(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 017 269 A1** 2006.10.19

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2005 017 269.5**
(22) Anmeldetag: **14.04.2005**
(43) Offenlegungstag: **19.10.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C07F 5/02*** (2006.01)
C07C 211/62 (2006.01)

(71) Anmelder:
Universität Bremen, 28359 Bremen, DE

(74) Vertreter:
Eisenführ, Speiser & Partner, 28195 Bremen

(72) Erfinder:
Justus, Eugen, 28325 Bremen, DE; Gabel, Detlef, 28357 Bremen, DE

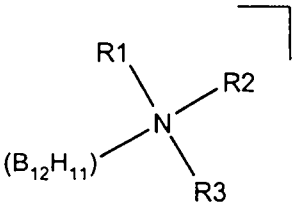
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
Chem. Ber. 1997, 130, 795-799;
Dissertation 2003 Uni Bremen (Marc Gula);

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Ionische Flüssigkeit**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Salz mit einem Schmelzpunkt von unter 100°C bei 1013 hPa (Ionische Flüssigkeit),
umfassend ein Kation
sowie ein Anion der Formel I,



wobei
$(B_{12}H_{11})$ einen Cluster mit 12 B-Atomen und 11 H-Atomen bedeutet, der über ein B-Atom mit dem Stickstoffatom verbunden ist,
R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus: Wasserstoff, unverzweigtes oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1-20 C-Atomen, Alkylaryl mit 6-20 C-Atomen und Aralkyl mit 6-20 C-Atomen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine ionische Flüssigkeit, d. h. ein Salz, welches bei einer Temperatur unter 100 °C (bei einem Druck von 1013 hPa) schmilzt.

[0002] Ionische Flüssigkeiten stellen eine recht neuartige Klasse von Lösungsmitteln mit nichtmolekularem, ionischem Charakter dar. Sie sind bereits bei niedrigen Temperaturen (< 100 °C) flüssig und relativ niedrig viskos.

[0003] Ionische Flüssigkeiten können für eine Vielzahl von Zwecken verwendet werden, von denen nachfolgend nur einige aufgezählt sind. Ionische Flüssigkeiten können insbesondere eingesetzt werden als:
- alternative Lösungsmittel für synthetische und katalytische Verfahren, z. B. für Friedel-Crafts-Acylierungen und -Alkylierungen, Diels-Alder-Cycloadditions-Reaktionen, Hydrierungen, Oxidationsreaktionen und Heckreaktionen;
- nicht-wässrige, polare Ersatzstoffe für zweiphasige Systeme;
- Medien für die Heterogenisierung homogener Katalysatoren (indem diese in einer nicht-mischbaren Phase immobilisiert werden);
- Elektrolyte für elektrochemische Zwecke;
- thermische Energiespeichermedien.

Stand der Technik

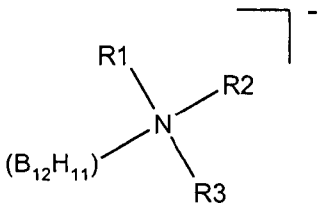
[0004] Die Literatur zur ionischen Flüssigkeiten ist sehr umfangreich. Eine gute Übersicht über den Stand der Forschung geben z. B. Peter Wasserscheid und Wilhelm Keim in „Ionische Flüssigkeiten – neue „Lösungen" für die Übergangsmetallanalyse", Angew. Chem. 2000, 112, 3926–3945. Dort werden auch umfangreiche weitere Literaturhinweise gegeben.

[0005] Trotz einer inzwischen sehr hohen Zahl synthetisierter bzw. als synthetisierbar bekannter bzw. vorgeschlagener ionischer Flüssigkeiten besteht angesichts der Vielfalt potentieller Einsatzfelder auch weiterhin ein hoher Bedarf an neuen ionischen Flüssigkeiten mit besonderen, für bestimmte Einsatzfelder maßgeschneiderten Eigenschaften.

Aufgabenstellung

[0006] Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue ionische Flüssigkeiten anzugeben.

[0007] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Angabe eines Salzes mit einem Schmelzpunkt von unter 100 °C bei 1013 hPa (Ionische Flüssigkeit), umfassend ein Kation sowie ein Anion der Formel I



I

wobei
$(B_{12}H_{11})$ einen Cluster mit 12 B-Atomen und 11 H-Atomen bedeutet, der über ein B-Atom mit dem Stickstoffatom verbunden ist,
R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: Wasserstoff, unverzweigtes oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1–20 C-Atomen, Alkylaryl mit 6–20 C-Atomen und Aralkyl mit 6–20 C-Atomen.

[0008] Die Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, dass es möglich ist, ionische Flüssigkeiten herzustellen, die als Anion ein einfach negativ geladenes Ammoniumclosododecaborat enthalten. Das Ammonium-Stickstoffatom trägt dabei drei Reste, die bei einer Synthese ausgehend insbesondere von Ammoniumundecahydro-closo-dodecaborat $B_{12}H_{11}NH_3^-$ in weiten Grenzen variiert werden können (auch unabhängig voneinander), siehe dazu weiter unten im Detail.

[0009] In den bislang bekannten ionischen Flüssigkeiten sind die Anionen von zumeist relativ einfacher Struktur. Typisch sind zum Beispiel Anionen wie Hexafluorophosphat, Borhydrid, Nitrat, Sulfat, Trifluoroacetat, Bis(trifluorosulfonyl)imid usw. In ionischen Flüssigkeiten mit relativ einfach strukturierten Anionen wird eine Variation der Eigenschaften regelmäßig nur bzw. vornehmlich über eine Variation der Subtituenten (insbesondere Seitenketten) im Kation erreicht. Eine Variation der Substituenten in den Anionen wurde üblicherweise nicht in Betracht gezogen. Es gibt nur wenige Hinweise in der Literatur, wonach Variationen in den Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten über die Variation der im Salz enthaltenen Anionen erreicht wurden; diese Hinweise betreffen zum Beispiel Alkylsulfate, Borsäureester und Borsäureanhydride, sowie Tetraalkylboranate (H. Braunschweig, G. D'Andola, T. Welton, Euroboron 3, 12.-16.9.2004, Poster P13). Letztere sind sehr oxidationsempfindlich.

[0010] Im Unterschied zu der üblichen Vorgehensweise nach dem Stand der Technik wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgeschlagen, die Eigenschaften einer erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeit durch gezielte Auswahl und Synthese der mit dem Ammonium-Stickstoff verknüpften Substituenten des Anions für die Zwecke des Einzelfalles maßzuschneidern. Selbstverständlich können im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch die Kationen variiert werden, was jeweils zu einer weiteren Modifikation der Eigenschaften führt. Das der Erfindung zugrunde liegende Konzept bietet also die Möglichkeit, sowohl Kation (wie bislang bereits üblich) als auch Anion (wie bislang nur sehr selten praktiziert) gezielt zu modifizieren, um so eine ionische Flüssigkeit, welche einen Boranat-Cluster im Anion enthält, für ihren Einsatz zu optimieren.

[0011] Toralf Peymann et al. haben bereits in der Veröffentlichung Chem. Ber. 1997, 130, 795–799 Salze offenbart, welche ein Anion der Formel I enthalten. Die im Einzelnen beschriebenen Verbindungen besitzen jedoch Schmelzpunkte im Bereich von 184–226 °C und sind somit keine ionischen Flüssigkeiten.

[0012] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde erkannt, dass bei geeigneter Auswahl des eingesetzten Kations und der am Stickstoffatom des erfindungsgemäß zu verwendenden Anions vorhandenen Reste R^1, R^2, R^3 ionische Flüssigkeiten mit interessanten Eigenschaften erhalten werden. Für ein gegebenes Kation hängt beispielsweise der Schmelzpunkt eines gegebenen Salzes mit einem Anion der Formel I, in dem sämtliche Reste R^1, R^2, R^3 identische unverzweigte Alkyle sind, direkt von der Kettenlänge der jeweiligen Alkylreste ab. Mit zunehmender Kettenlänge sinkt der Schmelzpunkt, vergleiche hierzu die Beispiele unten. Ähnliche Struktur-Schmelzpunkt-Beziehungen gelten auch für andere Salze mit Anionen der Formel I; der Fachmann wird anhand weniger Vorversuche ermitteln können, bei welchen Salzen mit einem Anion der Formel I es sich um eine ionische Flüssigkeit handelt und bei welchen es sich im Gegensatz dazu um ein höher schmelzendes Salz (Salz mit einem Schmelzpunkt gleich oder größer 100 °C) handelt. Der Übergang vom Triethylammonium-Substituenten zum Trihexylammonium-Substituenten am Cluster erniedrigt z. B. den Schmelzpunkt der Tetrabutylammoniumsalze von 194°C (Peymann et al., Chem. Ber. 1997, 130, 795–799) um etwa 120°C auf 75–78°C. Der Austausch des Kations von Tetramethylammonium zu Tetrabutylammonium erniedrigt den Schmelzpunkt des Trihexylammonium-Clusters von 183–186°C auf 75–78°C.

[0013] Wenngleich der Fachmann unter den Salzen mit einem Anion der Formel I ohne größeren Aufwand eine Vielzahl ionischer Flüssigkeiten auffinden kann, sind doch einige Salztypen bevorzugt.

[0014] So sind in den Anionen der Formel I die Reste R^1, R^2, R^3 vorzugsweise identisch und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus unverzweigtes oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 3–20 C-Atomen, Alkylaryl mit 6–20 C-Atomen und Aralkyl mit 6–20 C-Atomen.

[0015] Besonders bevorzugt ist es dabei, wenn sämtliche Reste R^1, R^2, R^3 identisch sind und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus unverzweigtes oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 6–20, vorzugsweise 6–12 C-Atomen.

[0016] Alternativ dazu sind die Reste R^1, R^2 und R^3 nicht sämtlich identisch, wobei R^3 Methyl ist. Es versteht sich, dass in diesem Falle die Reste R^1 und R^2 von maßgeblicher Bedeutung dafür sind, dass das jeweilige Salz, welches ein Anion der Formel I enthält, eine ionische Flüssigkeit ist. Selbstverständlich hat aber auch wiederum das im Salz enthaltene Kation einen erheblichen Einfluss auf die Salz-Eigenschaften.

[0017] In einem erfindungsgemäßen Salz (ionische Flüssigkeit) ist das Kation vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit organischen Resten substituierten (a) quartären Ammonium-Kationen wie Imidazolium, Pyridinium und Ammonium und (b) Phosphonium-Kationen sowie (c) Alkali-Kationen.

[0018] Wiederum bevorzugt sind bei den Kationen der Gruppe (a) solche, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus N,N'-substituiertem Imidazolium, N-substituiertem Pyridinium und Tetraalkylammonium. Im Tetraalkylammonium können die Alkylgruppen dabei gleich oder unterschiedlich sein.

[0019] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Salzes (einer ionischen Flüssigkeit) umfasst die folgenden Schritte:

– Bereitstellen eines Salzes, welches das Ammoniumundecahydro-closo-dodecaborat-anion umfasst
– Substituieren von ein, zwei oder drei an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen des Ammoniumundecahydro-closo-dodecaborat-anions durch Umsetzen dieses Anions mit einer einzelnen oder unterschiedlichen Verbindungen der Formel R-X, wobei
R jeweils ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: unverzweigtes oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1–20 C-Atomen, Alkylaryl mit 6–20 C-Atomen und Aralkyl mit 6–20 C-Atomen.
und
X eine geeignete Abgangsgruppe ist.

[0020] Hierbei ist X vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Br, Cl, I, Toluolsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Sulfat.

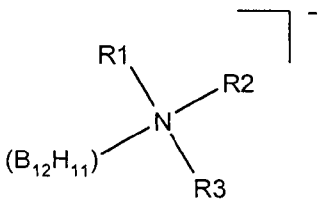
[0021] Das Kation im Salz des Ammoniumundecahydro-closo-dodecaborat-Anions ist vorzugsweise ein Alkali-Kation. Das Kation kann gegen ein anderes Kation ausgetauscht werden, zum Beispiel ein Alkali-Kation gegen ein Kation der Gruppen (a) oder (b).

[0022] Ist das zur Synthese eingesetzte Kation ein Alkali-Ion (zum Beispiel Kalium) und soll dieses gegen ein anderes (gewünschtes) Kation ausgetauscht werden, so gelingt dies regelmäßig, indem das zunächst vorliegende Alkali-Salz in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gelöst und dann ein Salz des anderen (gewünschten) Kations zugesetzt wird. Es fällt dann das Alkali-Salz des Gegenions des anderen (gewünschten) Kations aus. Das andere (gewünschte) Kation kann dabei zum Beispiel ausgewählt sein aus den oben genannten Gruppen (a) und (b). Diese Vorgehensweise ist insbesondere geeignet, wenn das Kation des Tridodecylammoniumundecahydro-closo-dodecaborats (1-) ausgetauscht werden soll.

[0023] Bei Alkylkettenlängen von C_1 bis C_6 kann der Austausch des Kalium-Kations gegen ein anderes (gewünschtes) Kation zum Beispiel in Wasser durchgeführt werden, wobei das gewünschte Salz des substituierten Ammoniumundecahydro-closo-dodecaborats ausfällt, sofern als anderes (gewünschtes) Kation eines aus den Gruppen (a) und (b) eingesetzt wird.

[0024] Wenn das zur Synthese eingesetzte Kation ein Alkali-Ion ist, kann die gewünschte Zielverbindung auch durch Zusatz eines Salzes des gewünschten Kations in ein organisches Lösungsmittel extrahiert werden.

[0025] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Anions der Formel I



wobei
$(B_{12}H_{11})$ einen Cluster mit 12 B-Atomen und 11 H-Atomen bedeutet, der über ein B-Atom mit dem Stickstoffatom verbunden ist und
R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, unverzweigtes oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1–20 C-Atomen, Alkylaryl mit 6–20 C-Atomen und Aralkyl mit 6–20 C-Atomen
als Anion eines Salzes mit einem Schmelzpunkt von unter 100°C bei 1013 hPa (Ionische Flüssigkeit).

[0026] Zudem betrifft die Erfindung die Verwendung eines Salzes, welches Ammoniumundecahydro-closo-dodecaborat-anionen (Verbindung 3 aus der bereits zitierten Veröffentlichung in Chem. Ber. 1997, 130, 795–799) umfasst, zur Herstellung eines Salzes mit einem Schmelzpunkt von unter 100°C bei 1013 hPa (Ionische Flüssigkeit).

[0027] Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch Mischungen unterschiedlicher Salze. Diese Mi-

schungen umfassen ein oder mehrere erfindungsgemäße Salze (wie oben definiert), wobei die erfindungsgemäße Mischung einen Schmelzpunkt von unter 100 °C bei 1013 hPa besitzt. Diese Mischung unterschiedlicher Salze stellt für sich eine ionische Flüssigkeit dar, unabhängig davon, ob sämtliche oder nur einige der in der Mischung enthaltenen unterschiedlichen Salze für sich betrachtet in jeweils reiner Form bereits ionische Flüssigkeiten sind oder nicht.

[0028] Die erfindungsgemäßen Salze besitzen eine Reihe interessanter spezifischer Eigenschaften wie insbesondere eine hohe Elektronegativität, eine besondere geometrische Form, eine hohe thermische Stabilität und geringe chemische Reaktivität. Die durch den Cluster vermittelten Eigenschaften der über mehrere Atome verteilten negativen Ladung und des hohen induktiven Effekts erlauben andere Wechselwirkungen mit Ionen und Dipolen als Anionen, in denen die negative Ladung auf wenige oder ein Atom verteilt ist. Die hohe Symmetrie des Clusters führt zu anderen Wechselwirkungen als für weniger symmetrische Anionen. Die thermische Stabilität des Clusters ist sehr hoch, auch in der Gegenwart von Sauerstoff. Der Cluster zeigt nur geringe Neigungen, chemische Reaktionen einzugehen.

Ausführungsbeispiel

[0029] Besondere Vorteile der erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten sind insbesondere die folgenden:
- niedrige Korrosivität
- hohe hydrolytische und solvolytische Stabilität
- hohe chemische Beständigkeit
- hohe thermische Beständigkeit
- niedrige Viskosität

[0030] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1:

Darstellung von N,N,N-Tridodecylammoniumclosododecaborat (1-) Tetrabutylammonium (Beispielsynthese)

[0031] 322 mg (1 mMol) Ammoniumundecahydro-closo-dodecaborat, Tetrabutylammoniumsalz werden bei Raumtemperatur in 10 ml trockenem Dimethylsulfoxid gelöst. Zu dieser Lösung werden 28 mg (5 mMol) KOH gegeben. Dann werden 1,92 ml (8 mMol) 1-Dodecylbromid dazu getropft. Die Mischung lässt man 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren und anschließend wird das Dimethylsulfoxid im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird in Ethylacetat gelöst und ausgefallenes KBr abfiltriert. Danach wird das Ethylacetat entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Eluent Diethylether: Ethylacetat 2:1). Ausbeute: 812 mg (90 %).
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 0,86–0,92 (t., 9H, CH_3-$(CH_2)_{11}$-); 0,98–1,05 (t., 12H, CH_3-$(CH_2)_3$-); 1,26 (s., 54H, CH_3-CH_2-$(CH_2)_9$-CH_2-); 1,38–1,55 (m., 8H, CH_3-CH_2-$(CH_2)_2$-); 1,56–1,71 (m., 8H, CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-); 1,72–1,92 (m., 6H, CH_3-CH_2-$(CH_2)_{10}$-); 2,99–3,26 (m., 14H, -CH_2-N)
MS (ESI): positiv m/z 242; negativ m/z 663

Beispiel 2:

Allgemeine Darstellung von N,N,N-Trialkylammoniumundecahydro-closo-dodecaborat (1^-) Kaliumsalzen

[0032] 196,6 mg (1 mMol) Ammoniumundecahydro-closo-dodecaborat Kaliumsalz werden bei Raumtemperatur in 15–20 ml trockenem Acetonitril gelöst. Zu dieser Lösung werden, 840 mg (15 mMol) KOH gegeben. Dann wird 3,2 mMol Alkylbromid dazu getropft. Die Mischung lässt man 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren und anschließend wird der Rückstand (KBr und Überschuß von KOH) abfiltriert. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand bei den Alkylkettenlänge C_1 bis C_5 aus Diethylether umkristallisiert, bei C_6 und C_{12} säulenchromatographisch gereinigt (Eluent Diethylether:Ethylacetat 2:1). Ausbeute: 80–90%.

Beispielanalyse:

Kaliumsalz von N,N,N-Tridodecylammoniumundecahydro-closo-dodecaborat (1-)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 0,89 (t, 9H, CH_3-$(CH_2)_{11}$-); 1,26 (s, 54H, CH_3-CH_2-$(CH_2)_9$-CH_2-), 1,72–1,92 (m, 6H, CH_3-CH_2-$(CH_2)_{10}$-); 3,06 (m, 6H, -CH_2-N); 0,2–2,3 (m, 11H, B-H).
MS (ESI) positiv m/z 39; negativ m/z 663 (höchster Peak eines Bor-Isotopenmusters)

Beispiel 3:

[0033] Austausch des Kaliumkations von N,N,N-Trialkylammoniumundecahydro-closo-dodecaborat (1-) gegen andere Kationen (Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, N-Methyl-N-Butyl-Immidazolium, N-Hexyl-Pyridinium).

[0034] Den Austausch des Kaliumkations gegen ein anderes Kation kann man bei einer Alkylkettenlänge von C_1 bis C_6 zum Beispiel in Wasser, bei der C_{12} Alkylkette zum Beispiel in einer Mischung von Ethylacetat-Methanol durchführen. Dabei fällt in Wasser das gewünschte Salz des substituierten Ammoniumundecahydro-closo-dodecaborat aus, in organischen Lösungsmitteln das Kaliumsalz des Gegenions des anderen, zum Beispiel organischen Kations.

Beispiel 3.1:

Darstellung von N,N,N-Tridodecylammoniumundecahydro-closo-dodecaborat (1-) Tetrabutylammonium

[0035] Man löst das Kaliumsalz von N,N,N,-Tridodecylammoniumundecahydro-closo-dodecaborat in Ethylacetat und tropft dazu eine Losung von 1 Äquivalent Tetrabutylammoniumbromid. Es fällt KBr aus, welches man abfiltriert. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Eluent Diethylether:Ethylacetat 2:1). Ausbeute: 90–95%.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 0,87 (t, 9H, CH_3-$(CH_2)_{11}$-); 0,99 (t, 12H, CH_3-$(CH_2)_3$-), 1,24 (s, 54H, CH_3-CH_2-$(CH_2)_9$-CH_2-), 1,38–1,55 (m, 8H, CH_3-CH_2-$(CH_2)_2$-); 1,56–1,71 (m, 8H, CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-); 1,72–1,92 (m, 6H, CH_3-CH_2-$(CH_2)_{10}$-); 3,06 (m, 6H, -CH_2-N); 3,19–3,27 (m, 8H, N-CH_2); 0,2–2,3 (m, 11H, B-H).
MS (ESI). positiv m/z 242; negativ m/z 663 (höchster Peak eines Bor-Isotopenmusters)

Beispiel 3.2:

[0036] In weiteren Beispiel-Synthesen wurde ebenfalls der $B_{12}H_{11}NH_3^-$-Cluster mit Alkylhalogeniden zum Trialkylammoniumsalz umgesetzt. Als Kationen wurden alternativ Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium sowie weitere Kationen verwendet.

Beispiel 4:

Schmelzpunkte erfindungsgemäßer ionischer Flüssigkeiten:

[0037] Für ausgewählte erfindungsgemäße ionische Flüssigkeiten wurden die Schmelzpunkte bestimmt. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen, die zum Vergleich auch Schmelzpunkte höherschmelzender Salze umfasst.

Tabelle 1:

Schmelzpunkte ausgewählter erfindungsgemäßer ionischer Flüssigkeiten sowie nicht-erfindungsgemäßer höherschmelzender Salze.

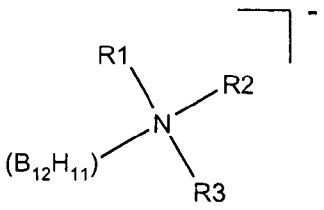
	N-Hexyl-pyridinium	Tetrabutyl-ammonium	N-methyl-N-butyl-imidazolium	Tetramethyl-ammonium	Kalium
$B_{12}H_{11}NH_3$	128-129°C	188-190°C	213-215°C	>250°C	
$B_{12}H_{11}N(CH_3)_3$	165-166°C				
$B_{12}H_{11}N(C_2H_5)_3$	130-132°C	194°C (a)	128-130°C	314°C (b)	
$B_{12}H_{11}N(C_3H_7)_3$	126-128°C	172-174°C	143-145°C	256-258°C	
$B_{12}H_{11}N(C_4H_9)_3$	ca. 40-50°C	175-176°C	115-116°C	222-225°C	

$B_{12}H_{11}N(i\text{-}C_5H_{11})_3$	<25°C	112-114°C	87-90°C		
$B_{12}H_{11}N(C_6H_{13})_3$	<25°C	75-78°C	95-97°C	183-186°C	ca. 65°C
$B_{12}H_{11}NH(C_{12}H_{25})_2$		72-74°C	58-62°C	135-140°C	
$B_{12}H_{11}N(C_{12}H_{25})_3$	<25°C	ca. 40-45°C	<25°C	ca. 60°C	ca. 40°C

(a): Peymann et al., Chem. Ber. 130, 795–799, 1997
(b) Agafonov, A. V. Butman, L. A. Solntsev, K. A. Vinokurov, A. A. Zhukova, N. A. Kuznetsov, N. T. Zh. Neorg. Khim. 27, 63–70, 1982.

Patentansprüche

1. Salz mit einem Schmelzpunkt von unter 100°C bei 1013 hPa (Ionische Flüssigkeit), umfassend ein Kation
sowie ein Anion der Formel I



I

wobei
$(B_{12}H_{11})$ einen Cluster mit 12 B-Atomen und 11 H-Atomen bedeutet, der über ein B-Atom mit dem Stickstoffatom verbunden ist,
R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: Wasserstoff, unverzweigtes oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1–20 C-Atomen, Alkylaryl mit 6–20 C-Atomen und Aralkyl mit 6–20 C-Atomen.

2. Salz nach Anspruch 1, wobei R^1, R^2, R^3 identisch sind und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus unverzweigtes oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1–20 C-Atomen, Alkylaryl mit 6–20

C-Atomen und Aralkyl mit 6–20 C-Atomen.

3. Salz nach Anspruch 2, wobei R^1, R^2, R^3 identisch sind und ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus unverzweigtes oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1–20, vorzugsweise 6–12 C-Atomen.

4. Salz nach Anspruch 1, wobei R^3 Methyl und R^1, R^2 unverzweigtes oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 2–20 C-Atomen ist.

5. Salz nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Kation ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit organischen Resten substituierten (a) quartären Ammonium-Kationen wie Imidazolium, Pyridinium und Ammonium und (b) Phosphonium-Kationen sowie (c) Alkali-Kationen.

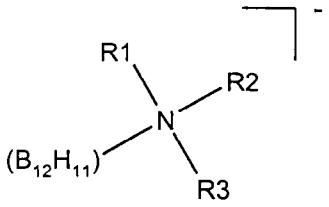
6. Salz nach Anspruch 5, wobei das Kation ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N,N'-substituiertem Imidazolium, N-substituiertem Pyridinium und Tetraalkylammonium.

7. Verfahren zur Herstellung eines Salzes nach einem der vorangehenden Ansprüche, mit folgenden Schritten:
– Bereitstellen eines Salzes, welches das Ammoniumundecahydro-closo-dodecaborat-anion umfasst
– Substituieren von ein, zwei oder drei an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen des Ammoniumundecahydro-closo-dodecaborat-anions durch Umsetzen dieses Anions mit einer einzelnen oder unterschiedlichen Verbindungen der Formel R-X, wobei
R jeweils ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: unverzweigtes oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1–20 C-Atomen, Alkylaryl mit 6–20 C-Atomen und Aralkyl mit 6–20 C-Atomen
und
X eine geeignete Abgangsgruppe ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Br, Cl, I, Toluolsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Sulfat.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei das Kation im Salz des Ammoniumundecahydro-closo-dodecaborat-Anions ein Alkali-Kation ist.

10. Verwendung eines Anions der Formel I



I

wobei
$(B_{12}H_{11})$ einen Cluster mit 12 B-Atomen und 11 H-Atomen bedeutet, der über ein B-Atom mit dem Stickstoffatom verbunden ist und
R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, unverzweigtes oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1–20 C-Atomen, Alkylaryl mit 6–20 C-Atomen und Aralkyl mit 6–20 C-Atomen
als Anion eines Salzes mit einem Schmelzpunkt von unter 100°C bei 1013 hPa (Ionische Flüssigkeit).

11. Verwendung eines Salzes, welches Ammoniumundecahydro-closo-dodecaborat-anionen umfasst, zur Herstellung eines Salzes mit einem Schmelzpunkt von unter 100°C bei 1013 hPa (Ionische Flüssigkeit).

12. Mischung unterschiedlicher Salze, umfassend ein oder mehrere Salze nach einem der Ansprüche 1–6, wobei die Mischung einen Schmelzpunkt von unter 100°C bei 1013 hPa besitzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen