

(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
09. Januar 2020 (09.01.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/007770 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 209/22 (2006.01) C07C 211/54 (2006.01)
C07C 213/08 (2006.01) C07C 211/55 (2006.01)
C07C 303/30 (2006.01) C07C 211/56 (2006.01)
C07D 209/82 (2006.01) C07C 211/58 (2006.01)
C07D 405/04 (2006.01) C07C 309/65 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/067535

(22) Internationales Anmeldedatum:
01. Juli 2019 (01.07.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
18181706.5 04. Juli 2018 (04.07.2018) EP

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

(72) Erfinder: **EHRENREICH, Christian**; Eichbergstrasse 22, 64285 DARMSTADT (DE). **JOOSTEN, Dominik**; Am Hohen Rain 2, 64372 OBER-RAMSTADT (DE). **FACKLER, Philipp Hans**; Voltastrasse 63, 60486 Frankfurt am Main (DE). **VOM STEIN, Thorsten**; Lichtenbergstrasse 16, 64289 Darmstadt (DE). **LEHMANN, Stefan**; Bachstrasse 23, 64853 Otzberg (DE). **WERN, Caroline**; Hauptstrasse 55, 66564 OTTWEILER (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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).

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ARYLAMINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ARYLAMINEN

(57) Abstract: The invention relates to a process for producing compounds containing at least one arylamino group by means of a palladium-catalysed coupling reaction of an arylamino compound with an aryl compound, using LiOtBu as a base.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen enthaltend mindestens eine Arylaminogruppe durch palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion einer Arylaminoverbindung mit einer Arylverbindung unter Verwendung von LiOtBu als Base.



Verfahren zur Herstellung von Arylaminen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen enthaltend mindestens eine Arylaminogruppe durch palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion einer Aminoverbindung mit einer Arylverbindung.

5

Das Knüpfen einer Bindung zwischen einem Stickstoffatom und einer Aryl- bzw. Heteroarylgruppe stellt eine Schlüsselreaktion in der organischen Synthese dar. Entsprechend sind Aryl- bzw. Heteroarylaminoverbindungen oftmals wichtige Zwischenprodukte in mehrstufigen Synthesen. Weiterhin finden Aryl- bzw. Heteroarylaminoverbindungen Verwendung als pharmazeutische Wirkstoffe, sowie als funktionelle Materialien, beispielsweise in elektronischen Vorrichtungen. In allen Fällen ist das Erzielen einer hohen Ausbeute im Kupplungsschritt, sowie das Vermeiden von Nebenprodukten von großer Bedeutung, da andernfalls Synthesen im industriellen Maßstab nur schwer realisierbar sind. Weiterhin ist es zur Erzielung einer hohen Produktreinheit unabdingbar, dass Nebenreaktionen weitestgehend unterbleiben. Wünschenswert ist weiterhin eine hohe Selektivität bei der Anwesenheit weiterer funktioneller Gruppen.

20

Im Stand der Technik sind Verfahren zur Synthese von Arylaminoverbindungen bekannt, bei denen als Edukte eine Aminoverbindung und eine Arylverbindung unter Palladiumkatalyse in Anwesenheit einer Base zur Reaktion gebracht werden (Hartwig-Buchwald-Kupplung). Solche Verfahren sind unter anderem beschrieben in US 5,576,460, in Guram et al. (Angew. Chem., Int. Ed. 1995, 43, 1348), in Louie et al. (Tetrahedron Lett. 1995, 36, 3609), sowie in Surry et al. (Chemical Science 2011, 2, 27).

25

Im Stand der Technik bekannte Versuche zur Weiterentwicklung der Methode betreffen überwiegend die Verwendung neuartiger Ligand-Katalysatorsysteme (Surry et al., Chemical Science 2011, 2, 27). Gemäß dem Stand der Technik wird in der Hartwig-Buchwald-Reaktion typischerweise NaOtBu eingesetzt (siehe o. g. Literaturstellen oder Kuwano et al., Synlett 2010, 1819). Weiterhin ist die Verwendung anorganischer Basen wie KOH, NaOH, Cs₂CO₃ oder K₃PO₄ bekannt (siehe o. g. Literaturstellen), ebenso

35

- 2 -

wie die Verwendung sehr starker Basen, wie Alkaliamide oder Alkylolithium (WO 2013/068075).

5 Trotz der insgesamt guten Effizienz dieser Verfahren und ihrer breiten Anwendbarkeit besteht Bedarf an einer Verbesserung der Methode, insbesondere in Hinblick auf langsam reagierende und/oder sterisch anspruchsvolle Edukte, sowie im Hinblick auf hydrolyseempfindliche Edukte, beispielsweise solche mit Triflaten oder anderen Sulfonaten als Abgangsgruppe. Weiterhin besteht Bedarf an einer Verbesserung des Verfahrens in Hinblick auf Produktausbeute sowie Verringerung der Bildung von Nebenprodukten, insbesondere der Bildung der defunktionalisierten Arylverbindung. Die genannten Probleme treten insbesondere beim Einsatz sterisch gehinderter Edukte auf, beispielsweise ortho-substituierter Arylverbindungen oder sekundärer Aminoverbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten. Die Bildung der hydrolysierten Arylverbindung als Nebenprodukt tritt insbesondere bei der Verwendung von Triflat oder anderen Sulfonaten als Abgangsgruppe auf. Auch eine Verbesserung der Selektivität bei Anwesenheit mehrerer unterschiedlicher Gruppen, die als Abgangsgruppe dienen können, ist wünschenswert.

10

15

20 Überraschend wurde gefunden, dass sich Lithium-tert-butanolat (LiOtBu) als Base hervorragend zur Verwendung in palladiumkatalysierten C-N-Kupplungsreaktionen (Hartwig-Buchwald-Kupplung) für die Kupplung von Aryl- bzw. Heteroarylaminen eignet. Dies gilt insbesondere bei Verwendung von Sulfonaten als Abgangsgruppe. Im Vergleich zur Verwendung von NaOtBu, welches typischerweise in C-N-Kupplungsreaktionen verwendet wird, oder KOtBu lassen sich dadurch deutlich verbesserte Ausbeuten erzielen. Gleichzeitig werden bei Verwendung von Sulfonaten als Abgangsgruppe deutlich weniger Nebenreaktionen beobachtet, insbesondere deutlich weniger Hydrolyse der Sulfonatabgangsgruppe. Weiterhin ermöglicht die Verwendung von LiOtBu als Base eine selektive Umsetzung von Sulfonatgruppen, insbesondere von Triflat, in Gegenwart von Chlorsubstituenten. Eine derartige Selektivität wird mit NaOtBu als Base nicht beobachtet.

25

30

35

- 3 -

Die Verwendung von LiOtBu als Base für die Kupplung aliphatischer Amine wird von Louie et al. (Tetrahedron Lett. 1995, 36, 3609) bereits beschrieben. Bei dieser Reaktion mit aliphatischen Aminen wird jedoch nahezu kein Umsatz erhalten.

5 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer sekundären bzw. tertiären Arylaminoverbindung durch eine palladium-katalysierte Kupplungsreaktion zwischen einer primären bzw. sekundären Arylaminoverbindung und einer Arylverbindung, dadurch gekennzeichnet,
10 dass das Verfahren in Anwesenheit von Lithium-tert-butanolat (LiOtBu) als Base durchgeführt wird.

Dabei führt der Einsatz einer primären Arylaminoverbindung, je nach Katalysator, zu einer sekundären oder tertiären Arylaminoverbindung, und der Einsatz einer sekundären Arylaminoverbindung führt zu einer tertiären
15 Arylaminoverbindung als Reaktionsprodukt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine sekundäre Arylaminoverbindung eingesetzt, und es handelt sich bei dem Produkt um eine tertiäre Arylaminoverbindung.

20 Unter einer Arylaminoverbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung wird ein Amin verstanden, an das mindestens ein optional substituiertes aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem gebunden ist. Dabei ist eine primäre Arylaminoverbindung eine Verbindung, enthaltend eine primäre Aminogruppe $-NH_2$, welche an ein optional substituiertes aromatisches
25 oder heteroaromatisches Ringsystem gebunden ist. Eine sekundäre Arylaminoverbindung ist eine Verbindung, enthaltend eine sekundäre Aminogruppe $-NH-$, welche an zwei optional substituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme gebunden ist. Dabei kann auch ein aromatisches Ringsystem und ein heteroaromatisches Ringsystem an den
30 Stickstoff gebunden sein. Eine tertiäre Arylaminoverbindung ist eine Verbindung, enthaltend ein tertiäres Stickstoffatom N, welches an drei optional substituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme gebunden ist. Dabei kann auch ein aromatisches Ringsystem und zwei heteroaromatische Ringsysteme oder zwei aromatische Ringsysteme und ein hetero-
35 aromatisches Ringsystem an den Stickstoff gebunden sein. Dabei können

5 die aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme gleich oder verschieden sein. Weiterhin können die aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme in dem sekundären oder tertiären Amin auch über eine Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe miteinander zu einem Ring verknüpft sein. So ist beispielsweise auch die Reaktion eines Carbazols möglich.

10 Unter einer Arylverbindung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine optional substituierte organische Verbindung enthaltend mindestens ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden. Dabei enthält die Arylverbindung eine Abgangsgruppe, welche in der erfindungsgemäßen Kupplungsreaktion abgespalten wird. Bevorzugte Abgangsgruppen werden hinten aufgeführt.

15 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer
20 Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

25 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem, bevorzugt 6 bis 40 C-Atome. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 60 C-Atome, bevorzugt 1 bis 40 C-Atome, und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-
30 aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen
35

Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Weiterhin sollen Systeme, in denen zwei oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen direkt aneinander gebunden sind, wie z. B. Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl oder Bipyridin, ebenfalls als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1-Dimethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-octadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-octadec-1-yl-, 1-(n-Propyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Butyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Hexyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Octyl)-cyclohex-1-yl- und 1-(n-Decyl)-cyclohex-1-yl- verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einer cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe im Sinne dieser Erfindung

- 6 -

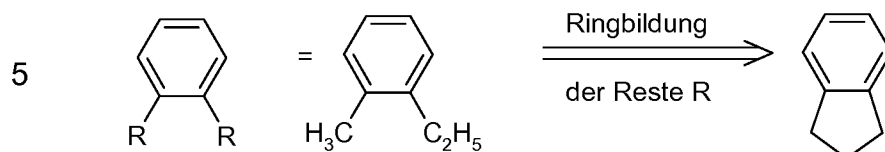
ung wird eine monocyclische, eine bicyclische oder eine polycyclische Gruppe verstanden.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Thiazin, Oxazin, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Isothiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, Isoxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin, Cumarin und Benzothiadiazol.

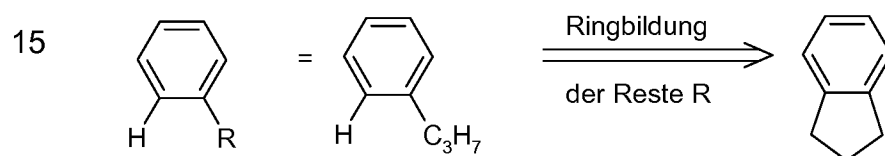
Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste bzw. Gruppen miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste bzw.

- 7 -

Gruppen miteinander durch eine chemische Bindung unter formaler Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht.



Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet. Dies soll durch das folgende Schema verdeutlicht werden:

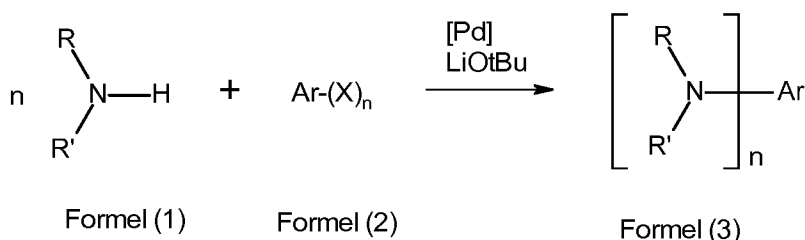


Unter einer palladiumkatalysierten Kupplungsreaktion wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Reaktion zwischen zwei organischen Verbindungen verstanden, bei der unter Palladiumkatalyse eine Einfachbindung zwischen den beiden Verbindungen gebildet wird. Dies erfolgt unter formaler Abspaltung eines kleinen Moleküls. Bevorzugt treten dabei keine weiteren Reaktionen an den beiden Verbindungen auf. Die Kupplungsreaktion erfolgt erfindungsgemäß zwischen einer Arylaminoverbindung und einer Arylverbindung, wobei die Arylverbindung eine Abgangsgruppe aufweist, welche bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus optional substituiertem Alkylsulfonat, optional substituiertem Arylsulfonat, Halogenid und Diazonium. In der Kupplungsreaktion tritt die gebildete Einfachbindung an die Stelle der N-H-Bindung der Arylaminoverbindung und an die Stelle der Bindung zur Abgangsgruppe der Arylverbindung.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht dem folgenden Schema:

35

- 8 -



5

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- Ar ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;
- R' ist gleich oder verschieden R oder steht für H oder D; dabei können R und R' direkt oder über eine Gruppe R^1 miteinander verknüpft sein und so zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie binden, ein Ringsystem bilden;
- R^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus H, D, F, Cl, Br, I, $\text{B}(\text{OR}^2)_2$, CHO, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$, $\text{CR}^2=\text{C}(\text{R}^2)_2$, CN, $\text{C}(=\text{O})\text{OR}^2$, $\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^2)_2$, $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{N}(\text{R}^2)_2$, NO_2 , $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)_2$, OSO_2R^2 , OR^2 , $\text{S}(=\text{O})\text{R}^2$, $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^2$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{Si}(\text{R}^2)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{NR}^2$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2-$, NR^2 , $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2

- 9 -

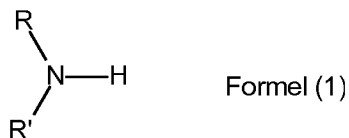
- 5 ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder einer Aryl- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr Reste R^1 miteinander verknüpft sein und so einen Ring bilden;
- 10 R^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus H, D, F, Cl, Br, I, $B(OR^3)_2$, CHO, $C(=O)R^3$, $CR^3=C(R^3)_2$, CN, $C(=O)OR^3$, $C(=O)N(R^3)_2$, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$, NO_2 , $P(=O)(R^3)_2$, OSO_2R^3 , OR^3 , $S(=O)R^3$, $S(=O)_2R^3$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch $-R^3C=CR^3-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^3$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^3-$, NR^3 , $P(=O)(R^3)$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder einer Aryl- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr Reste R^2 miteinander verknüpft sein und so einen Ring bilden;
- 25 R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R^3 miteinander verknüpft sein und so einen Ring bilden;
- 30
- 35

- 10 -

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Abgangsgruppe;

n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.

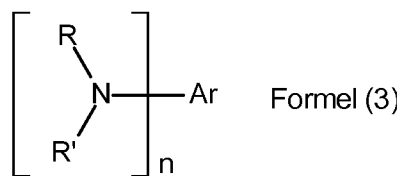
Dabei stellt die Verbindung der Formel (1)



die oben genannte primäre (für $\text{R}' = \text{H}$ oder D) bzw. sekundäre (für R' gleich oder verschieden R) Arylaminoverbindung dar.

Die Verbindung der Formel (2), $\text{Ar}-(\text{X})_n$, stellt die oben genannte Arylverbindung dar, wobei X die Abgangsgruppe darstellt.

Die Verbindung der Formel (3)



stellt die oben genannte sekundäre (für $\text{R}' = \text{H}$ oder D) bzw. tertiäre (für R' gleich oder verschieden R) Arylaminoverbindung dar, die das Reaktionsprodukt ist.

Weiterhin steht in der oben aufgeführten Reaktionsgleichung [Pd] für die Palladiumverbindung, die als Katalysator eingesetzt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist R' gleich oder verschieden R , so dass bevorzugt eine sekundäre Arylaminoverbindung zur Herstellung einer tertiären Arylaminoverbindung eingesetzt wird.

- 11 -

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch zur Synthese von oligomeren oder polymeren Arylaminoverbindungen. Eine derartige Reaktion kann durch Umsetzung einer Arylverbindung mit mindestens zwei Abgangsgruppen mit einer Arylaminoverbindung, die mindestens zwei Aminogruppen aufweist, erfolgen. Das oben gezeigte prinzipielle Reaktionsschema umfassend eine Bindungsknüpfung zwischen einem Stickstoffatom und einer Arylgruppe ist dafür weiterhin gültig.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von kleinen organischen Verbindungen, d. h. Verbindungen mit einem Molekulargewicht von weniger als 5000 Da, besonders bevorzugt weniger als 3000 Da und ganz besonders bevorzugt weniger als 2000 Da, verwendet.

Bevorzugte Arylaminoverbindungen als Edukte sind Diarylaminoverbindungen. Geeignete Arylaminoverbindungen sind insbesondere auch solche Arylaminoverbindungen, bei denen eine oder beide der Gruppen R bzw. R', welche an das Stickstoffatom gebunden sind, sterisch anspruchsvoll sind. Dabei können auch eine oder beide Gruppen R und/oder R' ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem darstellen, welches einen Substituenten in ortho-Position zur Bindung an das Stickstoffatom trägt, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, welches einen ankondensierten Ring in ortho-Position zur Bindung an das Stickstoffatom trägt. Gerade auch mit Arylaminoverbindungen, welche sterisch anspruchsvolle Gruppen R bzw. R' tragen, führt das erfindungsgemäße Verfahren zu sehr guten Ausbeuten, während die Ausbeuten für solche Amine mit NaOtBu als Base wesentlich schlechter sind bzw. je nach Substrat überhaupt kein Umsatz beobachtet wird.

Unter dem Begriff „sterisch anspruchsvoll“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass eine Gruppe oder ein Substituent eine große räumliche Ausdehnung aufweist. Das Vorhandensein einer sterisch anspruchsvollen Gruppe führt typischerweise zu einer Verlangsamung von Reaktionen in Positionen, welche benachbart oder in räumlicher Nähe zu dieser Gruppe liegen. Im Extremfall ist die Reaktion so stark verlangsamt, dass sie präparativ nicht mehr genutzt werden kann. Sterische Hinderung kann durch beliebige Gruppen verursacht werden und ist umso größer, je

größer die Raumausdehnung (sterischer Anspruch) der Gruppe ist. Der sterische Anspruch steigt beispielsweise in der Reihe H, Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert-Butyl an, so dass H die am wenigsten sterisch anspruchsvolle Gruppe und tert-Butyl die sterisch anspruchsvollste Gruppe in dieser Reihe darstellt.

5

Geeignete aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme in der Arylaminoverbindung bzw. geeignete Gruppen R und R' in Formel (1), falls R' nicht für H oder D steht, sind bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, wobei Reste R und R' miteinander verknüpft sein und so einen Ring bilden können. Besonders bevorzugt stellen R und R', falls R' nicht für H oder D steht, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen dar, das durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann.

10

15

20

In einer Ausführungsform der Erfindung stellen R und R', falls R' nicht für H oder D steht, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen dar, welches mindestens einen Rest R¹ ungleich H und D in ortho-Position zur Bindung an das Stickstoffatom aufweist.

25

30

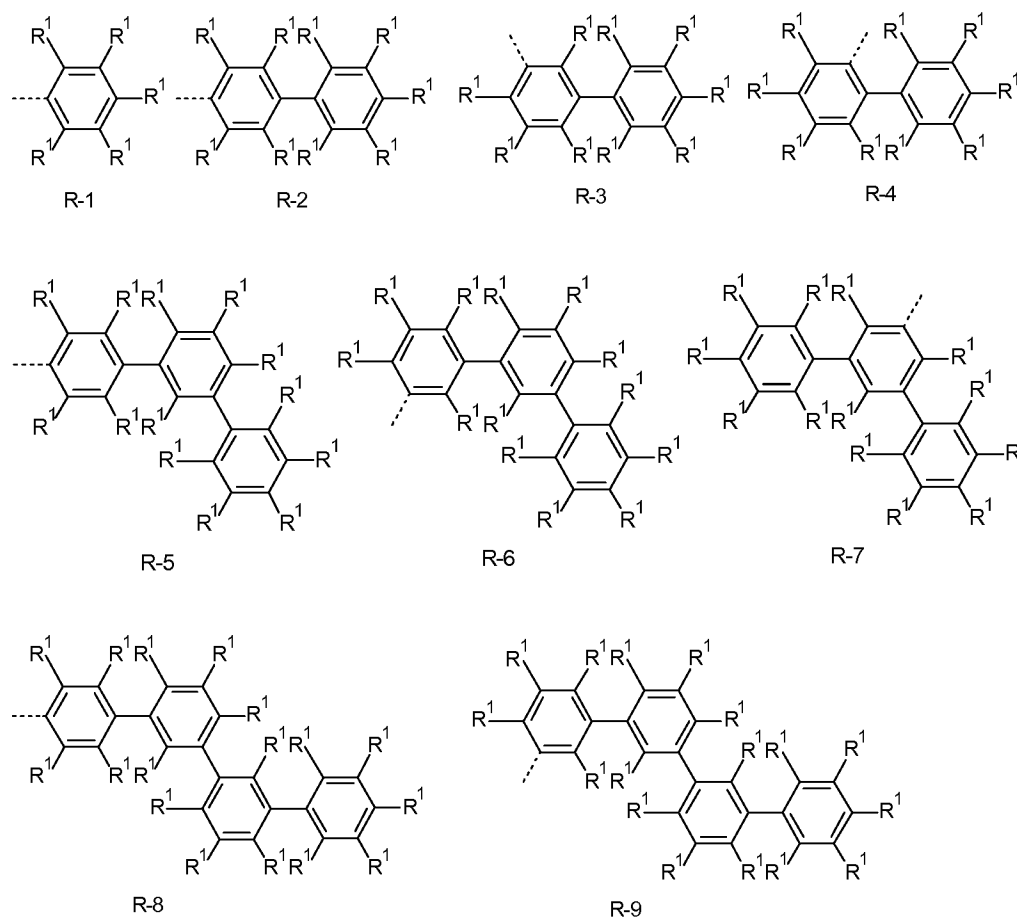
35

Geeignete aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme in der Arylaminoverbindung bzw. geeignete Gruppen R und R' in Formel (1), wenn R' nicht für H oder D steht, sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, Fluoren, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Spirobifluoren, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Naphthalin, welches über die 1- oder 2-Position verknüpft sein kann, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzofuran, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein

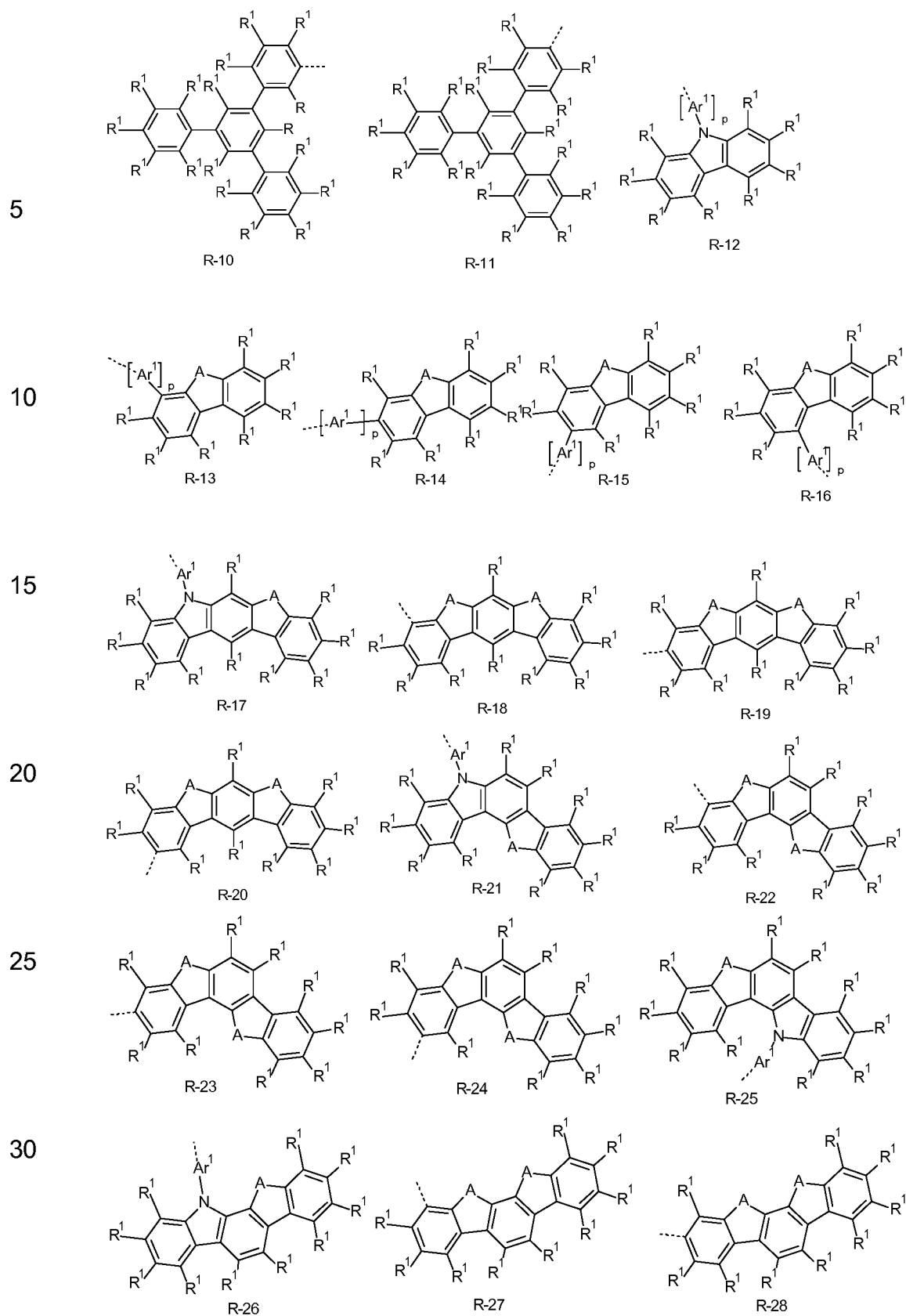
- 13 -

kann, Dibenzothiophen, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Phenanthren oder Triphenylen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können. Weiterhin geeignet sind Arylaminoverbindungen, in denen R und R' zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein Carbazol, Indenocarbazol oder Indolocarbazol bilden, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann.

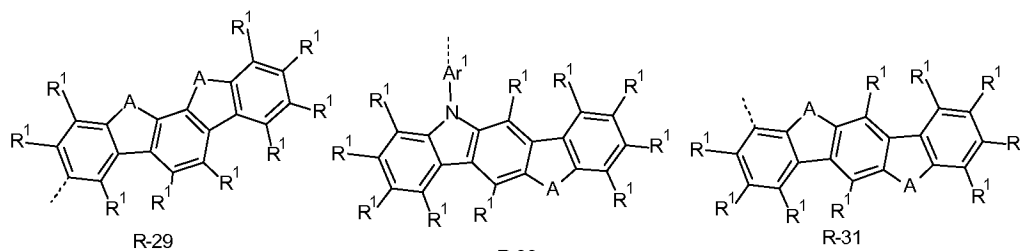
Beispiele für geeignete aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme in der Arylaminoverbindung bzw. für geeignete Gruppen R und R' , wenn R' nicht für H oder D steht, sind dabei die Gruppen der folgenden Formeln R-1 bis R-75,



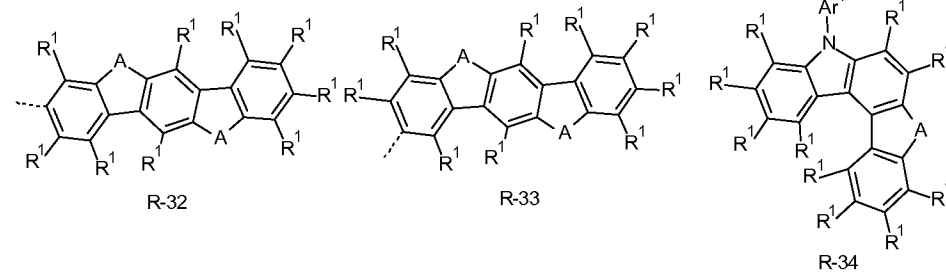
- 14 -



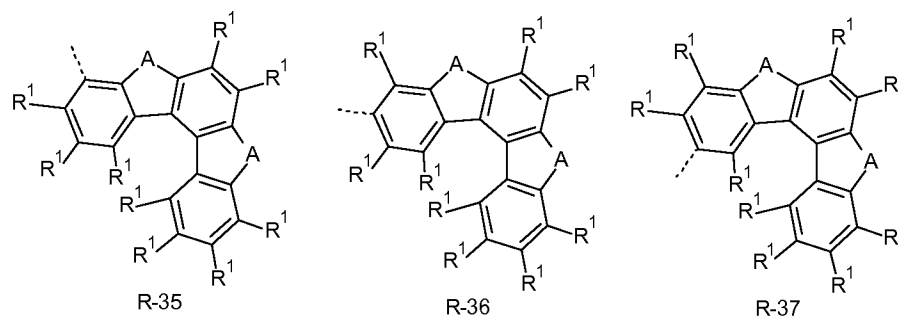
- 15 -



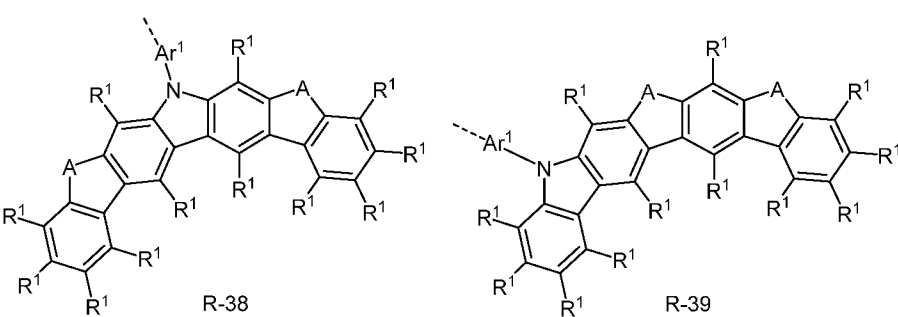
5



10



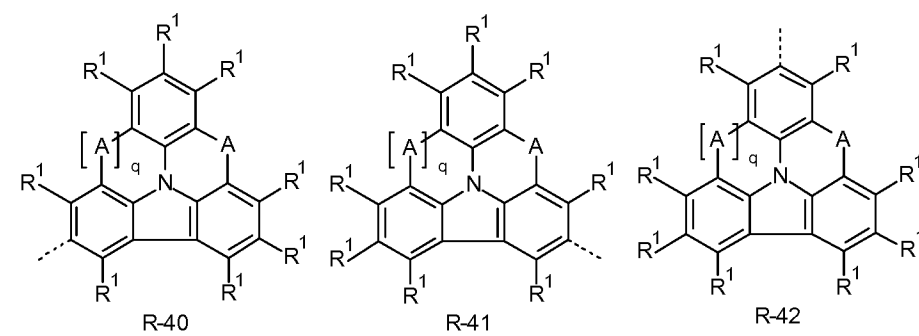
15



20

25

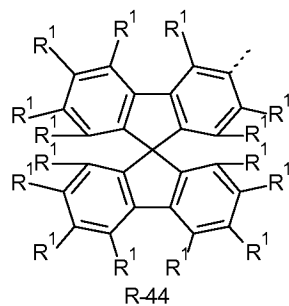
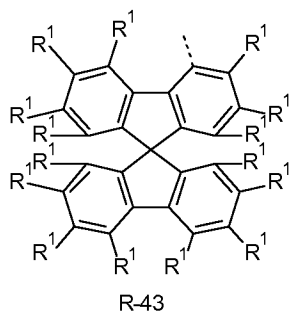
30



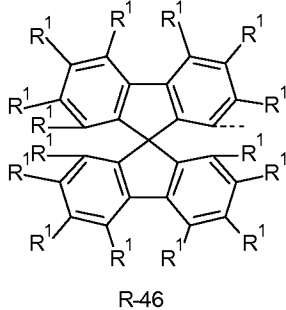
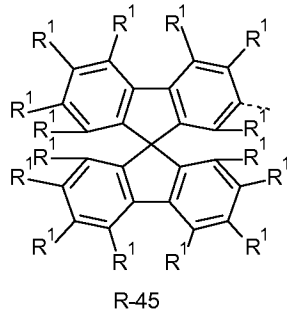
35

- 16 -

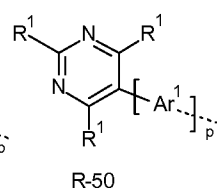
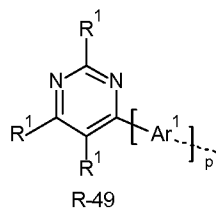
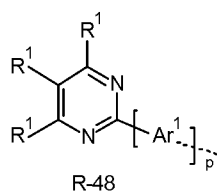
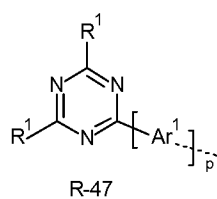
5



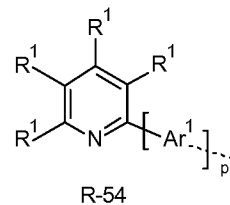
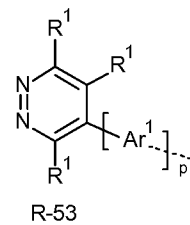
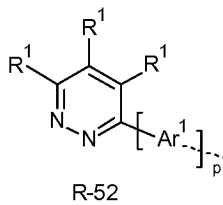
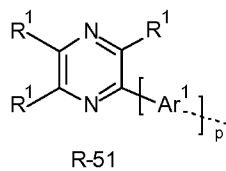
10



15



20

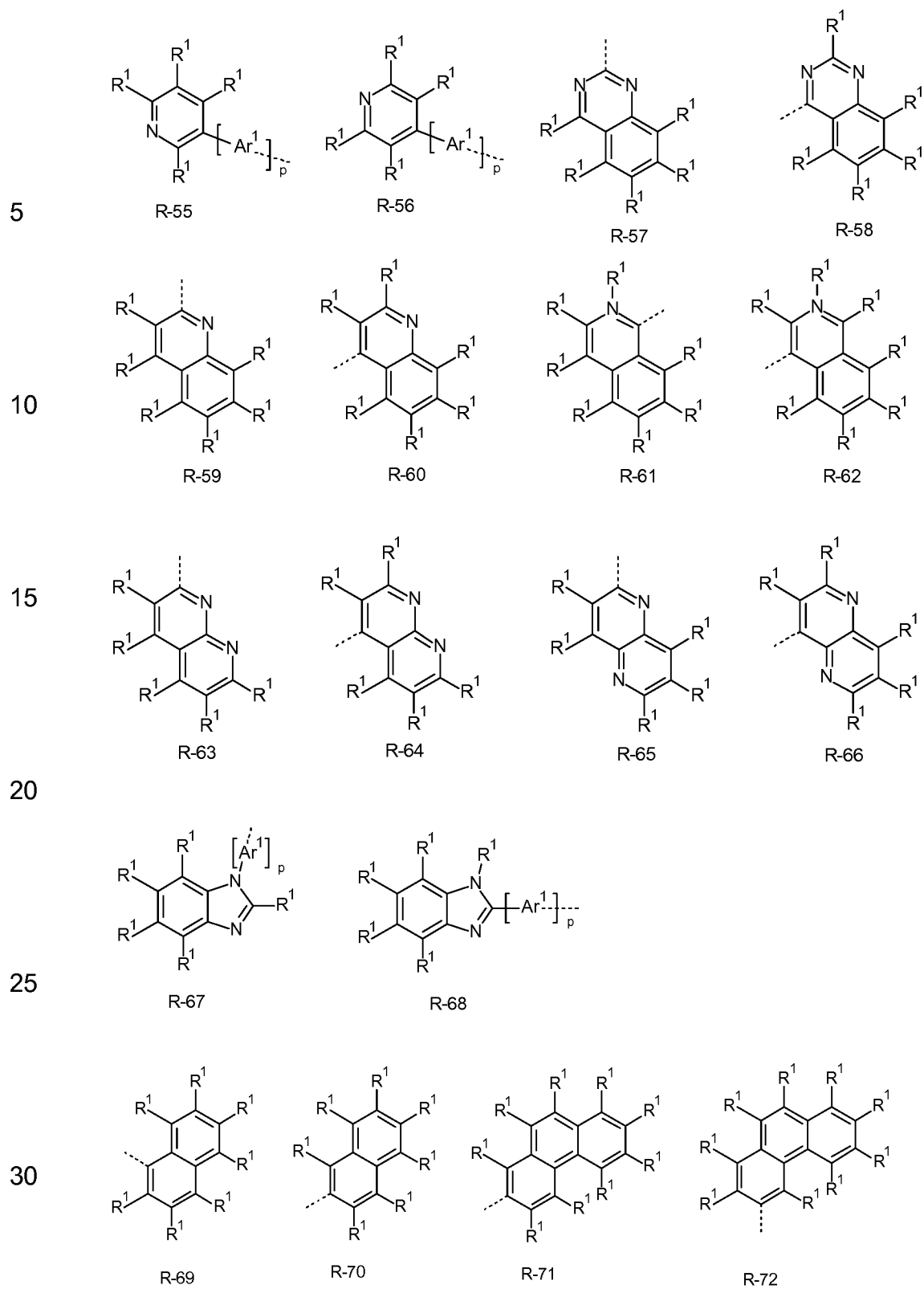


25

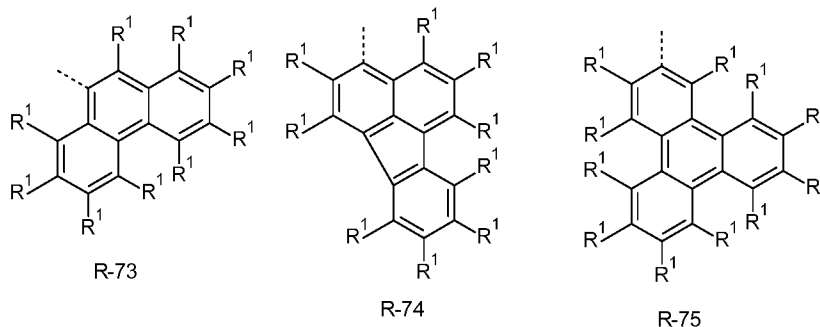
30

35

- 17 -



- 18 -



wobei R^1 die oben genannten Bedeutungen aufweist, die gestrichelte Bindung die Bindung an das Stickstoffatom darstellt und weiterhin gilt:

Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

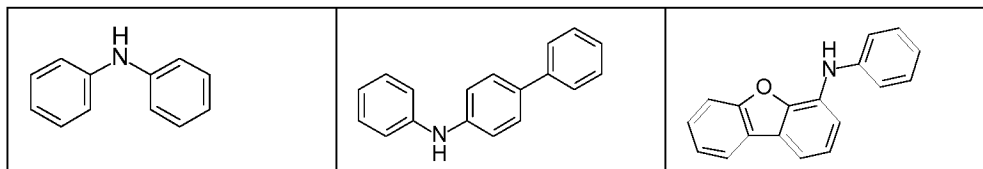
A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, NR^1 , O oder S;

p ist 0 oder 1, wobei p = 0 bedeutet, dass die Gruppe Ar^1 nicht vorhanden ist und dass die entsprechende aromatische bzw. heteroaromatische Gruppe direkt an das Stickstoffatom gebunden ist;

q ist 0 oder 1, wobei q = 0 bedeutet, dass an dieser Position keine Gruppe A gebunden ist und an die entsprechenden Kohlenstoffatome statt dessen Reste R^1 gebunden sind.

Dabei sind die Strukturen R-1 bis R-46 und R-69 bis R-75 bevorzugt.

Bevorzugte Amine sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen.



35

- 19 -

5

10

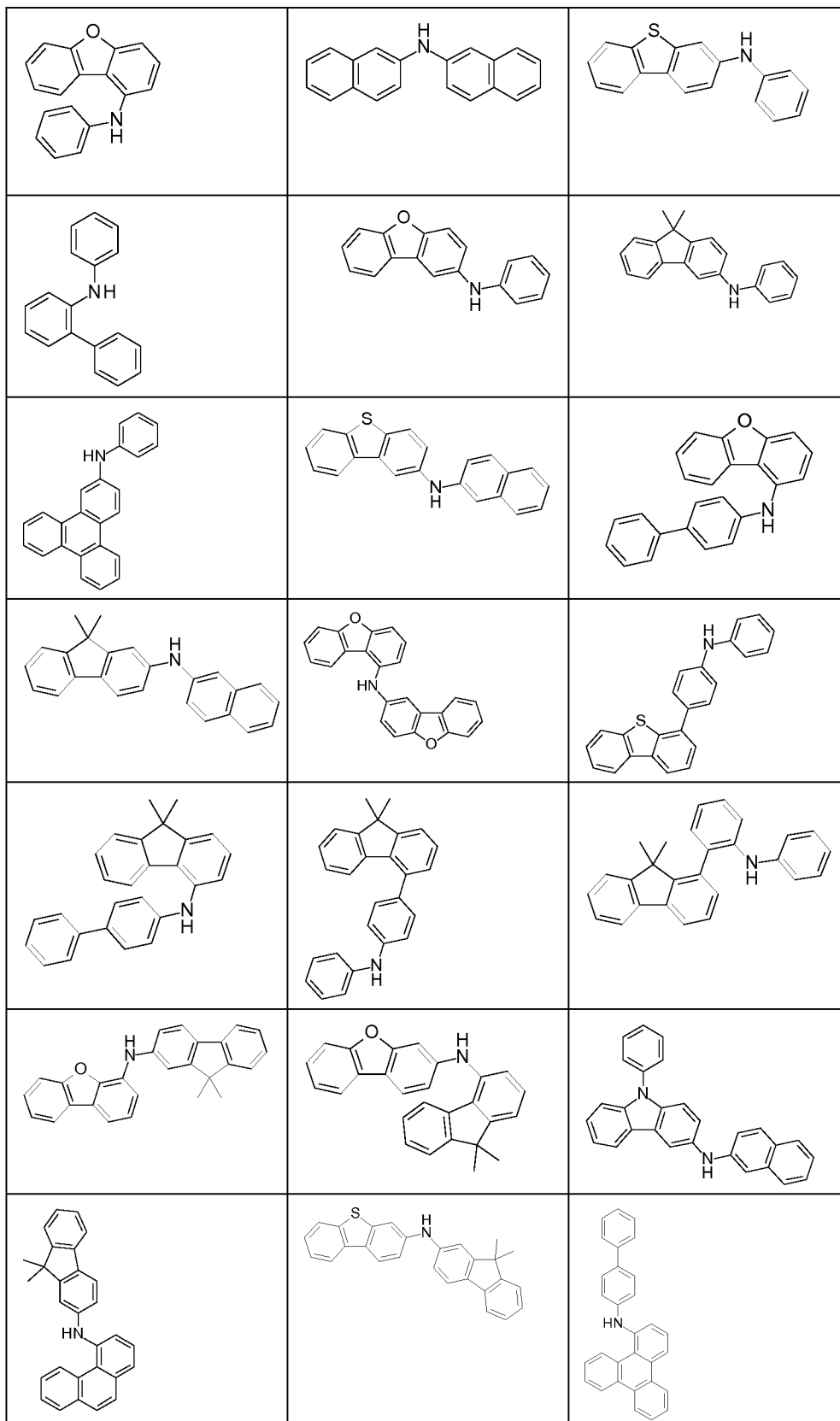
15

20

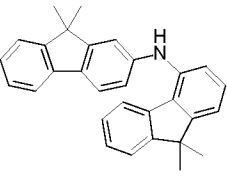
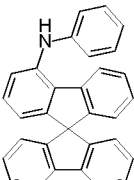
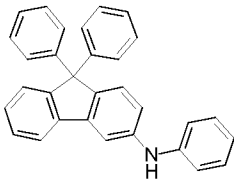
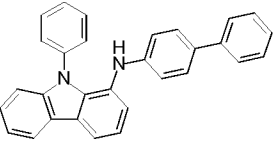
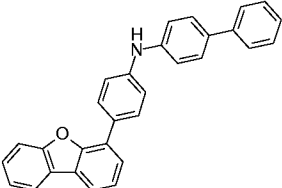
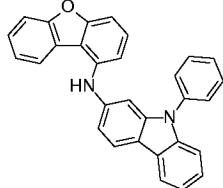
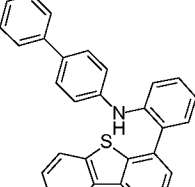
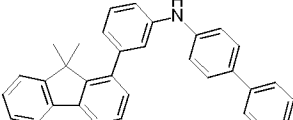
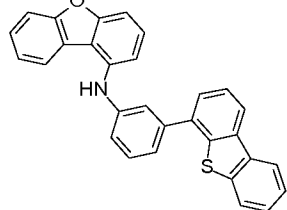
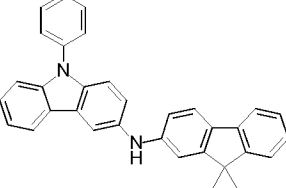
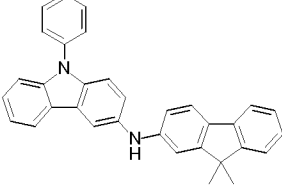
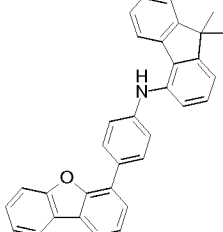
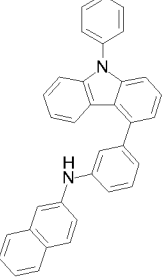
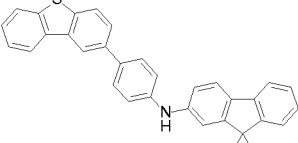
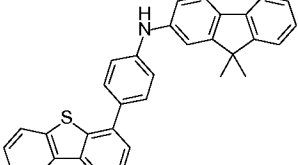
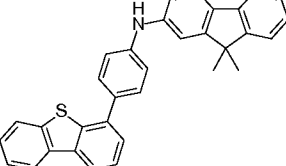
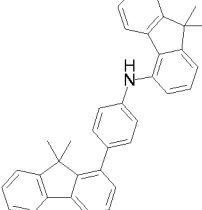
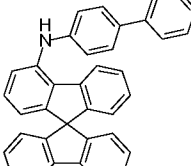
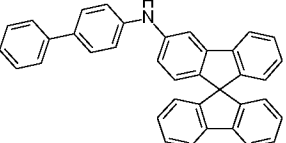
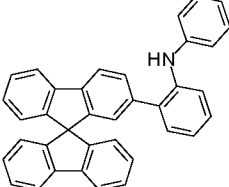
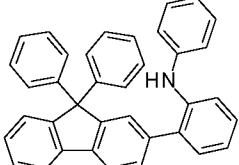
25

30

35

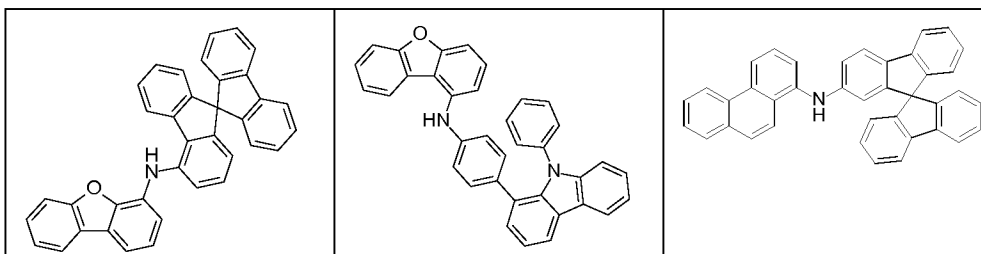


- 20 -

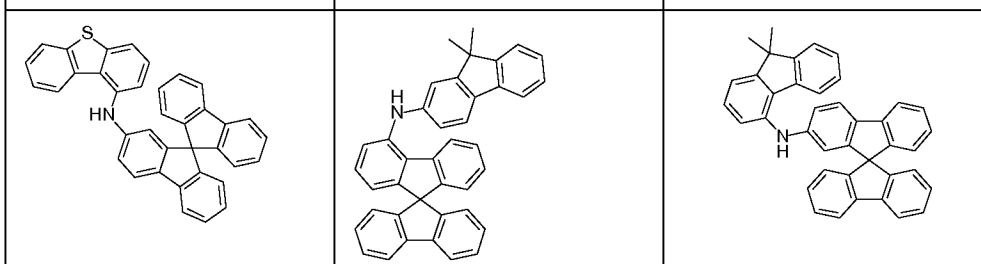
			
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			

- 21 -

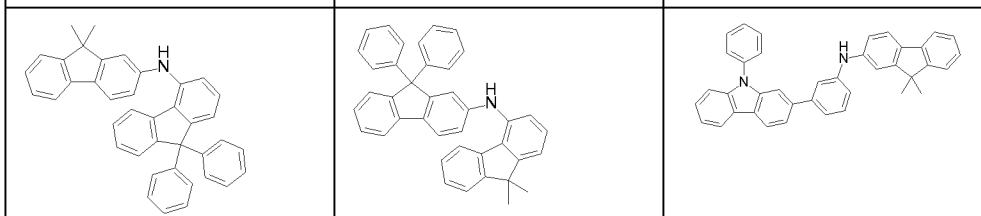
5



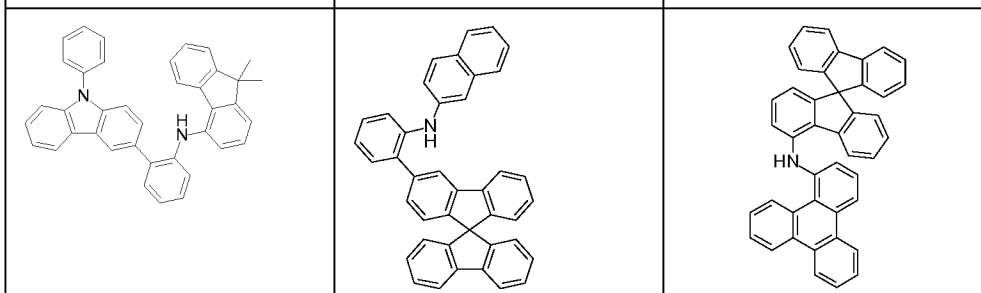
10



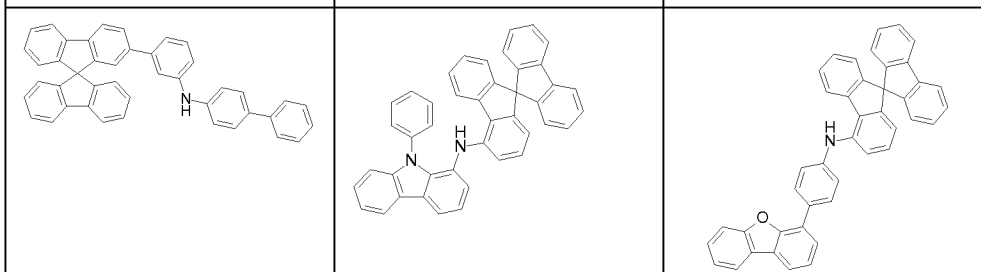
15



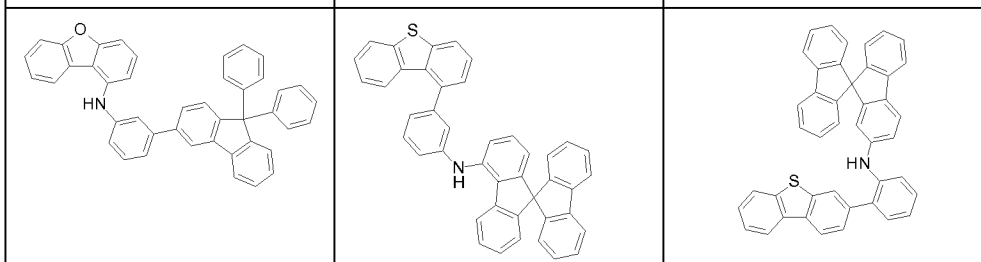
20



25

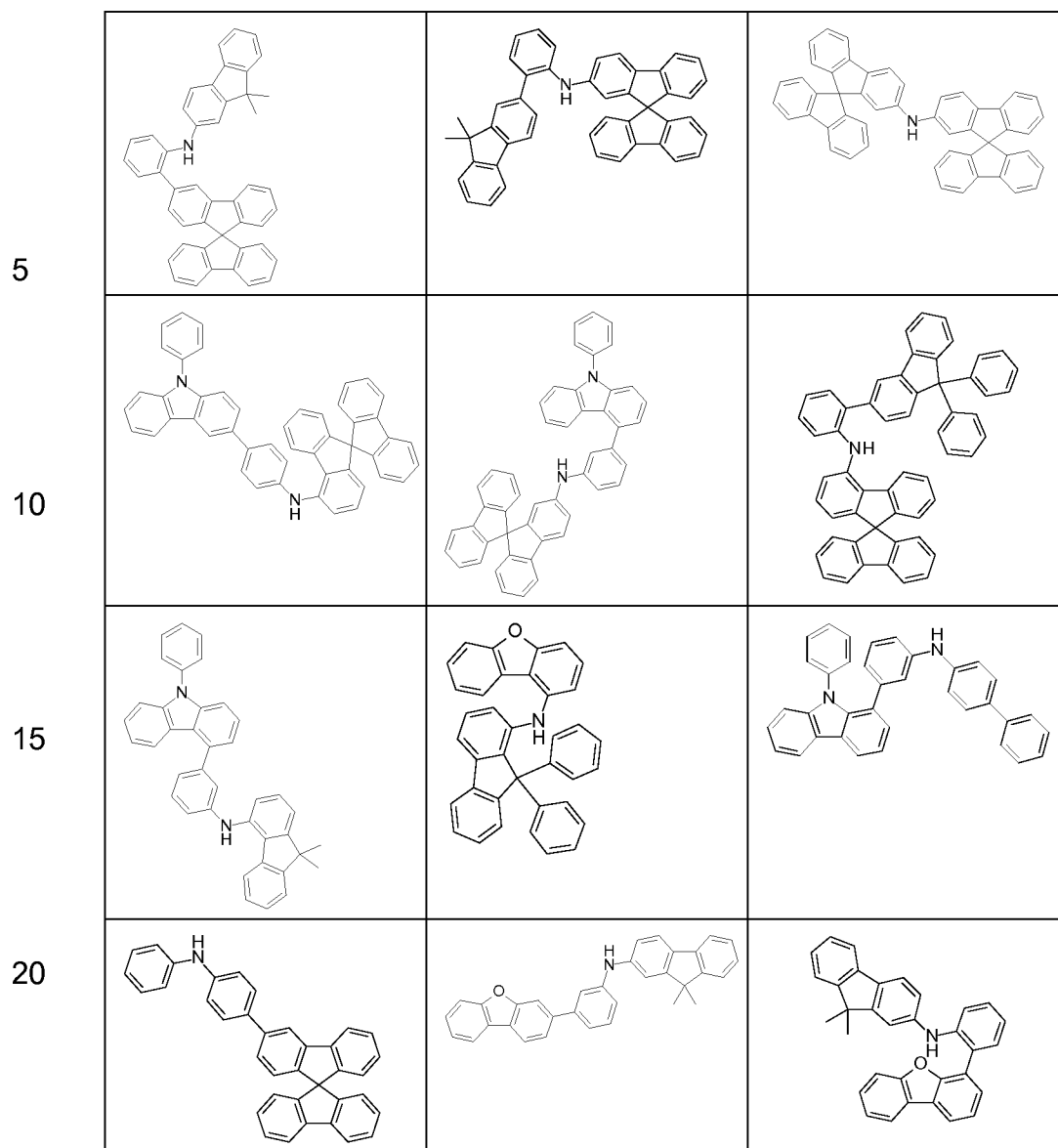


30



35

- 22 -



25 Die Abgangsgruppe in der Arylverbindung bzw. die Gruppe X in der Verbindung der Formel (2), also $\text{Ar}-(\text{X})_n$, ist bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus optional substituiertem Alkylsulfonat, optional substituiertem Arylsulfonat, Halogenid und Diazonium. Beispiele für optional substituierte Alkylsulfonate sind Trifluormethylsulfonat (Triflat, CF_3SO_3^-)

30 und Methylsulfonat (Mesylat, CH_3SO_3^-). Beispiele für optional substituierte Arylsulfonate sind Phenylsulfonat ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3^-$) und Tolylsulfonat (Tosylat, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$). Beispiele für Halogenide sind Cl, Br und I. Bevorzugt ist die Abgangsgruppe bzw. die Gruppe X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triflat, Phenylsulfonat und Tosylat, besonders bevorzugt Triflat.

35

Bevorzugt ist der Index n in der Verbindung der Formel (2) gleich 1, 2, 3, 4 oder 5, besonders bevorzugt gleich 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt gleich 1.

5 Das aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem in der Arylverbindung bzw. die Gruppe Ar in Formel (2) stellt bevorzugt ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ring-
10 atomen dar, welches mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann. Dabei ist die Aryl- bzw. Heteroarylgruppe, an die die Abgangsgruppe X gebunden ist, bevorzugt keine elektronenarme Gruppe. Die Gruppe Ar stellt daher bevorzugt ein rein aromatisches Ringsystem oder ein elek-
tronenreiches heteroaromatisches Ringsystem dar. Eine elektronenarme Heteroarylgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Sechsring-
15 Fünfring-Heteroarylgruppe, welche mindestens ein Stickstoffatom enthält, oder eine Fünfring-Heteroarylgruppe, welche mindestens zwei Heteroatome enthält, die ausgewählt sind aus N, O oder S, wobei mindestens ein Heteroatom für N steht. Dabei können an diese Heteroarylgruppen jeweils noch weitere Aryl- oder Heteroarylgruppen ankondensiert sein. Dagegen ist eine elek-
tronenreiche Heteroarylgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung eine
20 Fünfring-Heteroarylgruppe, welche genau ein Heteroatom enthält, das ausgewählt ist aus O, S oder N, wobei der Stickstoff substituiert ist und wobei noch weitere Arylgruppen an den Fünfring ankondensiert sein können. Bei-
spiele für elektronenreiche Heteroarylgruppen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Indenocarbazol
25 und Indolocarbazol.

Geeignete aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme in der Aryl-
verbindung bzw. geeignete Gruppen Ar in Formel (2) sind ausgewählt aus
30 Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, Fluoren, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein
kann, Spirofluoren, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft
sein kann, Naphthalin, welches über die 1- oder 2-Position verknüpft sein
35 kann, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, welches über die 1-, 2-,

- 24 -

3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzofuran, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzothiophen, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Phenanthren oder Triphenylen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können.

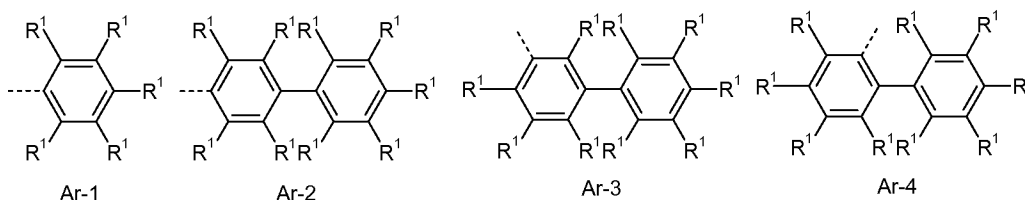
5

Weiterhin bevorzugt stellt das aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem in der Arylverbindung bzw. Ar in Formel (2) ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 10 bis 30 aromatischen Ringatomen dar, welches mindestens zwei miteinander kondensierte aromatische bzw. heteroaromatische Ringe aufweist, wobei der eine aromatische bzw. heteroaromatische Ring in einer ortho-Position zur Bindung an die Abgangsgruppe bzw. zur Bindung an X an den anderen aromatischen Ring ankondensiert ist. Dies gilt auch beispielsweise für Dibenzofuran oder Dibenzothiophen, welches jeweils in 1-Position eine Abgangsgruppe trägt, oder für Carbazol, welches in 4-Position eine Abgangsgruppe trägt.

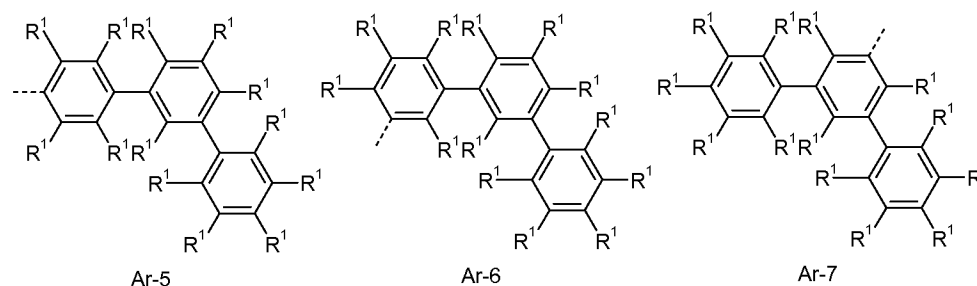
15

Beispiele für geeignete aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme in der Arylverbindung bzw. für geeignete Gruppen Ar sind dabei die Gruppen der folgenden Formeln Ar-1 bis Ar-53,

20



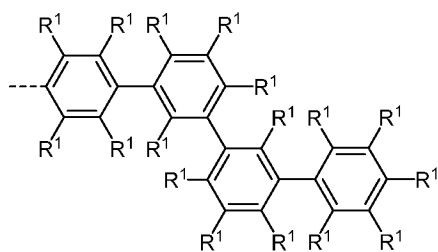
25



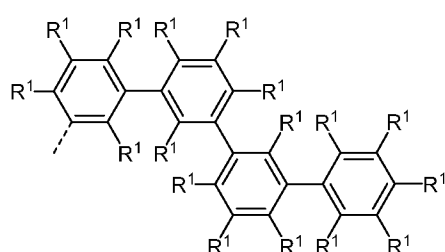
30

35

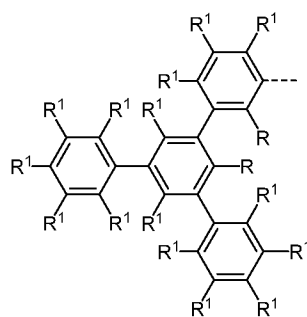
- 25 -



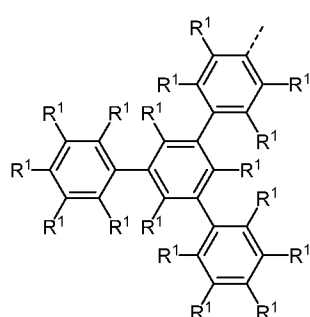
Ar-8



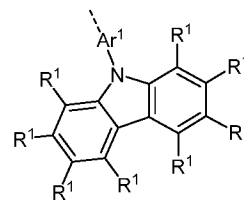
Ar-9



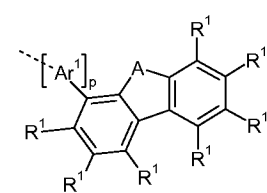
Ar-10



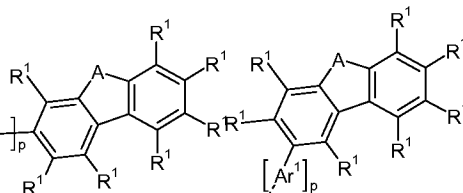
Ar-11



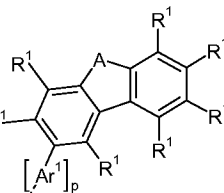
Ar-12



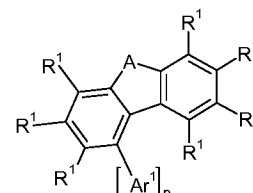
Ar-13



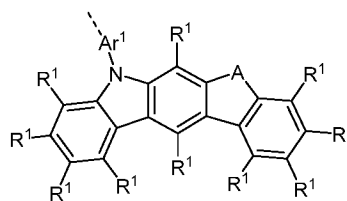
Ar-14



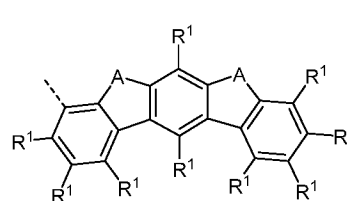
Ar-15



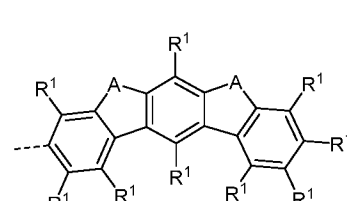
Ar-16



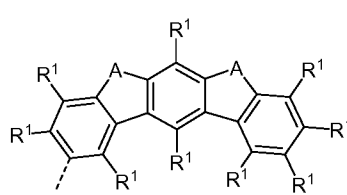
Ar-17



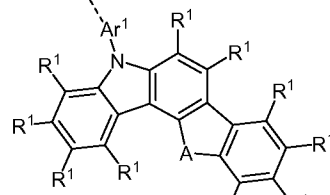
Ar-18



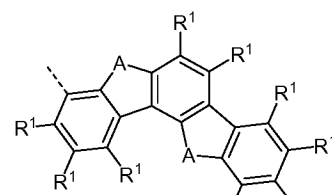
Ar-19



Ar-20

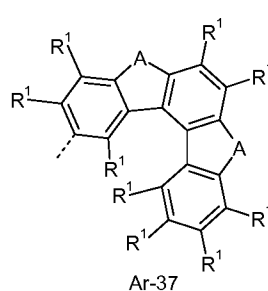
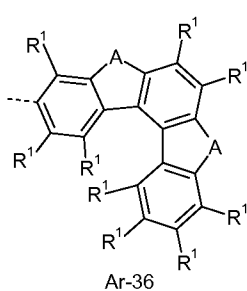
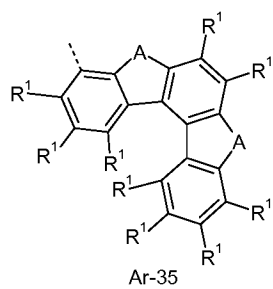
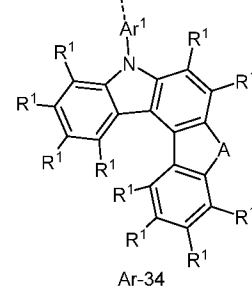
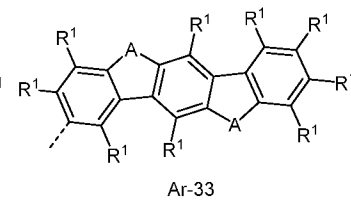
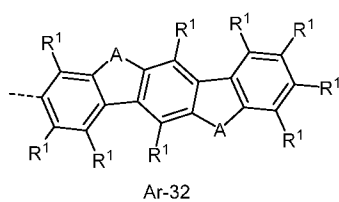
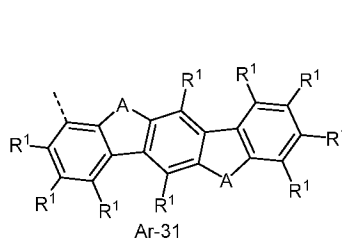
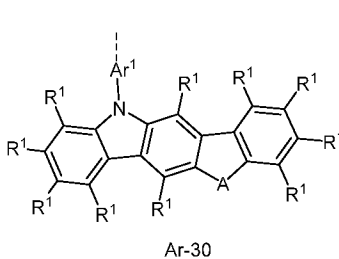
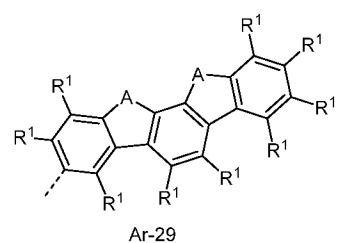
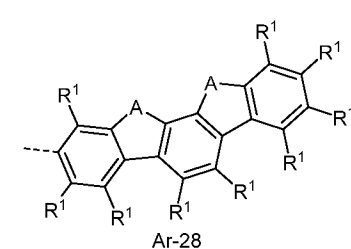
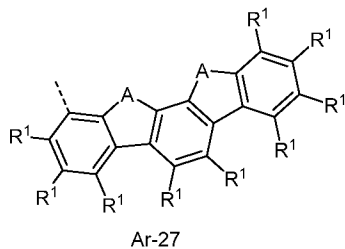
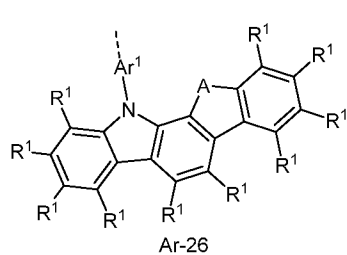
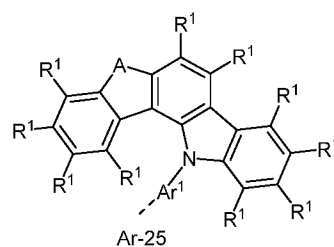
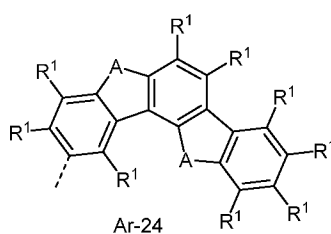
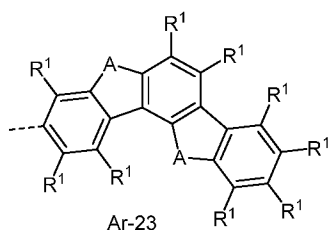


Ar-21

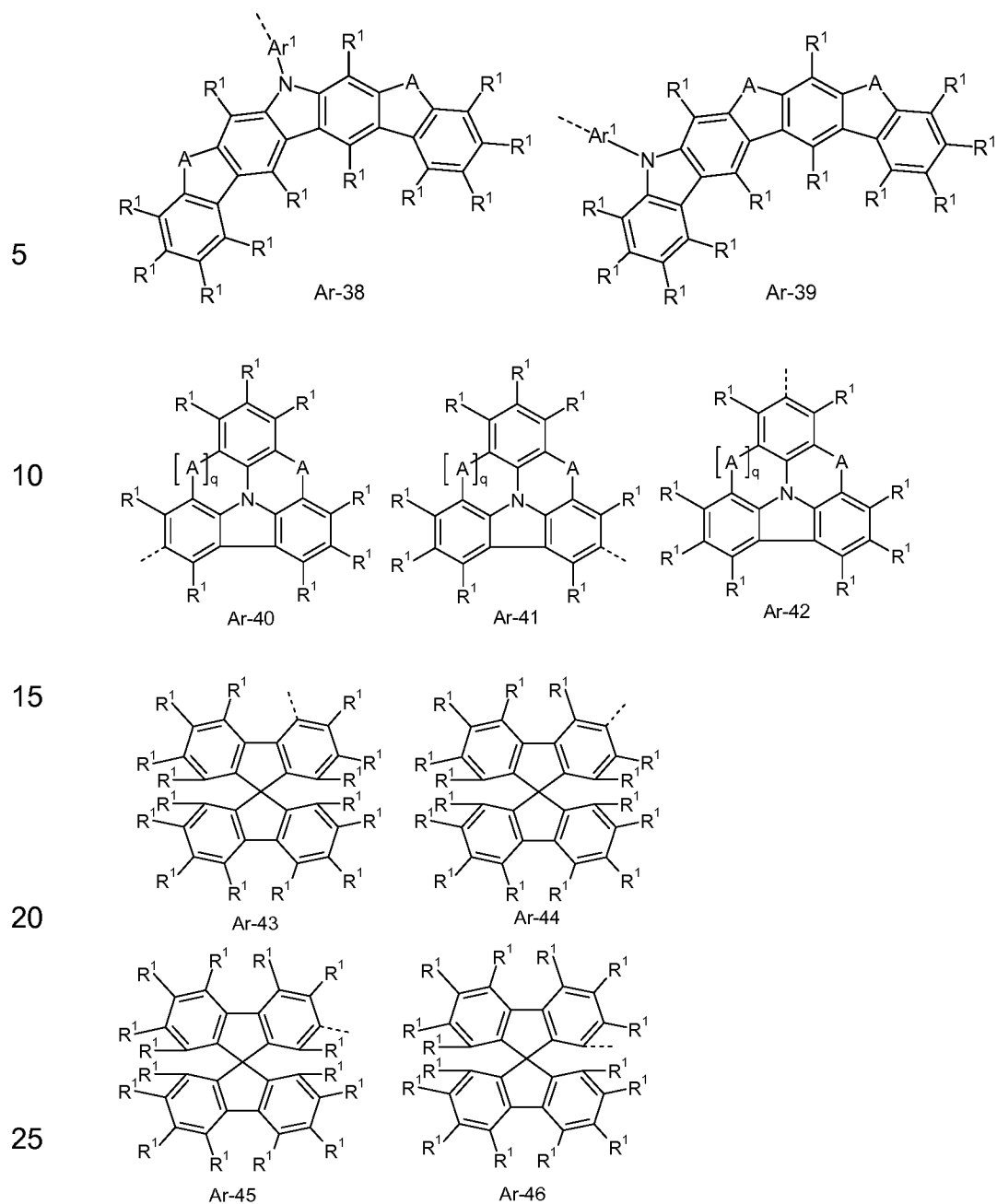


Ar-22

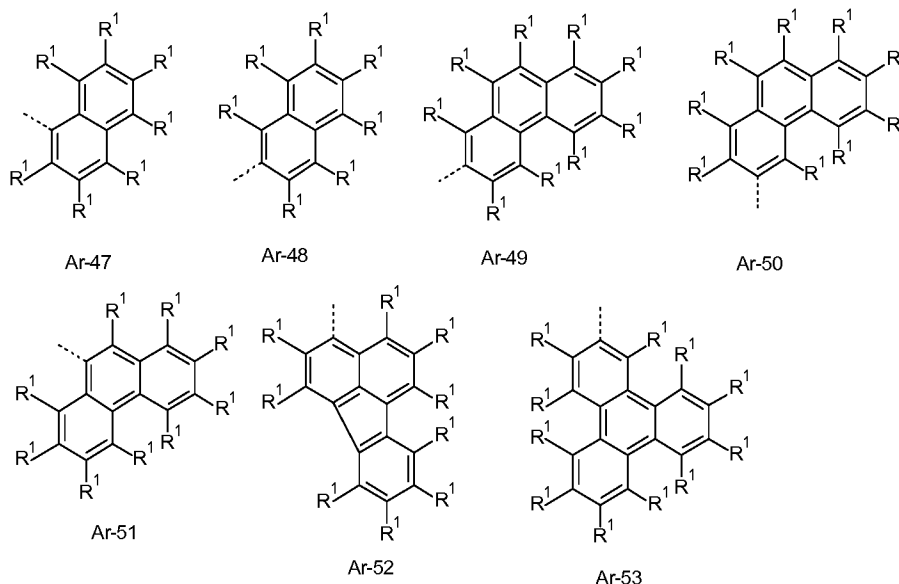
- 26 -



- 27 -



- 28 -



wobei R^1 die oben genannten Bedeutungen aufweist, die gestrichelte Bindung die Bindung an die Abgangsgruppe, also X in der Verbindung $Ar-(X)_n$, darstellt bzw. im Reaktionsprodukt die Bindung an das Stickstoffatom darstellt und weiterhin gilt:

Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, NR^1 , O oder S;

p ist 0 oder 1, wobei $p = 0$ bedeutet, dass die Gruppe Ar^1 nicht vorhanden ist und dass die entsprechende aromatische bzw. heteroaromatische Gruppe direkt an die Abgangsgruppe bzw. die Gruppe X gebunden ist;

q ist 0 oder 1, wobei $q = 0$ bedeutet, dass an dieser Position keine Gruppe A gebunden ist und an die entsprechenden Kohlenstoffatome statt dessen Reste R^1 gebunden sind.

Wenn die oben genannten Gruppen für R, R' bzw. Ar mehrere Gruppen A aufweisen, so kommen hierfür alle Kombinationen aus der Definition von A

in Frage. Bevorzugte Ausführungsformen sind dann solche, in denen eine Gruppe A für NR^1 und die andere Gruppe A für $\text{C}(\text{R}^1)_2$ steht oder in denen beide Gruppen A für NR^1 stehen oder in denen beide Gruppen A für O stehen.

- 5 Wenn A für NR^1 steht, steht der Substituent R^1 , der an das Stickstoffatom gebunden ist, bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht dieser Substituent R^1 gleich oder ver-
10 schieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches keine kondensierten Arylgruppen aufweist und welches keine kondensierten Heteroarylgruppen, in denen zwei oder mehr aromatische bzw. heteroaromatische 6-Ring-
15 Gruppen direkt aneinander ankondensiert sind, aufweist, und welches jeweils auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann. Bevorzugt sind Phenyl, Biphenyl, Terphenyl und Quaterphenyl mit Verknüpfungsmustern, wie vorne für Ar-1 bis Ar-11 aufgeführt, wobei diese Strukturen statt durch R^1 durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert
20 sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

- Wenn A für $\text{C}(\text{R}^1)_2$ steht, stehen die Substituenten R^1 , die an dieses Kohlenstoffatom gebunden sind, bevorzugt gleich oder verschieden bei
25 jedem Auftreten für eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder für eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt steht R^1 für eine Methylgruppe oder für eine Phenylgruppe. Dabei können die Reste R^1
30 auch miteinander ein Ringsystem bilden, was zu einem Spirosystem führt.

- Dabei können die Arylverbindungen $\text{Ar}(\text{X})_n$ auch sterisch anspruchsvolle Gruppen Ar enthalten, ebenso wie Gruppen Ar, welche mit sterisch anspruchsvollen Gruppen R^1 , beispielsweise in ortho-Position zur Bindung an
35 die Abgangsgruppe X, substituiert sind, da das erfindungsgemäße Ver-

- 30 -

fahren auch mit sterisch anspruchsvollen Arylverbindungen $\text{Ar}-(\text{X})_n$ zu guten Ausbeuten führt.

Bevorzugt ist R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, CN, $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{N}(\text{R}^2)_2$ oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$ oder $-\text{O}-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr Reste R^1 miteinander verknüpft sein und so einen Ring bilden. Besonders bevorzugt ist R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, CN, $\text{N}(\text{R}^2)_2$ oder einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr Reste R^1 miteinander verknüpft sein und so einen Ring bilden.

Bevorzugt ist R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, CN, $\text{Si}(\text{R}^3)_3$, $\text{N}(\text{R}^3)_2$ oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^3-$ oder $-\text{O}-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr Reste R^2 miteinander verknüpft sein und so einen Ring bilden. Besonders bevorzugt ist R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F,

- 31 -

5 CN, $N(R^3)_2$ oder einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können, oder ein aromatisches oder hetero-

aromatisches Ringsystem mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr Reste R^2 miteinander verknüpft sein und so einen Ring bilden.

10 Bevorzugt ist R^3 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen.

15 Die als Reaktionsprodukt erhaltenen Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, dass in der Arylverbindung an die Stelle der Bindung zur Abgangsgruppe bzw. die Stelle der Bindung zu X eine Bindung Ar-N tritt, wobei N das Stickstoffatom der Arylaminoverbindung bezeichnet. Bevorzugte Verfahrensprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind somit Kombinationen der oben als bevorzugt angegebenen Arylverbindung und Arylaminoverbindung.

20 Erfindungsgemäß wird die Reaktion in Anwesenheit von Litium-tert-butanolat ($LiOtBu$) als Base durchgeführt. Die Base wird bevorzugt zu Beginn der Reaktion zur Mischung hinzugegeben.

25 Die Base wird bevorzugt in einer Menge von 0.5 bis 10 Äquivalenten, bezogen auf die Stoffmenge an eingesetzter Arylverbindung, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0.6 bis 6 Äquivalente, ganz besonders bevorzugt 1 bis 4 Äquivalente und am stärksten bevorzugt 2 bis 3 Äquivalente an Base eingesetzt. Enthält die Arylverbindung mehr als eine Ab-

30 gangsgruppe, wird die Base entsprechend der Stoffmenge der Abgangsgruppen in der eingesetzten Arylverbindung eingesetzt.

35 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Palladiumverbindung als Katalysator eingesetzt. Diese kann entweder zu Beginn der Reaktion oder zu einem späteren Zeitpunkt zugegeben werden. Es ist bevorzugt, wenn der

- 32 -

Katalysator erst nach abgeschlossener Zugabe der Base zur Mischung hinzugegeben wird. Der Katalysator kann aber auch bereits in der Mischung vorhanden sein, wenn die Base zugegeben wird. Unter dem Begriff „Katalysator“ im Rahmen der vorliegenden Anmeldung soll sowohl eine tatsächlich katalytisch aktive Spezies als auch eine Katalysatorvorstufe verstanden werden, welche in der Reaktionsmischung die katalytisch aktive Spezies bildet. Bevorzugte Katalysatoren im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sind homogene Katalysatoren, also Katalysatoren, welche im Reaktionsmedium gelöst vorliegen. Als Katalysatoren können generell solche Verbindungen eingesetzt werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik für palladium-katalysierte C-N-Kupplungsreaktionen verwendet werden. Diese sind dem Fachmann der organischen Synthese prinzipiell bekannt.

Der Katalysator wird bevorzugt in einer Menge von 0.001 bis 10.0 mol-% eingesetzt, besonders bevorzugt 0.01 bis 5.0 mol-%, ganz besonders bevorzugt 0.1 bis 3.0 mol-%, insbesondere 0.5 bis 2.5 mol-% bezogen auf die Arylverbindung. Enthält die Arylverbindung mehr als eine Abgangsgruppe, wird der Katalysator entsprechend der Stoffmenge der Abgangsgruppen in der eingesetzten Arylverbindung zugegeben.

Der Katalysator umfasst Palladium sowie einen oder mehrere Liganden. Der Katalysator kann als eine einzige Verbindung, umfassend sowohl das Palladium als auch einen oder mehrere Liganden, zugegeben werden. Alternativ kann der Katalysator in situ in der Reaktionsmischung aus separat zugegebener Palladiumverbindung und Ligand gebildet werden.

Geeignete Palladiumverbindungen, die als eigenständige Katalysatoren ohne zusätzliche Liganden eingesetzt werden können, sind ausgewählt aus Pd(PPh₃)₄, Pd-iPr-cinnamyl-Cl CX31 (CAS-Nr. 884879-23-6), Pd-SiPR-cinnamyl-Cl CX32 (CAS-Nr. 884879-24-7), Pd-PEPPSI-iPR (CAS-Nr. 905459-27-0) und Pd-PEPPSI-iPent (CAS-Nr. 1158652-41-5).

Geeignete Palladiumverbindungen als Katalysatorbestandteile, die mit zusätzlichen Liganden eingesetzt werden, sind ausgewählt aus PdCl₂ (CAS-Nr. 7647-10-1), Pd(OAc)₂ (CAS-Nr. 3375-31-3), (CH₃CN)₂PdCl₂

- 33 -

(CAS-Nr. 14592-56-4), Bis(dibenzylidenaceton)palladium ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) (CAS-Nr. 32005-36-0) und Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) (CAS-Nr. 51364-51-3). Bevorzugt ist $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

Die Liganden sind bevorzugt ausgewählt aus monodentaten und oligodentaten Liganden, insbesondere monodentaten Liganden. Bevorzugte Liganden sind ausgewählt aus Phosphenen, Phosphiten, Aminen, Amino-phosphenen und N-heterocyclischen Carbenen. Geeignete Phosphine und Amine zur Verwendung als Liganden sind in WO 2011/008725, WO 2006/074315 und US 6307087 offenbart. Geeignete N-heterocyclische Carbene zur Verwendung als Liganden sind in CA 2556850 offenbart. Bevorzugt sind monodentate und bidentate Phosphine, insbesondere monodentate Phosphine.

Geeignete Phosphine als Liganden sind ausgewählt aus Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos, CAS-Nr. 657408-07-6), Dicyclohexylphosphino-2',6'-di-isopropoxybiphenyl (RuPhos, CAS-Nr. 787618-22-8), Di-tert-butyl(2',4',6'-triisopropyl-3,6-dimethoxybiphenyl-2-yl)phosphin (*t*BuBrettPhos, CAS-Nr. 1160861-53-9), Dicyclohexyl(2',4',6'-triisopropyl-3,6-dimethoxybiphenyl-2-yl)phosphin (BrettPhos, CAS-Nr. 1070663-78-3), Trimethylphosphin (CAS-Nr. 594-09-2), Triethylphosphin (CAS-Nr. 554-70-1), Tripropylphosphin (CAS-Nr. 2234-97-1), Triisopropylphosphin (CAS-Nr. 6476-36-4), Tributylphosphin (CAS-Nr. 998-40-3), Tri-tert-butyl-phosphin (CAS-Nr. 13716-12-6), Triphenylphosphin (CAS-Nr. 603-35-0), Di-tert-butyl-chloro-phosphin (CAS-Nr. 13716-10-4), Trimethylphosphit (CAS-Nr. 121-45-9), Triethylphosphit (CAS-Nr. 122-52-1), Tripropylphosphit (CAS-Nr. 923-99-9), Triisopropylphosphit (CAS-Nr. 116-17-6), Tributylphosphit (CAS-Nr. 102-85-2), Tricyclohexylphosphit (CAS-Nr. 15205-58-0), Tri(o-tolyl)phosphin (CAS-Nr. 6163-58-2), Triisopropylphosphin (CAS-Nr. 6476-36-4), Tricyclohexylphosphin (CAS-Nr. 2622-14-2), 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP, CAS-Nr. 98327-87-8), 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (CAS-Nr. 23936-60-9), 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan (CAS-Nr. 6411-21-8), 1,2-Bis(dipropylphosphino)ethan (CAS-Nr. 86071-87-6), 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan (CAS-Nr. 87532-69-2), 1,2-Bis(dibutyl-phosphino)ethan (CAS-Nr. 4141-59-7), 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (CAS-Nr. 23743-26-2), 1,3-Bis(dicyclo-

- 34 -

- hexyl-phosphino)propan (CAS-Nr. 103099-52-1), 1,3-Bis(diisopropylphosphino)propan (CAS-Nr. 91159-11-4), 1,4-Bis(diisopropylphosphino)butan (CAS-Nr. 80499-19-0), 2,4-Bis(dicyclohexylphosphino)pentan (CAS-Nr. 96377-46-7) und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferroce (dppf, CAS-Nr. 12150-46-8). Weiterhin als Liganden geeignet sind Cy-JohnPhos (CAS-Nr. 247940-06-3), CataCxiu Pcy (CAS-Nr. 672937-60-9), Aphos (CAS-Nr. 932710-63-9), XantPhos (CAS-Nr. 161265-03-8) und XPhos (CAS-Nr. 564483-18-7). Bevorzugte Liganden sind SPhos, XPhos und CPhos, besonders bevorzugt SPhos.
- Die Palladiumverbindung und der Phosphinligand werden für Monophosphine bevorzugt in einem Verhältnis Pd : Phosphin im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 4 eingesetzt, besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 1.5 bis 1 : 2.5 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 1.8 bis 1 : 2.2. Für Biphosphine werden die Palladiumverbindung und der Phosphinligand bevorzugt in einem Verhältnis Pd : Phosphin im Bereich von 1 : 0.5 bis 1 : 2 eingesetzt, besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 0.75 bis 1 : 1.5, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 0.9 bis 1 : 1.1.
- Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in flüssiger Phase in Lösung oder Suspension durchgeführt. Dabei fällt je nach Abgangsgruppe das Lithiumsalz, beispielsweise Lithiumtriflat, im Laufe der Reaktion aus der Reaktionsmischung aus. Es kann dabei ein beliebiges aprotisches organisches Lösemittel eingesetzt werden. Geeignet sind die dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Synthese bekannten Lösemittel mit Eignung zur Verwendung in palladiumkatalysierten C-N-Kupplungsreaktionen. Unter Eignung zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Reaktionen wird insbesondere verstanden, dass diese inert gegenüber den Reaktionsbedingungen sind. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind ausgewählt aus Benzol, Toluol, 1,2-Xylol, 1,3-Xylol, 1,4-Xylol, Mesitylen, Tetrahydrofuran (THF), 1,4-Dioxan, Dimethoxyethan (dme) und Bis(2-methoxyethyl)ether (diglyme). Bevorzugt werden wasserfreie Lösungsmittel eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind Toluol, 1,2-Xylol, 1,3-Xylol, 1,4-Xylol und Mesitylen, insbesondere Toluol.

- 35 -

Die Reaktion kann unter Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, beispielsweise unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn auf die konsequente Einhaltung sehr guter Inertbedingungen geachtet wird, wie sie beispielsweise in einer Glovebox vorliegen.

10 Die Reaktionsdauer beträgt typischerweise zwischen wenigen Minuten und einigen Tagen, bevorzugt zwischen wenigen Minuten und 100 h, besonders bevorzugt zwischen 15 Minuten und 80 h und ganz besonders bevorzugt zwischen 2 h und 30 h. Die angegebenen Zeiten beziehen sich auf die Gesamtdauer der Reaktion.

15 Die Reaktionstemperatur beträgt bevorzugt zwischen 0 und 300 °C, besonders bevorzugt zwischen 20 und 200 °C, ganz besonders bevorzugt zwischen 60 und 150 °C. Die angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich auf die Hauptphase der Reaktion, während der alle Komponenten in der Mischung vorliegen und die C-N-Bindungsknüpfung stattfindet.
20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion unter Rückfluss durchgeführt, so dass sich die Reaktionstemperatur anhand des verwendeten Lösemittels bestimmt. Daher ist eine bevorzugte Reaktionstemperatur bei Verwendung von Toluol als Lösemittel 100 °C, bei 1,2-Xylol 144 °C, bei 1,3-Xylol 139 °C, bei 1,4-Xylol 138 °C und bei
25 Mesitylen 165 °C.

Typischerweise wird die Base zusammen mit den Reaktanden, also der Arylaminoverbindung und der Arylverbindung, in einem Lösemittel vorgelegt und inertisiert. Parallel dazu wird die Katalysatorlösung vorbereitet,
30 wobei bevorzugt dasselbe Lösemittel verwendet wird, welches auch in der Reaktionslösung verwendet wird. Die Katalysatorlösung wird dann zu der Reaktionsmischung zugegeben und die Mischung bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht. Alternativ kann der Katalysator bzw. die Palladiumverbindung und der Ligand auch in fester Form zugegeben werden.

35

Die allgemeine Reaktionsführung und Aufarbeitung sowie die verwendeten Geräte und Reaktionsgefäße sind nicht genauer spezifiziert. Der Fachmann kann unter Beachtung der Ausführungsbeispiele und unter Hinzuziehung seines allgemeinen Fachwissens geeignete Ausführungsformen auswählen. Insbesondere geeignet sind solche Methoden, wie sie dem
5 Fachmann allgemein für Hartwig-Buchwald-Kupplungen bekannt sind.

Wenn es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte um sekundäre Arylamine handelt, werden diese bevorzugt als Zwischenstufe zur Herstellung tertiärer Arylamine eingesetzt. Wenn es sich
10 bei den im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkten um tertiäre Arylamine handelt, werden diese bevorzugt als Funktionsmaterialien in elektronischen Vorrichtungen eingesetzt. Dabei sind die elektronischen Vorrichtungen beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs),
15 organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen
20 lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs) und organischen Laserdioden (O-Laser). Bevorzugt werden die erhaltenen Verfahrensprodukte als Lochtransportmaterialien und/oder als fluoreszierende Emittermaterialien und/oder als Elektronenblockiermaterialien und/oder als Exzitonenblockiermaterialien und/oder als Matrixmaterialien in elektronischen
25 Vorrichtungen verwendet, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Es sind jedoch auch andere Verwendungen möglich, abhängig vom Grundkörper der Produkte und den zusätzlich zur Aminogruppe vorhandenen Substituenten.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von LiOtBu als Base in einer palladiumkatalysierten Kupplungsreaktion zwischen einer Arylaminoverbindung und einer Arylverbindung. Die Arylaminoverbindung und die Arylverbindung sind dabei wie oben angegeben definiert.

35

- 37 -

Das erfindungsgemäße Verfahren, kombiniert mit einer vorausgehenden Suzuki-Kupplung, ermöglicht die selektive Funktionalisierung aromatischer bzw. heteroaromatischer Verbindungen. So ist es beispielsweise möglich, in einer Arylverbindung, welche mit zwei Abgangsgruppen substituiert ist, von denen eine Abgangsgruppe ein Halogenid und die andere ein Sulfonat ist, zunächst selektiv das Halogenid mit einem Boronsäurederivat in einer Suzuki-Kupplung umzusetzen und dann in einem weiteren Schritt das Sulfonat in einer C-N-Kupplungsreaktion gemäß der vorliegenden Erfindung. Alternativ ist es möglich, zunächst selektiv das Sulfonat mit einem Boronsäurederivat in einer Suzuki-Kupplung umzusetzen und dann in einem weiteren Schritt das Halogenid in einer C-N-Kupplungsreaktion gemäß der vorliegenden Erfindung umzusetzen. Dabei lässt sich über die Wahl des Katalysatorsystems bestimmen, ob selektiv die Sulfonat-Abgangsgruppe oder selektiv die Halogenid-Abgangsgruppe umgesetzt wird. So erhält man eine selektive Umsetzung der Halogenid-Abgangsgruppe, beispielsweise Bromid, in der Suzuki-Kupplung, wenn Tri-ortho-tolylphosphin als Ligand eingesetzt wird, insbesondere in einem Verhältnis Pd : Phosphin in der Größenordnung von 1 : 4. Weiterhin erhält man eine selektive Umsetzung der Sulfonat-Abgangsgruppe, beispielsweise Triflat, in der Suzuki-Kupplung, wenn dppb (1,4-Bis(diphenylphosphino)butan) als Ligand eingesetzt wird, insbesondere in einem Verhältnis Pd : Phosphin in der Größenordnung von 1 : 4. Als weitere Reaktionsbedingungen eignen sich Bedingungen, wie sie üblicherweise für Suzuki-Kupplungen verwendet werden, also beispielsweise der Einsatz von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ als Palladiumverbindung, Na_2CO_3 oder K_2CO_3 als Base und eine Mischung aus Toluol oder einem anderen organischen Lösemittel und Wasser als Reaktionsmedium.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber Verfahren gemäß dem Stand der Technik die folgenden Vorteile auf:

- 1) Die Verwendung von LiOtBu führt im Vergleich zu anderen Basen, insbesondere im Vergleich zu NaOtBu oder KOtBu , zu einer deutlich verbesserten Ausbeute. Dies gilt vor allem beim Einsatz von Sulfonaten, insbesondere von Triflat, als Abgangsgruppe. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich unter anderem dadurch aus, dass eine hohe

Ausbeute an Produkt und eine geringe Bildung von Nebenprodukten auftritt.

- 5 2) Auch bei der Verwendung sterisch anspruchsvoller Arylaminoverbindungen bzw. sterisch anspruchsvoller Arylverbindungen als Edukte wird im erfindungsgemäßen Verfahren nur wenig Nebenprodukt in Form einer Defunktionalisierung oder einer Kupplung der verwendeten Base beobachtet. Dies stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber der Verwendung von NaOtBu oder KOtBu als Base dar.
- 10 3) Die Verwendung von LiOtBu als Base führt zu einer hohen Reinheit der erhaltenen Verbindungen. Dies ist gerade für den Einsatz der Verbindungen als Funktionsmaterialien in elektronischen Vorrichtungen von großer Bedeutung. Dabei wird die Bildung von Nebenprodukten, welche sich bereits in geringer Menge abträglich auf die Leistungsdaten der
- 15 elektronischen Vorrichtung auswirken, durch die Verwendung von LiOtBu zurückgedrängt.
- 4) Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch in einem Maßstab, wie es für die industrielle Anwendung erforderlich ist, also in einem Maßstab
- 20 von bis zu mehreren Kilogramm durchgeführt werden.
- 5) Das Verfahren kann mit einer geringen Menge an eingesetztem Katalysator und unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden.

25 Die folgenden Beispiele dienen der Verdeutlichung und detaillierten Beschreibung der Erfindung, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

Beispiele

30 Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die jeweiligen Angaben in eckigen Klammern bzw. die zu einzelnen Verbindungen angegebenen Nummern

35 beziehen sich auf die CAS-Nummern der literaturbekannten Verbindungen.

- 39 -

Beispiel 1: Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einer Glovebox werden das Triflat, das Amin und die Base unter einer Argonatmosphäre abgewogen. Nach Zugabe von Katalysator und Ligand wird das Lösungsmittel hinzugefügt und das Gefäß verschlossen. Das Reaktionsgefäß wird aus der Glovebox ausgeschleust und im Ölbad bei 110 °C Innentemperatur für 16 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine Probe entnommen und per HPLC analysiert.

Beispiel 2: Variation der Base

In der folgenden Reaktion wird Pd-iPr-cinnamyl-Cl CX31 (CAS-Nr. 884879-23-6) als Katalysator eingesetzt. Als Base wird LiOtBu gemäß der vorliegenden Erfindung bzw. als Vergleich gemäß dem Stand der Technik NaOtBu oder KOtBu eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Dabei führt die Reaktion mit LiOtBu als Base zu einer deutlich besseren Ausbeute im Vergleich zu NaOtBu oder KOtBu, und auch bei Reduktion der Katalysatormenge wird weiterhin eine gute Ausbeute erhalten.

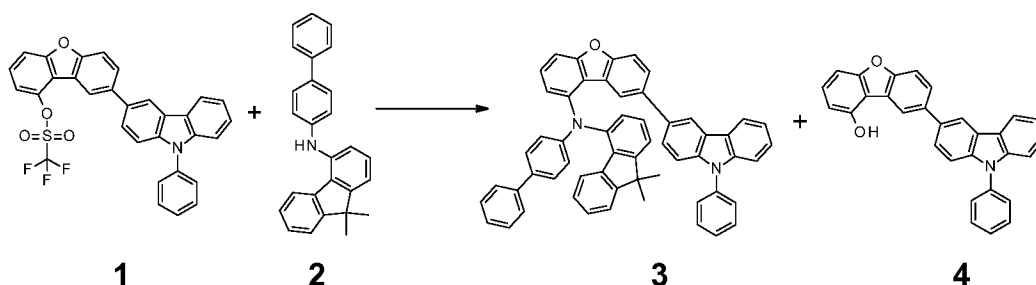


Tabelle 1^[a]: Variation der Base für Pd-iPr-cinnamyl-Cl CX31 als Katalysator

Bsp.	[Pd] [mol%]	Base (200 mol%)	A ₁ [%]	A ₂ [%]	A ₃ [%]	A ₄ [%]
1 (Vgl.)	2	NaOtBu	0	12	58	25
2 (Vgl.)	2	KOtBu	0	28	1	52
3	2	LiOtBu	1	3	91	1
4	0.5	LiOtBu	11	17	40	30

[a] Reaktionsbedingungen: 0.44 mmol Trifluormethansulfonsäure-8-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-dibenzofuran-1-yl-ester **1**, 0.48 mmol Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-4-yl)-amin **2**, 8 mL Toluol, 110 °C, 16 h. Flächenprozentage bestimmt durch HPLC.

Beispiel 3: Verwendung eines anderen Katalysatorsystems

- 40 -

In diesem Beispiel wird die Reaktion aus Beispiel 2 mit einem anderen Katalysatorsystem unter Variation der Menge an Katalysator und Base durchgeführt. Hierfür wird als Katalysator ein System aus Pd(OAc)₂ und SPhos verwendet (Tabelle 2).

Tabelle 2: Optimierung der Versuchsparmeter für das Pd(OAc)₂ / SPhos / LiOtBu System.^[a]

Bsp.	Pd(OAc) ₂ [mol%]	SPhos [mol%]	LiOtBu [mol%]	A ₁ [%]	A ₂ [%]	A ₃ [%]	A ₄ [%]
1	1	2	220	2	6	82	8
2	1	2	150	8	3	75	8
3	1	2	110	25	3	57	12
4	0.5	1	220	2	8	74	14
5	1	1	220	2	6	83	5
6	1	1.5	220	1	8	82	6
7	2	4	200	0	3	94	0
8	2	4	250	0	3	95	0
9	2	4	300	0	3	95	0

[a] Reaktionsbedingungen: 0.44 mmol Trifluormethansulfonsäure-8-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-dibenzofuran-1-yl-ester **1**, 0.48 mmol Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-4-yl)-amin **2**, 8 mL Toluol, 110 °C, 16 h. Flächenprozent bestimmt durch HPLC.

Beispiel 4: Verwendung unterschiedlicher Liganden und unterschiedlicher Substrate

In diesem Beispiel wird die Reaktion mit anderen Liganden und anderen Substraten unter Beibehaltung von Pd(OAc)₂ als Palladiumquelle und LiOtBu als Base durchgeführt (Tabellen 3 und 4).

a) Umsetzung eines Dibenzofurantriflats mit Bis(para-biphenyl)amin

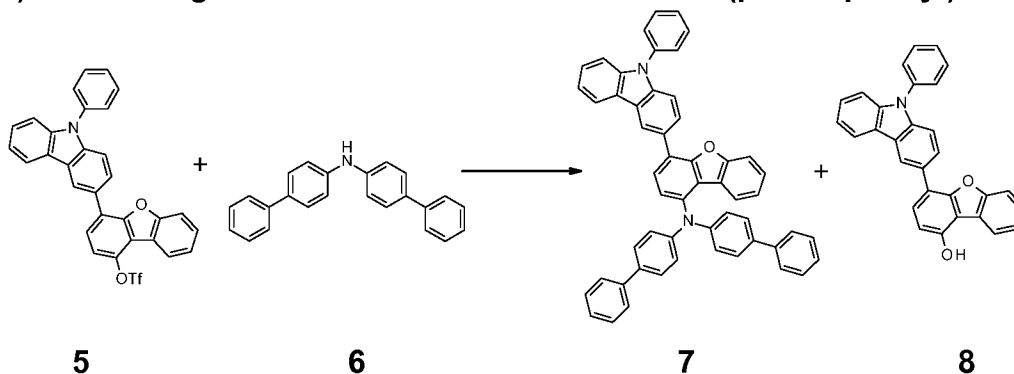
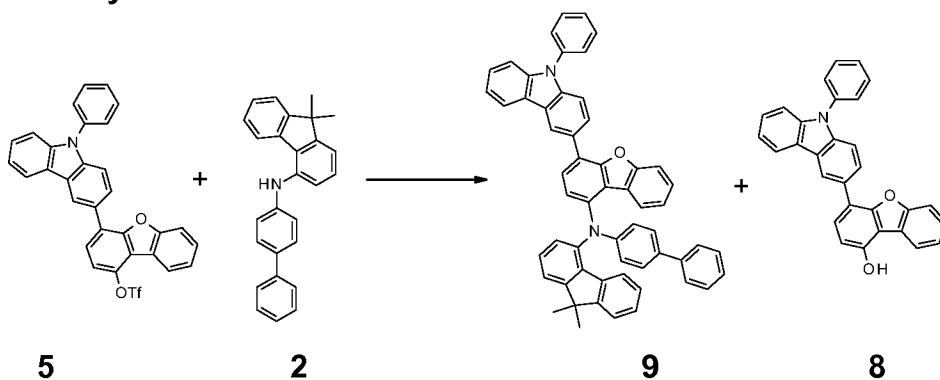


Tabelle 3^[a]: Variation des Liganden

Bsp.	Ligand	A ₅ [%]	A ₆ [%]	A ₇ [%]	A ₈ [%]
1	SPhos 4 mol%	0.02	0.69	96.4	k.A.
2	XantPhos 2 mol%	0.09	4.79	71.3	k.A.
3	CPhos 4 mol%	0.54	1.09	95.8	k.A.
4	XPhos 4 mol%	0.32	0.76	96.9	k.A.

[a] Reaktionsbedingungen: 0.60 mmol Trifluormethansulfonsäure-4-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-dibenzofuran-1-yl-ester **5**, 0.60 mmol Bis-biphenyl-4-yl-amin **6**, 250 mol% LiOtBu, 2 mol% Pd(OAc)₂, 6.0 ml Toluol, 110 °C, 16 h. Flächenprozent bestimmt durch HPLC.

b) Umsetzung eines Dibenzofurantriflats mit einem para-Biphenyl-4-fluorenyl-amin

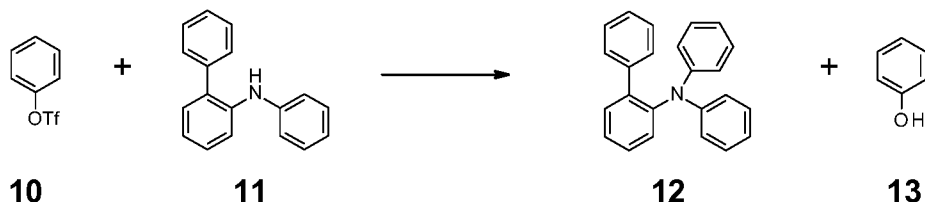
Tabelle 4^[a]: Variation der Liganden

Bsp.	Ligand	A ₅ [%]	A ₂ [%]	A ₉ [%]	A ₈ [%]
1	SPhos	1.37	4.71	84.0	k.A.
2	XPhos	0.75	2.98	87.5	k.A.

[a] Reaktionsbedingungen: 0.35 mmol Trifluormethansulfonsäure-4-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-dibenzofuran-1-yl-ester **5**, 0.39 mmol Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-4-yl)-amin **2**, 220 mol% LiOtBu, 2 mol% Pd(OAc)₂, 4 mol% Ligand, 6.0 ml Toluol, 110 °C, 16 h. Flächenprozent bestimmt durch HPLC.

Beispiel 5: Verwendung unterschiedlicher Substrate

In diesem Beispiel werden die Reaktionsbedingungen aus Tabelle 3, Eintrag 4 und Tabelle 4, Eintrag 2 auf andere Substrate übertragen (Tabelle 5). Dafür wird in diesem Beispiel Phenyltriflat mit ortho-Biphenyl-phenylamin als sterisch anspruchsvollem sekundären Amin umgesetzt. Dabei führt die Reaktion mit LiOtBu als Base zu einer signifikant besseren Ausbeute im Vergleich zu NaOtBu.

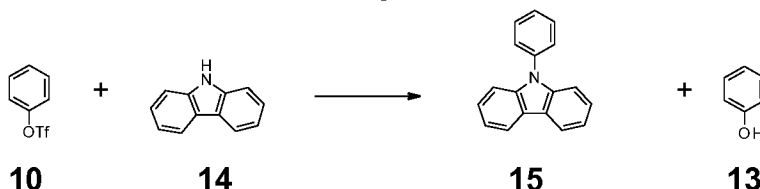
**Tabelle 5^[a]:**

Bsp.	Base	A ₁₀ [%]	A ₁₁ [%]	A ₁₂ [%]	A ₁₃ [%]
1	LiOtBu	0	15.3	76.4	k.A.
2 (Vgl.)	NaOtBu	0	91.3	2.3	k.A.

[a] Reaktionsbedingungen: 0.86 mmol Phenyl-trifluormethansulfonat **10**, 0.95 mmol Biphenyl-2-yl-phenylamin **11**, 220 mol% Base, 2 mol% Pd(OAc)₂, 4 mol% XPhos, 5.7 ml Toluol, 110 °C, 16 h. Flächenprozent bestimmt durch HPLC.

Beispiel 6: Umsetzung von Phenyltriflat mit Carbazol

In diesem Beispiel wird als sekundäres Amin Carbazol eingesetzt, also ein Amin, in dem die beiden aromatischen Gruppen miteinander verknüpft sind (Tabelle 6). Dabei führt die Reaktion mit LiOtBu als Base zu einer deutlich besseren Ausbeute im Vergleich zu NaOtBu.

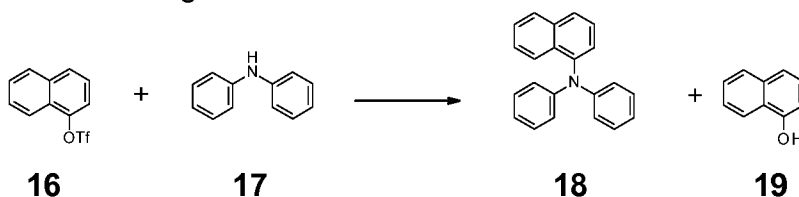
**Tabelle 6^[a]:**

Bsp.	Base	A ₁₀ [%]	A ₁₄ [%]	A ₁₅ [%]	A ₁₃ [%]
1	LiOtBu	0	k.A.	96.1	k.A.
2 (Vgl.)	NaOtBu	0	k.A.	77.8	k.A.

[a] Reaktionsbedingungen: 0.86 mmol Phenyl-trifluormethansulfonat **10**, 0.95 mmol Carbazol **14**, 220 mol% Base, 2 mol% Pd(OAc)₂, 4 mol% XPhos, 5.7 ml Toluol, 110 °C, 16 h. Flächenprozent bestimmt durch HPLC.

Beispiel 7: Umsetzung von 1-Naphthyltriflat mit sekundärem Amin

In diesem Beispiel wird als Arylverbindung 1-Naphthyltriflat eingesetzt, also eine Verbindung mit einer kondensierten Arylgruppe (Tabelle 7). Dabei führt die Reaktion mit LiOtBu als Base zu einer signifikant besseren Ausbeute im Vergleich zu NaOtBu.

**Tabelle 7^[a]:**

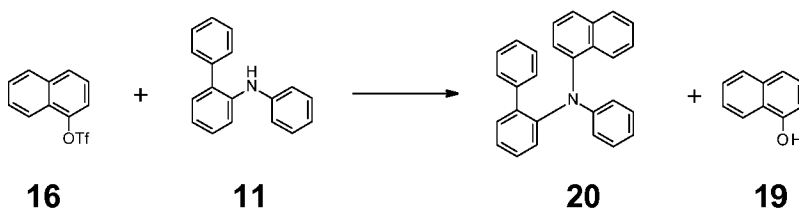
10

Bsp.	Base	A ₁₆ [%]	A ₁₇ [%]	A ₁₈ [%]	A ₁₉ [%]
1	LiOtBu	0.5	3.2	94.1	0.2
2 (Vgl.)	NaOtBu	0	32.4	8.5	46.9

15 [a] Reaktionsbedingungen: 0.70 mmol 1-Naphthyl-trifluormethansulfonat **16**, 0.77 mmol Diphenylamin **17**, 220 mol% Base, 2 mol% Pd(OAc)₂, 4 mol% XPhos, 5.7 ml Toluol, 110 °C, 16 h. Flächenprozent bestimmt durch HPLC.

Beispiel 8: Umsetzung von 1-Naphthyltriflat mit sterisch anspruchsvollem sekundärem Amin

In diesem Beispiel wird als Arylverbindung 1-Naphthyltriflat, also eine Arylverbindung mit kondensierter Arylgruppe, mit Phenyl-ortho-biphenylamin als sterisch anspruchsvollem sekundären Amin umgesetzt (Tabelle 8). Dabei führt die Reaktion mit LiOtBu als Base zu einer guten Ausbeute, während mit NaOtBu als Base fast überhaupt keine Umsetzung zum tertiären Amin beobachtet wird.

**Tabelle 8^[a]:**

30

Bsp.	Base	A ₁₆ [%]	A ₁₁ [%]	A ₂₀ [%]	A ₁₉ [%]
1	LiOtBu	19.9	21.4	51.6	0
2 (Vgl.)	NaOtBu	0.1	55.9	0.4	35.6

- 44 -

[a] Reaktionsbedingungen: 0.70 mmol 1-Naphthyl-trifluormethansulfonat **16**, 0.77 mmol Biphenyl-2-yl-phenylamin **11**, 220 mol% Base, 2 mol% Pd(OAc)₂, 4 mol% XPhos, 5.7 ml Toluol, 110 °C, 16 h. Flächenprozentage bestimmt durch HPLC.

Beispiel 9: Umsetzung von sterisch anspruchsvollem Triflat und sterisch anspruchsvollem sekundären Amin

In diesem Beispiel wird ortho-Biphenyltriflat als sterisch anspruchsvolle Arylverbindung mit Phenyl-ortho-biphenylamin als sterisch anspruchsvollem Amin umgesetzt (Tabelle 9). Dabei führt die Reaktion mit LiOtBu als Base zu einer guten Ausbeute, während mit NaOtBu als Base überhaupt keine Umsetzung zum tertiären Amin beobachtet wird.

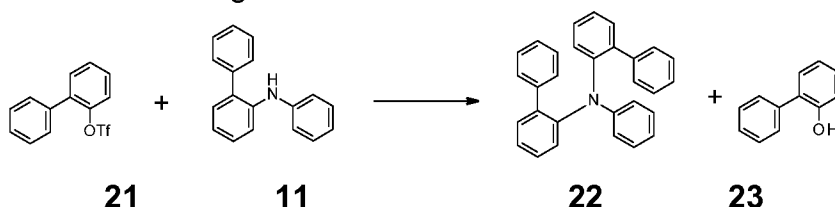


Tabelle 9^[a]:

Bsp.	Base	A ₂₁ [%]	A ₁₁ [%]	A ₂₂ [%]	A ₂₃ [%]
1	LiOtBu	3.3	29.9	21.2	2.5
2 (Vgl.)	NaOtBu	0	63.6	0	33.7

[a] Reaktionsbedingungen: 0.65 mmol Biphenyl-2-yl-trifluormethansulfonat **21**, 0.72 mmol Biphenyl-2-yl-phenylamin **11**, 220 mol% Base, 2 mol% Pd(OAc)₂, 4 mol% XPhos, 5.7 ml Toluol, 110 °C, 16 h. Flächenprozentage bestimmt durch HPLC.

Beispiel 10: Umsetzung von sterisch anspruchsvollem Triflat mit sekundärem Amin

In diesem Beispiel wird ortho-Biphenyltriflat als sterisch anspruchsvolle Arylverbindung mit Diphenylamin als sekundäres Amin umgesetzt (Tabelle 10). Dabei führt die Reaktion mit LiOtBu als Base zu einer sehr guten Ausbeute, während mit NaOtBu als Base überhaupt keine Umsetzung zum tertiären Amin beobachtet wird.

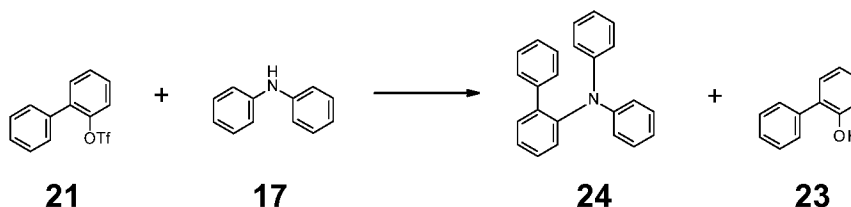


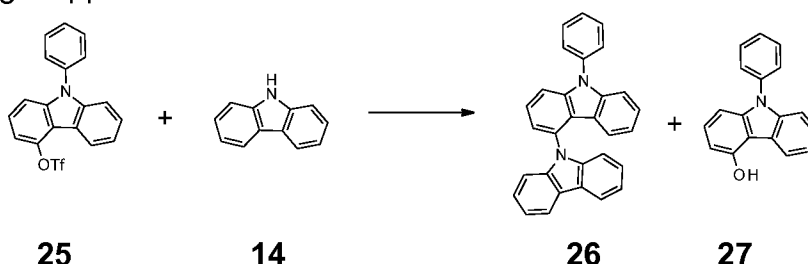
Tabelle 10^[a]:

Bsp.	Base	A ₂₁ [%]	A ₁₇ [%]	A ₂₄ [%]	A ₂₃ [%]
1	LiOtBu	0	5.5	89.7	0.3
2 (Vgl.)	NaOtBu	0	45.5	0	52.5

[a] Reaktionsbedingungen: 0.65 mmol Biphenyl-2-yl-trifluormethansulfonat **21**, 0.72 mmol Diphenylamin **17**, 220 mol% Base, 2 mol% Pd(OAc)₂, 4 mol% XPhos, 5.7 ml Toluol, 110 °C, 16 h. Flächenprozent bestimmt durch HPLC.

Beispiel 11: Umsetzung von sterisch anspruchsvollem 9-Phenyl-9H-carbazol-4-yl-trifluormethansulfonsäureester mit Carbazol

In diesem Beispiel wird ein Carbazolylderivat, welches in 4-Position mit Triflat als Abgangsgruppe substituiert ist, als sterisch anspruchsvolle Arylverbindung mit Carbazol als sekundärem Amin umgesetzt (Tabelle 11). Dabei führt die Reaktion mit LiOtBu als Base zu einer guten Ausbeute, während mit NaOtBu als Base überhaupt keine Umsetzung zum C-N-gekuppelten Produkt beobachtet wird.

Tabelle 11^[a]:

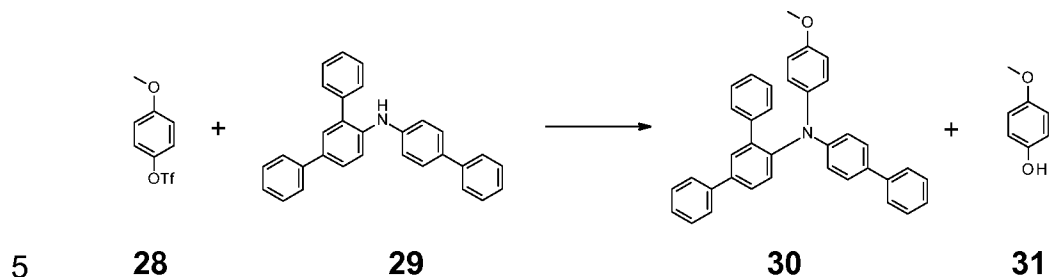
Bsp.	Base	A ₂₅ [%]	A ₁₄ [%]	A ₂₆ [%]	A ₂₇ [%]
1	LiOtBu	61.5	13.5	18.1	4.1
2 (Vgl.)	NaOtBu	0	92.4	0	2.0

[a] Reaktionsbedingungen: 0.50 mmol 9-Phenyl-9H-carbazol-4-yl-trifluormethansulfonsäureester **25**, 0.55 mmol Carbazol **14**, 220 mol% Base, 2 mol% Pd(OAc)₂, 4 mol% XPhos, 5.7 ml Toluol, 110 °C, 16 h. Flächenprozent bestimmt durch HPLC.

Beispiel 12: Umsetzung von elektronenreichem Triflat mit sterisch anspruchsvollem sekundären Amin

In diesem Beispiel wird para-Methoxyphenyl-triflat als Arylverbindung mit para-Biphenyl-2,4-(diphenyl)phenyl-amin als sterisch anspruchsvollem sekundärem Amin umgesetzt (Tabelle 12). Dabei führt die Reaktion mit LiOtBu als Base zu einer guten Ausbeute, während mit NaOtBu als Base fast keine Umsetzung zum tertiären Amin beobachtet wird.

- 46 -

Tabelle 12^[a]:

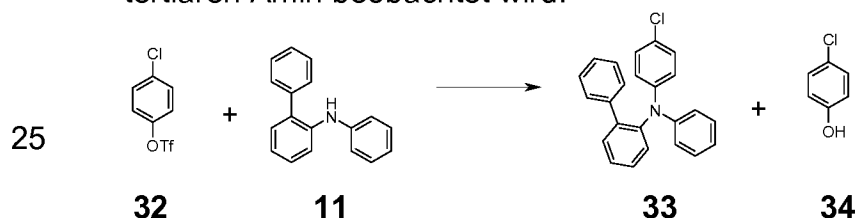
10

Bsp.	Base	A ₂₈ [%]	A ₂₉ [%]	A ₃₀ [%]	A ₃₁ [%]
1	LiOtBu	3.7	59.5	28.2	k.A.
2 (Vgl.)	NaOtBu	0	95.3	< 1.0	k.A.

[a] Reaktionsbedingungen: 0.76 mmol 4-Methoxyphenyl-trifluormethansulfonat **28**, 0.83 mmol 2,4-Diphenyl-N-(4-phenylphenyl)anilin **29**, 220 mol% Base, 2 mol% Pd(OAc)₂, 4 mol% XPhos, 5.7 ml Toluol, 110 °C, 16 h. Flächenprozent bestimmt durch HPLC.

15 **Beispiel 13: Selektivität der Umsetzung von Chloraryltriflat mit sterisch anspruchsvollem sekundären Amin**

In diesem Beispiel wird als Arylverbindung para-Chlorphenyl-triflat eingesetzt, welches mit der Chlorgruppe und der Triflatgruppe zwei potentielle Abgangsgruppen aufweist. Dieses wird mit ortho-Biphenyl-phenyl-amin als sterisch anspruchsvollem Amin selektiv an der Triflatgruppe umgesetzt (Tabelle 13). Dabei führt die Reaktion mit LiOtBu als Base zu einer guten Ausbeute, während mit NaOtBu als Base fast keine Umsetzung zum tertiären Amin beobachtet wird.

Tabelle 13^[a]:

30

Bsp.	Base	A ₃₂ [%]	A ₁₁ [%]	A ₃₃ [%]	A ₃₄ [%]
1	LiOtBu	1.7	20.3	71.3	k.A.
2 (Vgl.)	NaOtBu	1.5	85.6	5	k.A.

[a] Reaktionsbedingungen: 0.76 mmol 4-Chlorphenyl-trifluormethansulfonat **32**, 0.84 mmol Biphenyl-2-yl-phenyl-amin **11**, 220 mol% Base, 2 mol% Pd(OAc)₂, 4 mol% XPhos, 5.7 ml Toluol, 110 °C, 15 h. Flächenprozent bestimmt durch HPLC.

35

- 47 -

Beispiel 14: Umsetzung von Phenyltriflat mit einem primärem Amin zu einem sekundären Amin

In diesem Beispiel wird Phenyltriflat mit Anilin als primäre Arylaminoverbindung umgesetzt (Tabelle 14). Dabei führt die Reaktion mit LiOtBu als Base zu einer deutlich besseren Ausbeute im Vergleich zu NaOtBu.

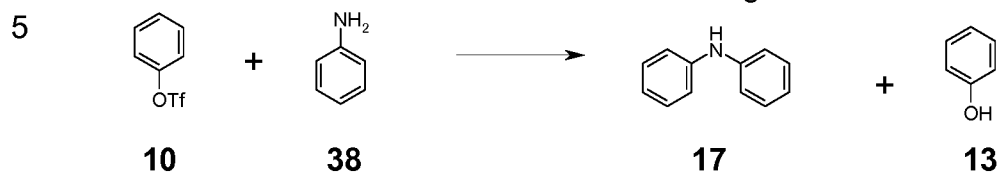


Tabelle 14^[a]:

10

Bsp.	Base	A ₁₀ [%]	A ₃₈ [%]	A ₁₇ [%]	A ₁₃ [%]
1	LiOtBu	0	1.2	98.8	k.A.
2 (Vgl.)	NaOtBu	0	17.2	82.8	k.A.

[a] Reaktionsbedingungen: 0.88 mmol Phenyl-trifluormethansulfonat **10**, 0.97 mmol Anilin **38**, 220 mol% Base, 2 mol% Pd(OAc)₂, 4 mol% XPhos, 5.7 ml Toluol, 110 °C, 15 h. Flächenprozentage bestimmt durch HPLC.

Beispiel 15: Umsetzung von Phenylsulfonat mit sterisch anspruchsvollem sekundärem Amin

In diesem Beispiel wird ein Phenylsulfonat als Abgangsgruppe verwendet. Hierfür wird para-Tolyl-phenylsulfonat mit ortho-Biphenyl-phenyl-amin als sterisch anspruchsvolles sekundäres Amin umgesetzt (Tabelle 15). Dabei führt die Reaktion mit LiOtBu als Base zu einer deutlich besseren Ausbeute im Vergleich zu NaOtBu.

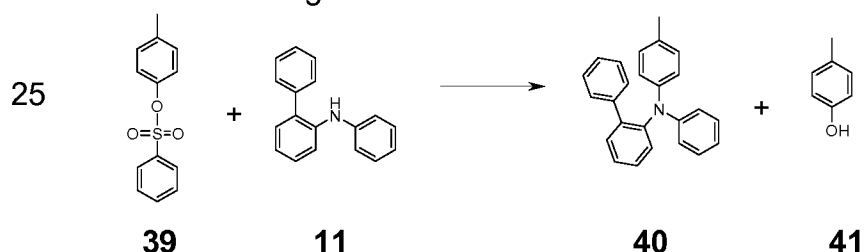


Tabelle 15^[a]:

30

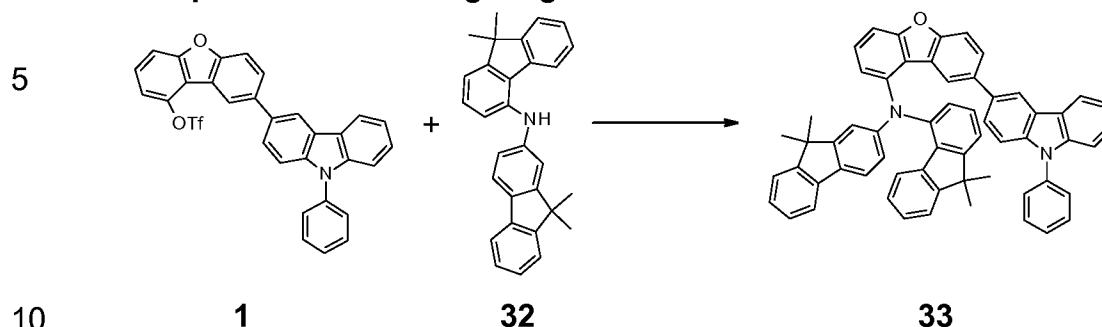
Bsp.	Ligand	Base	A ₃₉ [%]	A ₁₁ [%]	A ₄₀ [%]	A ₄₁ [%]
1	XPhos	LiOtBu	7.4	52.4	32.7	k.A.
2 (Vgl.)	XPhos	NaOtBu	3.12	81.3	10.9	k.A.
3	BrettPhos	LiOtBu	3.6	68.3	23.6	k.A.
4 (Vgl.)	BrettPhos	NaOtBu	0	92.4	4	k.A.

35

- 48 -

[a] Reaktionsbedingungen: 0.81 mmol Phenyl 4-methylbenzolsulfonat **39**, 0.88 mmol Biphenyl-2-yl-phenyl-amin **11**, 220 mol% Base, 2 mol% Pd(OAc)₂, 4 mol% Ligand, 5.7 ml Toluol, 110 °C, 15 h. Flächenprozentage bestimmt durch HPLC.

Beispiel 16: Umsetzung im größeren Maßstab



In einem Autoklaven werden 98.0 g (172 mmol) Trifluormethansulfonsäure-8-(9-phenyl-9*H*-carbazol-3-yl)-dibenzofuran-1-yl-ester **1**, 76.1 g (189 mmol, 110 mol%) (9,9-Dimethyl-9*H*-fluoren-4-yl)-(9,9-dimethyl-9*H*-fluoren-2-yl)-amin **32** sowie 30.3 g (379 mmol, 220 mol%) LiOtBu eingewogen und in 1.90 L wasserfreiem Toluol suspendiert. Das Gemisch wird dreimal entgast und mit Stickstoff geflutet. Parallel werden in einer Glovebox unter Argon-atmosphäre 0.78 g (3.49 mmol, 2.03 mol%) Pd(OAc)₂ und 3.37 g (7.07 mmol, 4.11 mol%) XPhos abgewogen, in 100 ml wasserfreiem Toluol gelöst und 1 h gerührt. Anschließend wird die Katalystalösung im Stickstoff-Gegenstrom zu der Eduktlösung gegeben und die Mischung für 16 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine 3%ige *N*-Acetylcystein Lösung zugegeben und das Gemisch 30 min gerührt. Nach Phasentrennung wird die organische Phase über basisches Aluminiumoxid filtriert und anschließend aufkonzentriert. Der Rückstand wird mit einem Gemisch aus *n*-Heptan und Ethanol versetzt, und der kristallisierte Feststoff wird durch zwei Heißeextraktionen mit *n*-Heptan / Toluol über basischem Aluminiumoxid weiter aufgereinigt. Anschließend wird der erhaltene Feststoff in THF gelöst und über basisches Aluminiumoxid filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und mit *n*-Heptan versetzt. Der erhaltene Feststoff wird abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 85.2 g (105 mmol, 65.0 %), Reinheit > 99.9 % nach HPLC.

15

20

25

30

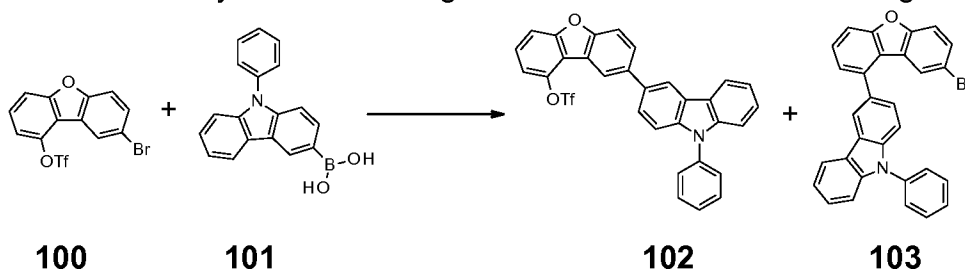
35

Beispiel 17: Brom-selektive Suzuki-Reaktion

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung des Edukts für Beispiel 16, welches eine Triflat-Abgangsgruppe aufweist, aus einer Verbindung, die sowohl Triflat, als auch Brom als Abgangsgruppen aufweist. Dabei wird selektiv die Bromgruppe in der Suzuki-Kupplung umgesetzt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Edukt und die Boronsäure werden zusammen mit dem Katalysator und dem Liganden eingewogen und im Lösungsmittel gelöst. Das Gemisch wird 5 min. lang mit Argon gesättigt und anschließend bei der angegebenen Temperatur für 16 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine Probe entnommen und per HPLC oder GC-MS analysiert. Die Ergebnisse des Katalysator-Screenings sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

**Tabelle 16: Katalysator Screening für die Darstellung von 102.^[a]**

Bsp.	Katalysatorsystem (Verhältnis)	A ₁₀₀ [%]	A ₁₀₂ [%]	A ₁₀₃ [%]
1	Pd(PPh ₃) ₄	2	52	33
2	Pd ₂ dba ₃ / PPh ₃ (1:2)	2	52	31
3	Pd ₂ dba ₃ / P(<i>o</i> -Tol) ₃ (1:2)	0	80	3
4	Pd ₂ dba ₃ / SPhos (1:2)	5	11	73
5	Pd ₂ dba ₃ / XPhos (1:2)	4	24	61
6	Pd ₂ dba ₃ / CMPhos (1:2)	18	6	5
7	Pd ₂ dba ₃ / PCy ₃ (1:2)	3	70	11
8	Pd ₂ dba ₃ / P(<i>t</i> -Bu) ₃ (1:2)	3	7	1
9	Pd ₂ dba ₃ / CataCxiu A (1:2)	0	74	9
10	Pd-PEPPSI- <i>i</i> Pr	0	73	12

[a] Reaktionsbedingungen: 1.27 mmol Trifluormethansulfonsäure-8-brom-dibenzofuran-1-yl-ester **100**, 1.52 mmol 9-Phenylcarbazol-3-yl-boronsäure, 2.53 mmol Kaliumcarbonat, 1 mol% [Pd], 5.75 ml Toluol, 2.00 ml Wasser, 90 °C, 16 h. Flächenprozent bestimmt durch HPLC. Gehalt der Boronsäure kann wegen Co-Elution mit Toluol nicht bestimmt werden.

- 50 -

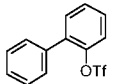
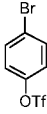
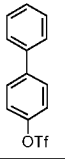
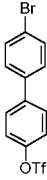
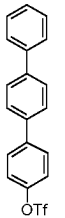
Die Versuchsparameter für das Katalysator/Ligand System Pd_2dba_3 / $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ werden weiter optimiert (Tabelle 17).

Tabelle 17: Optimierung der Versuchsparameter für das System Pd_2dba_3 / $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ System zur Darstellung von 102.^[a]

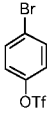
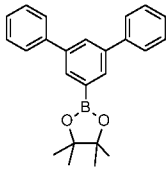
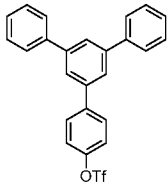
Bsp.	mol% Pd_2dba_3 / $\text{P}(\text{o-Tol})_3$	K_2CO_3 [mol%]	101 [mol%]	T [°C]	A ₁₀₀ [%]	A ₁₀₂ [%]	A ₁₀₃ [%]
1	0.25 : 1	200	120	80	0	78	0
2	0.25 : 1.5	200	120	80	0	79	0
3	0.5 : 2	200	110	80	0	83	0
4	0.5 : 2	120	110	80	0	83	0
5	0.5 : 2	120	100	70	2	83	0
6	0.5 : 2	120	80	70	5	79	0
7 ^[b]	0.5 : 2	200	120	80	0	87 (78 ^[c])	0

[a] Reaktionsbedingungen: 1.27 mmol mmol Trifluormethansulfonsäure-8-brom-dibenzofuran-1-yl-ester **100**, 5.75 ml Toluol, 2.00 ml Wasser, 16 h. Flächenprozent bestimmt durch HPLC. Gehalt der Boronsäure konnte wegen Co-Elution mit Toluol nicht bestimmt werden. [b] Up-Scaling Reaktion mit 78 g **100**. [c] Isolierte Ausbeute.

Analog zu den Reaktionsbedingungen in Tabelle 17 können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Produktgehalt nach GC-MS
			81 %
			78 %
			95 %

- 51 -

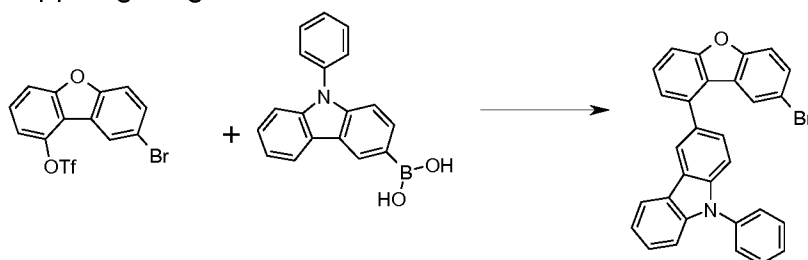
			90 %
---	---	---	------

5

Beispiel 18: Triflat-selektive Suzuki-Reaktion

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von Edukten für das erfindungsgemäße Verfahren, welche eine Brom-Abgangsgruppe aufweisen, aus einer Verbindung, die sowohl Triflat, als auch Brom als Abgangsgruppen aufweist. Dabei wird selektiv die Triflatgruppe in der Suzuki-Kupplung umgesetzt.

10



15

Es werden 20.0 g (49.2 mmol) Trifluormethansulfonsäure-8-brom-dibenzofuran-1-yl-ester, 14.8 g (51.6 mmol) *N*-Phenylcarbazol-3-boronsäure und 13.6 g (98.3 mmol) Kaliumcarbonat in 400 ml Toluol und 100 ml Wasser suspendiert und 20 min lang mit Argon inertisiert. Nach Zugabe von 337 mg (0.37 mmol) Pd_2dba_3 und 629 mg (1.47 mmol) dppb wird das Gemisch für 48 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die wässrige Phase abgetrennt, die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird aus 500 ml Ethanol kristallisiert und als Feststoff erhalten. Ausbeute: 22.0 g (45.1 mmol, 92 %). Reinheit > 98 %.

20

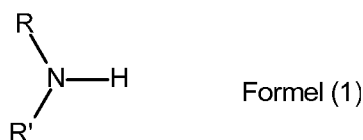
25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer sekundären bzw. tertiären Arylamino-
verbindung durch eine palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion
zwischen einer primären bzw. sekundären Arylaminoverbindung und
einer Arylverbindung, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in
Anwesenheit von Lithium-tert-butanolat (LiOtBu) als Base durchgeführt
wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Aryl-
aminoverbindung eine Verbindung gemäß Formel (1) eingesetzt wird,



wobei für die verwendeten Symbole gilt:

- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches
oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen
Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ sub-
stituiert sein kann;
- R' ist gleich oder verschieden R oder steht für H oder D; dabei
können R und R' direkt oder über eine Gruppe R¹ miteinander ver-
knüpft sein und so zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie
binden, ein Ringsystem bilden;
- R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus H,
D, F, Cl, Br, I, B(OR²)₂, CHO, C(=O)R², CR²=C(R²)₂, CN,
C(=O)OR², C(=O)N(R²)₂, Si(R²)₃, N(R²)₂, NO₂, P(=O)(R²)₂,
OSO₂R², OR², S(=O)R², S(=O)₂R², einer geradkettigen Alkyl-,
Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer
verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe
mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit
3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit

einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können und
 wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den oben genannten
 Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^2$,
 $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^2-$, NR^2 , $P(=O)(R^2)$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2
 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den
 5 oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2
 ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaroma-
 tischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das
 jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann,
 oder einer Aryl- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aroma-
 10 tischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 sub-
 stituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr Reste R^1 mitein-
 ander verknüpft sein und so einen Ring bilden;

R^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus H,
 15 D, F, Cl, Br, I, $B(OR^3)_2$, CHO , $C(=O)R^3$, $CR^3=C(R^3)_2$, CN,
 $C(=O)OR^3$, $C(=O)N(R^3)_2$, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$, NO_2 , $P(=O)(R^3)_2$,
 OSO_2R^3 , OR^3 , $S(=O)R^3$, $S(=O)_2R^3$, einer geradkettigen Alkyl-,
 Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer
 verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe
 20 mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2
 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit
 einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können und
 wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den oben genannten
 Gruppen durch $-R^3C=CR^3-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^3$,
 25 $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^3-$, NR^3 , $P(=O)(R^3)$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2
 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den
 oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2
 ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaroma-
 tischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das
 30 jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann,
 oder einer Aryl- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aroma-
 tischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^3
 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr Reste R^2
 miteinander verknüpft sein und so einen Ring bilden;

- 5 R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R^3 miteinander verknüpft sein und so einen Ring bilden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Arylverbindung eine Verbindung gemäß Formel (2) eingesetzt wird,
- 10 $Ar-(X)_n$ Formel (2)
- wobei R^1 , R^2 und R^3 die in Anspruch 2 aufgeführten Bedeutungen aufweisen und für die weiteren verwendeten Symbole und Indizes gilt:
- 15 Ar ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;
- 20 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Abgangsgruppe;
- n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass R und R' , wenn R' nicht für H oder D steht, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluorenyl, Spirobifluorenyl, Naphthyl, Indolyl, Benzofuranyl, Benzothienyl, Carbazolyl, Dibenzofuranyl, Dibenzothienyl, Indenocarbazolyl, Indolocarbazolyl,
- 30 Phenanthryl oder Triphenylenyl, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können.
- 35 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Arylverbindung mit einer Abgangsgruppe substituiert ist und die Abgangsgruppe bzw. die Gruppe X in der Ver-

- 55 -

bindung der Formel (2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus optional substituiertem Alkylsulfonat, optional substituiertem Arylsulfonat, Halogenid und Diazonium.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Arylverbindung mit einer Abgangsgruppe substituiert ist und die Abgangsgruppe bzw. die Gruppe X in der Verbindung der Formel (2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Triflat, Phenylsulfonat und Tosylat.
- 10 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem in der Arylverbindung bzw. die Gruppe Ar in der Verbindung der Formel (2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluorenyl, Spirobifluorenyl, 15 Naphthyl, Indolyl, Benzofuranyl, Benzothienyl, Carbazolyl, Dibenzofuranyl, Dibenzothienyl, Indenocarbazolyl, Indolocarbazolyl, Phenanthrenyl oder Triphenylenyl, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein können.
- 20 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Lithium-tert-butanolat in einer Menge von 0.5 bis 10 Äquivalenten, bezogen auf die Stoffmenge an eingesetzter Arylverbindung, eingesetzt wird.
- 25 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator PdCl₂, Pd(OAc)₂, (CH₃CN)₂PdCl₂, Bis(dibenzylidenaceton)dipalladium oder Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium zusammen mit mindestens einem Liganden eingesetzt wird.
- 30 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Ligand für den Katalysator Phosphine, Phosphite, Amine, Aminophosphine oder N-heterocyclischen Carbene eingesetzt werden.
- 35

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphin ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl, Dicyclohexylphosphino-2',6'-di-isopropoxybiphenyl, Di-tert-butyl(2',4',6'-triisopropyl-3,6-dimethoxybiphenyl-2-yl)phosphin, Dicyclohexyl(2',4',6'-triisopropyl-3,6-dimethoxybiphenyl-2-yl)phosphin, Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tripropylphosphin, Triisopropylphosphin, Tributylphosphin, Tri-tert-butylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Triphenylphosphin, Di-tert-butyl-chlorophosphin, Triphenylphosphin, Tri(o-tolyl)phosphin, Triisopropylphosphin, Tricyclohexylphosphin, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP), 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan, 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan, 1,2-Bis(dipropylphosphino)-ethan, 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan, 1,2-Bis(dibutylphosphino)ethan, 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan, 1,3-Bis(dicyclohexylphosphino)propan, 1,3-Bis(diisopropylphosphino)propan, 1,4-Bis(diisopropylphosphino)butan, 2,4-Bis(dicyclohexylphosphino)pentan, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, SPhos, PCy₃, Cy-JohnPhos, CataCxiu Pcy, APhos, XantPhos, dppf, XPhos und BrettPhos.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Palladiumverbindung und der Phosphinligand für Monophosphine in einem Verhältnis Pd : Phosphin von 1 : 1 bis 1 : 4 eingesetzt werden und dass die Palladiumverbindung und der Phosphinligand für Biphosphine in einem Verhältnis Pd : Phosphin von 1 : 0.5 bis 1 : 2 eingesetzt werden.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einem oder mehreren aprotischen organischen Lösemitteln, bevorzugt ausgewählt aus Benzol, Toluol, 1,2-Xylol, 1,3-Xylol, 1,4-Xylol, Mesitylen, Tetrahydrofuran (THF), 1,4-Dioxan, Dimethoxyethan (dme) und Bis(2-methoxyethyl)ether (diglyme), durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren unter Inertgasatmosphäre durchgeführt wird.

- 57 -

15. Verwendung von LiOtBu als Base in einer palladiumkatalysierten Kupplungsreaktion zwischen einer Arylaminoverbindung und einer Arylverbindung.

5

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/067535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 209/22(2006.01)i; **C07C 213/08**(2006.01)i; **C07C 303/30**(2006.01)i; **C07D 209/82**(2006.01)i; **C07D 405/04**(2006.01)i;
C07C 211/54(2006.01)i; **C07C 211/55**(2006.01)i; **C07C 211/56**(2006.01)i; **C07C 211/58**(2006.01)i; **C07C 309/65**(2006.01)i

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)

C07C; C07D

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017148565 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 08 September 2017 (2017-09-08) page 84, line 7 - page 106, line 5	1-15
A	MAXIM A. TOPCHIIY ET AL. "Solvent-Free Buchwald-Hartwig Reaction of Aryl and Heteroaryl Halides with Secondary Amines : Solvent-Free Buchwald-Hartwig Reaction" <i>EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY</i> , DE, Vol. 2014, No. 16, 01 June 2014 (2014-06-01), pages 3319-3322 DOI: 10.1002/ejoc.201402077 ISSN: 1434-193X, XP055618578 the whole document	1-15
A	CHIL WON LEE ET AL. "Improved power efficiency in blue phosphorescent organic light-emitting diodes using diphenylmethyl linkage based high triplet energy hole transport materials" <i>ORGANIC ELECTRONICS</i> , NL, Vol. 14, No. 1, 01 January 2013 (2013-01-01), pages 370-377 DOI: 10.1016/j.orgel.2012.11.004 ISSN: 1566-1199, XP055618537 page 371, column 2, line 14 - line 40 page 372; figure 1	1-15



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

06 September 2019

Date of mailing of the international search report

20 September 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Zervas, Brigitte

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/067535

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LOUIE J ET AL. "Palladium-Catalyzed Synthesis of Arylamines from Aryl Halides. Mechanistic Studies Lead to Coupling in the Absence of Tin Reagents" <i>TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 36, No. 21, 22 May 1995 (1995-05-22), pages 3609-3612 DOI: 10.1016/0040-4039(95)00605-C ISSN: 0040-4039, XP004028031 page 3611; table 1	1-15
X,P	YUHKI OHTSUKA ET AL. "Palladium-Catalysed Amination of Hindered Aryl Halides with 9 H -Carbazole" <i>SYNTHETIC COMMUNICATIONS, PHILADELPHIA, PA; US</i> , Vol. 49, No. 1, 02 January 2019 (2019-01-02), pages 159-165 DOI: 10.1080/00397911.2018.1546402 ISSN: 0039-7911, XP055619024 the whole document	1-5,7-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/067535

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2017148565	A1	08 September 2017	CN	108699437	A	23 October 2018
				CN	108699438	A	23 October 2018
				EP	3423542	A1	09 January 2019
				EP	3423543	A1	09 January 2019
				JP	2019510011	A	11 April 2019
				JP	2019512476	A	16 May 2019
				KR	20180118744	A	31 October 2018
				KR	20180118748	A	31 October 2018
				TW	201805406	A	16 February 2018
				TW	201808897	A	16 March 2018
				US	2019088878	A1	21 March 2019
				US	2019119260	A1	25 April 2019
				WO	2017148564	A1	08 September 2017
				WO	2017148565	A1	08 September 2017

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C07C209/22	C07C213/08
	C07C211/54	C07C211/55
	C07C211/56	C07C211/58
	C07D209/82	C07D405/04
	C07C303/30	C07C309/65
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C07C C07D		
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, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2017/148565 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 8. September 2017 (2017-09-08) Seite 84, Zeile 7 - Seite 106, Zeile 5 -----	1-15
A	MAXIM A. TOPCHY ET AL: "Solvent-Free Buchwald-Hartwig Reaction of Aryl and Heteroaryl Halides with Secondary Amines : Solvent-Free Buchwald-Hartwig Reaction", EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 2014, Nr. 16, 1. Juni 2014 (2014-06-01), Seiten 3319-3322, XP55618578, DE ISSN: 1434-193X, DOI: 10.1002/ejoc.201402077 das ganze Dokument ----- -/-	1-15
☒ 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. September 2019		20/09/2019
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 Zervas, Brigitte

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHIL WON LEE ET AL: "Improved power efficiency in blue phosphorescent organic light-emitting diodes using diphenylmethyl linkage based high triplet energy hole transport materials", ORGANIC ELECTRONICS., Bd. 14, Nr. 1, 1. Januar 2013 (2013-01-01), , Seiten 370-377, XP55618537, NL ISSN: 1566-1199, DOI: 10.1016/j.orgel.2012.11.004 Seite 371, Spalte 2, Zeile 14 - Zeile 40 Seite 372; Abbildung 1 -----	1-15
A	LOUIE J ET AL: "Palladium-Catalyzed Synthesis of Arylamines from Aryl Halides. Mechanistic Studies Lead to Coupling in the Absence of Tin Reagents", TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 36, Nr. 21, 22. Mai 1995 (1995-05-22), Seiten 3609-3612, XP004028031, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/0040-4039(95)00605-C Seite 3611; Tabelle 1 -----	1-15
X,P	YUHKI OHTSUKA ET AL: "Palladium-Catalysed Amination of Hindered Aryl Halides with 9 H -Carbazole", SYNTHETIC COMMUNICATIONS, Bd. 49, Nr. 1, 2. Januar 2019 (2019-01-02), , Seiten 159-165, XP55619024, PHILADELPHIA, PA; US ISSN: 0039-7911, DOI: 10.1080/00397911.2018.1546402 das ganze Dokument -----	1-5,7-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/067535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2017148565	A1	08-09-2017	CN	108699437 A	23-10-2018
			CN	108699438 A	23-10-2018
			EP	3423542 A1	09-01-2019
			EP	3423543 A1	09-01-2019
			JP	2019510011 A	11-04-2019
			JP	2019512476 A	16-05-2019
			KR	20180118744 A	31-10-2018
			KR	20180118748 A	31-10-2018
			TW	201805406 A	16-02-2018
			TW	201808897 A	16-03-2018
			US	2019088878 A1	21-03-2019
			US	2019119260 A1	25-04-2019
			WO	2017148564 A1	08-09-2017
			WO	2017148565 A1	08-09-2017
