1 (t), 54,4 (t), 119,2 (q, $J=324$ Hz).

Beispiel 4b – Herstellung von 3-Hexyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bis(trifluormethylsulfonyl)imidid (6)



(5)

NMI

(6)

N-Methylimidazol (NMI; 567 mg, 6,91 mmol, $\rho=1,030$, Flussrate 15,73 μ l/min, 1,0 Äqu.)

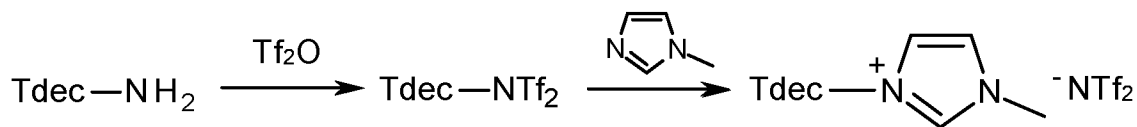
15 wurde mit Bistriflimid (5) aus Beispiel 4a (2,52 g, 6,91 mmol, $\rho=1,413$, Flussrate 51,00 μ l/min, 1,0 Äqu.) bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C binnen einer Reaktionszeit von 15 min umgesetzt. Entfernung nichtumgesetzter Edukte im Hochvakuum ergab das reine Produkt (6) in sehr guter Ausbeute (2,86 g, 6,39 mmol, 93 % d. Th.) als farblose Flüssigkeit.

20 MG für $C_{12}H_{19}F_6N_3O_4S_2$: 447,42 g/mol

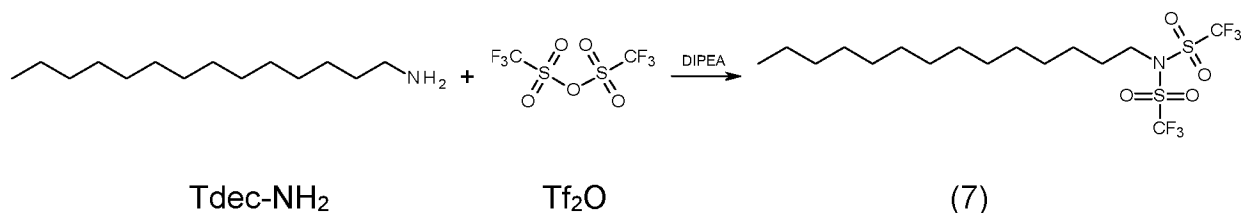
1H -NMR (MeOD, 200 MHz), δ : 0,76 (t, $J=6,4$ Hz, 3H), 1,08-1,33 (m, 6H), 1,75 (quint, $J=6,9$ Hz, 2H), 2,82 (s, 3H), 4,05 (t, $J=7,4$ Hz, 2H), 7,23-7,31 (m, 2H), 8,53 (s, 1H).

^{13}C -NMR (MeOD, 50 MHz), δ : 13,5 (q), 22,0 (t), 25,4 (t), 29,7 (t), 30,7 (t), 35,9 (q), 49,8 (t), 119,6 (q, $J=321$ Hz), 122,3 (d), 123,6 (d), 135,5 (d).

25

Beispiel 5**Herstellung von 3-Tetradecyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bis(trifluormethylsulfonyl)imidid**

5

Beispiel 5a – Herstellung von N-Tetradecyl-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (7)

- 10 n-Tetradecylamin (23,5 g, 110 mmol, 1,0 Äqu.) und Diisopropylethylamin (DIPEA; 31,3 g, 242 mmol, 2,2 Äqu.) einerseits und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O; 68,3 g, 242 mmol, 2,2 Äqu.) andererseits wurden jeweils in wasserfreiem DCM gelöst. Das Volumen beider Reagenslösungen wurde jeweils auf 110 ml eingestellt, und sie wurden über getrennte Pumpen in den Mikroreaktor eingeleitet, wo die Reaktion bei
- 15 einer Temperatur von 40 °C für eine mittlere Reaktionszeit von 30 s durchgeführt wurde.

- Eine spätere Optimierung der Reaktionsbedingungen ergab ein optimales Verhältnis zwischen Amin und TF₂O von 1,00:2,05 Äquivalenten, was Flussraten von 1035 µl/min für die Aminlösung und 965 µl/min der Anhydridlösung entspricht. Detektion mittels IR-Spekrometer zeigte dabei vollständigen Umsatz des Amins zum Bistriflimid (7) an.
- 20

- Aufarbeitung und destillative Reinigung, wie oben in der allgemeinen Verfahrensbeschreibung erläutert, im vorliegenden Fall mittels Kugelrohrdestillation, ergab eine
- 25 Ausbeute an der Titelverbindung (7) von 37,2 g (77,9 mmol, 71 % d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit.

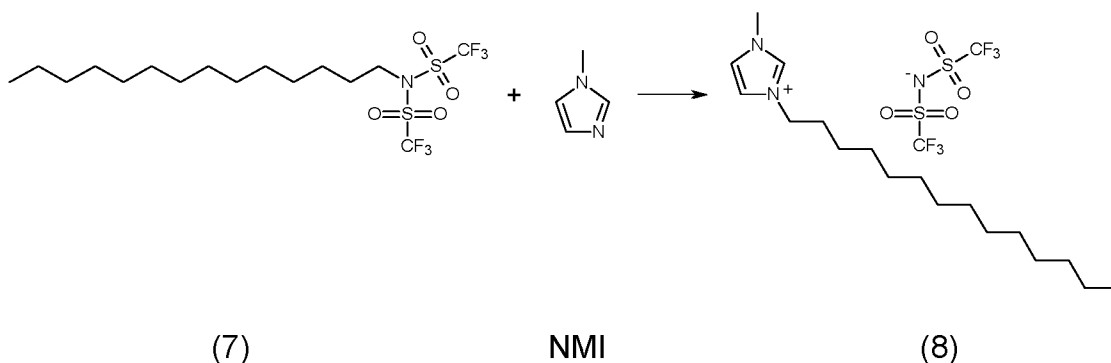
MG für $C_{16}H_{29}F_6NO_4S_2$: 477,53 g/mol

Kp.: 130-150 °C (Ölbad; 0,001 mbar)

1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz), δ : 0,89 (t, $J=6,5$ Hz, 3H), 1,14-1,52 (m, 22H), 1,82 (quint, $J=7,3$ Hz, 2H), 3,93 (t, $J=8,2$ Hz, 2H).

5 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50 MHz), δ : 14,2 (q), 22,9 (t), 26,3 (t), 29,0 (t), 29,5 (t), 29,6 (t, 2 Peaks), 29,7 (t), 29,8 (t, 4 Peaks), 32,1 (t), 54,4 (t), 119,2 (q, $J=325$ Hz).

Beispiel 5b – Herstellung von 1-Methyl-3-tetradecyl-1H-imidazol-3-ium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imidid (8)



N-Methylimidazol (NMI; 347 mg, 4,22 mmol, $p=1,030$, Flussrate 11,21 μ l/min, 1,0 Äqu.)

wurde mit Bistriflimid (7) aus Beispiel 5a (2,02 g, 4,22 mmol, $p=1,207$, Flussrate 55,49

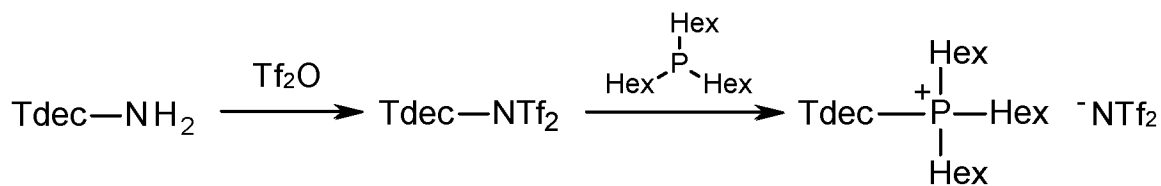
15 μ l/min, 1,0 Äqu.) bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C binnen einer Reaktionszeit von 15 min umgesetzt. Entfernung nichtumgesetzter Edukte im Hochvakuum ergab das reine Produkt (8) in sehr guter Ausbeute (2,22 g, 3,97 mmol, 94 % d. Th.) als farblose Flüssigkeit.

MG für $C_{20}H_{35}F_6N_3O_4S_2$: 559,63 g/mol

20 1H -NMR (MeOD, 200 MHz), δ : 0,82 (t, $J=6,3$ Hz, 3H), 1,08-1,38 (m, 22H), 1,81 (quint, $J=8,1$ Hz, 2H), 3,87 (s, 3H), 4,10 (t, $J=7,5$ Hz, 2H), 7,31 (d, $J=1,6$ Hz, 2H), 8,61 (s, 1H).

^{13}C -NMR (MeOD, 50 MHz), δ : 14,0 (q), 22,6 (t), 26,0 (t), 28,8 (t), 29,2 (t), 29,3 (t), 29,4 (t), 29,5 (t), 29,6 (t, 3 Peaks), 30,0 (t), 31,9 (t), 36,1 (q), 50,0 (t), 119,8 (q, $J=321$ Hz), 122,3 (d), 123,7 (d), 135,7 (d).

25

Beispiel 6**Herstellung von Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imidid**

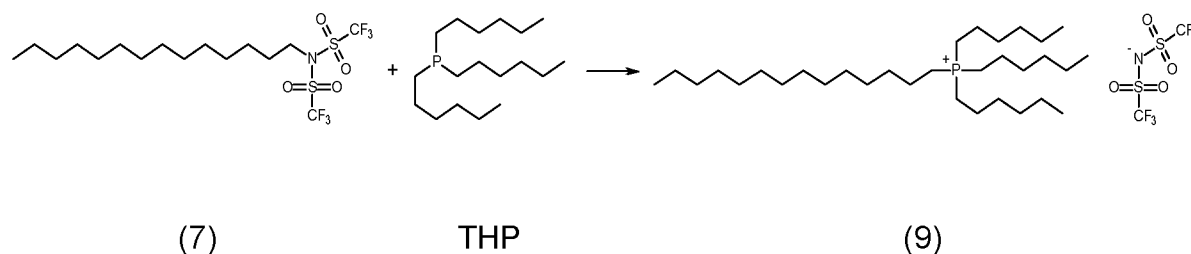
5

Beispiel 6a – Herstellung von N-Tetradecyl-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (7)

Es wurde das Produkt aus Beispiel 5a eingesetzt.

Beispiel 6b – Herstellung von Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imidid (9)

10



15 Trihexylphosphin (THP; 773 mg, 2,70 mmol, $p=0,830$, Flussrate 31,08 $\mu\text{l}/\text{min}$, 1,0 Äqu.) wurde mit Bistriflimid (7) aus Beispiel 5a (1,29 g, 2,70 mmol, $p=1,207$, Flussrate 35,62 $\mu\text{l}/\text{min}$, 1,0 Äqu.) bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C binnen einer Reaktionszeit von 15 min umgesetzt. Entfernung nichtumgesetzter Edukte im Hochvakuum ergab das reine Produkt (9) in sehr guter Ausbeute (1,86 g, 2,43 mmol, 90 % d. Th.) als farblose Flüssigkeit.

20

MG für $\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{F}_6\text{NO}_4\text{PS}_2$: 764,00 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 200 MHz), δ : 0,75-0,99 (m, 12H), 1,08-1,36 (m, 34H), 1,36-1,72 (m, 16H), 1,94-2,18 (m, 6H).

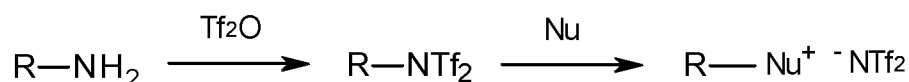
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz), δ : 13,8 (q), 14,1 (q), 18,6 (t), 21,4(t), 22,3(t), 22,5 (t), 28,8 (t), 29,2-30,6 (mehrere t), 30,9 (t), 31,9 (t).

25

Die obigen Beispiele belegen jedenfalls klar die Vorteile des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens gegenüber dem Stand der Technik bei der Herstellung ionischer Flüssigkeiten auf Basis des Bistriflimid-Anions aus entsprechenden Aminen und Trifluormethansulfonsäureanhydrid, nämlich vor allem sehr kurze Reaktionszeiten bei
5 dennoch hohen Umsätzen, hohe Variabilität bei der Kettenlänge des Alkylrests sowie die gänzliche Abwesenheit verunreinigender Halogenide und Metalle.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten auf Basis des Bistriflimid-Anions, wobei in einer ersten Stufe ein primäres aliphatisches Amin $R-NH_2$ mit Trifluor-
 5 methansulfonsäureanhydrid Tf_2O zum entsprechenden N-alkylierten Trifluormethansulfonsäureimid $R-NTf_2$ umgesetzt wird, das in einer zweiten Stufe mit einem Nukleophil Nu zu einer ionischen Flüssigkeit, bestehend aus dem entsprechenden alkylierten Nukleophil $R-Nu^+$ als Kation und dem Bistriflimid-Anion Tf_2N^- weiter umgesetzt wird:



10 **dadurch gekennzeichnet, dass**

a) in der ersten Stufe ein in einem organischen Lösungsmittel gelöstes Alkylamin mit zumindest 3 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird;

b) in der zweiten Stufe ein Stickstoff-Heterozyklus oder eine Phosphorverbindung als Nukleophil eingesetzt wird; und

15 c) beide Stufen in einem kontinuierlichen Fluss durchgeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit der ersten Stufe weniger als 1 min, vorzugsweise etwa 30 s, beträgt.

20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit der zweiten Stufe weniger als 30 min, vorzugsweise etwa 15 min, beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass nach Durchführung der ersten Stufe das Lösungsmittel abgedampft und die zweite
 25 Stufe ohne Lösungsmittel in Substanz durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als primäres aliphatisches Amin ein C_3 - C_{20} -Alkylamin, vorzugsweise ein C_4 - C_{14} -Alkylamin, eingesetzt wird.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Nukleophil ein gegebenenfalls substituiertes Pyrrolidin, Pyridin oder Imidazol oder ein Phosphin eingesetzt wird.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Nukleophil ein N-Alkylimidazol, ein N-Alkylpyrrolidin, ein alkyliertes Pyridin oder ein Trialkylphosphin eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
10 die erste Stufe bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 40 °C durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest in der ersten Stufe Dichlormethan als Lösungsmittel eingesetzt wird.
- 15 10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Stufe bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 120 °C durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2016/060136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F9/54 C07D233/58 C07C311/09 C07D295/037 C07D213/127
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 C07D C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ARVAI R ET AL: "A simple access to metallic or onium bistrifluoromethanesulfonimide salts", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 65, no. 27, 4 July 2009 (2009-07-04), pages 5361-5368, XP026149882, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/J.TET.2009.04.068 [retrieved on 2009-05-03] cited in the application compounds 9, 10c * Schema 6 * table 4 page 5364, paragraph 1 ----- -/-	1-10



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

16 March 2017

Date of mailing of the international search report

29/03/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Eberhard, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/AT2016/060136

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	C Oliver Kappe ET AL: "Advantages of Continuous Flow Technology for Ionic Liquid Chemistry Microreactors/Flow Chemistry in Organic Synthesis - Recent Books Reviews on Microreactor/Flow Chemistry by", EUCHEM 2012 - Molten Salts and Ionic Liquids XXIV, 1 January 2012 (2012-01-01), pages 1-23, XP055354352, Retrieved from the Internet: URL:http://www.euchem2012.org/attachments/article/62/Oliver_Kappe.pdf [retrieved on 2017-03-14] pages 2,6 -----	1-10

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07F9/54 C07D233/58 C07C311/09 C07D295/037 C07D213/127
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07F C07D C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	ARVAI R ET AL: "A simple access to metallic or onium bistrifluoromethanesulfonimide salts", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 65, Nr. 27, 4. Juli 2009 (2009-07-04), Seiten 5361-5368, XP026149882, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/J.TET.2009.04.068 [gefunden am 2009-05-03] in der Anmeldung erwähnt Verbindungen 9, 10c * Schema 6 * Tabelle 4 Seite 5364, Absatz 1 ----- -/-	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. März 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/03/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Eberhard, Michael

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	C Oliver Kappe ET AL: "Advantages of Continuous Flow Technology for Ionic Liquid Chemistry Microreactors/Flow Chemistry in Organic Synthesis - Recent Books Reviews on Microreactor/Flow Chemistry by", EUCHEM 2012 - Molten Salts and Ionic Liquids XXIV, 1. Januar 2012 (2012-01-01), Seiten 1-23, XP055354352, Gefunden im Internet: URL:http://www.euchem2012.org/attachments/article/62/Oliver_Kappe.pdf [gefunden am 2017-03-14] Seiten 2,6 -----	1-10