

(19)



LE GOUVERNEMENT
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Économie

(11)

N° de publication :

LU102789

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(21)

N° de dépôt: LU102789

(51)

Int. Cl.:

C07D 487/16, C07D 491/16

(22)

Date de dépôt: 14/04/2021

(30)

Priorité:

15/09/2020 DE 10 2020 124 051.1

(43)

Date de mise à disposition du public: 15/03/2022

(73)

Titulaire(s):

Ruhr-Universität Bochum - 44801
Bochum (Allemagne)

(72)

Inventeur(s):

BORCHARDT Lars - Allemagne, PICKARDT Wilm -
Allemagne, GRÄTZ Sven - Allemagne, WOHLGEMUTH
Maximilian - Allemagne

(74)

Mandataire(s):

White IP Patentanwaltskanzlei - 01069
Dresden (Allemagne)

(54)

Mechanochemisches Syntheseverfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Arene.

(57)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein mechanochemisches Syntheseverfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Arene, insbesondere von Hexaazatriphenylen-Derivaten, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst, nämlich a) Bereitstellen zumindest einer zyklischen Oxokohlenstoffverbindung; b) Bereitstellen zumindest eines Diamins; c) Vermählen der Oxokohlenstoffverbindung und des Diamins zu stickstoffhaltigen Arenen durch energieübertragendes Inkontaktbringen dieser mit einem Formkörper.

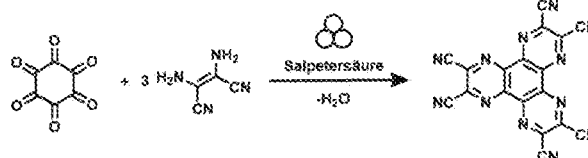


Fig. 4

Mechanochemisches Syntheseverfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Arene

Technisches Gebiet

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein mechanochemisches Syntheseverfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Arene, insbesondere von Hexaazatriphenylen-Derivaten.

Stand der Technik

- 10 Poröse Kohlenstoffmaterialien werden aufgrund ihrer hohen mechanischen Stabilität, elektrischen Leitfähigkeit und spezifischen Oberfläche sowie ihres hohen Porenvolumens heutzutage in vielen industriellen Zweigen eingesetzt. Ihre Eigenschaften werden zur Adsorption, Katalyse oder zur Energiespeicherung (bspw. Wasserstoffspeicherung) sowie in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren, Batterien und Brennstoffzellen verwendet. Die Eigenschaften simpler Kohlenstoffgerüste werden dabei durch die Verwendung
- 15 strukturell verschiedener Vorläuferverbindungen (sog. Precursoren) eingestellt.

- Eine weitere Methode, die Eigenschaften solcher porösen Kohlenstoffmaterialien zu verändern ist die Dotierung mit Heteroatomen. Die geläufigste Methode der Dotierung ist dabei der Einbau von Stickstoff in die Gerüststruktur des Kohlenstoffmaterials (N-Dotierung). N-dotierte Kohlenstoffmaterialien übertreffen homogen kohlenstoffhaltige (d.h. undotierte)
- 20 Materialien durch ihre hohe Polarität, was N-dotierte Kohlenstoffmaterialien attraktiv für Gasadsorptionsanwendungen, aber auch für jedwede Anwendung macht, in der Ionen oder ionische Flüssigkeiten adsorbiert werden müssen. Einige N-dotierte Kohlenstoffmaterialien sind dadurch sogar in der Lage, Reaktionen zu katalysieren, bei denen normalerweise Metalle Verwendung finden.

- 25 Ferner zeichnen sich solche N-dotierten Kohlenstoffmaterialien gegenüber undotierten Kohlenstoffmaterialien durch ihr elektrochemisch edles Verhalten aus, da sie andere Stoffe oxidieren können, statt selbst oxidiert zu werden. N-dotierte poröse Kohlenstoffmaterialien können durch verschiedene Synthesen hergestellt werden, z.B. durch chemische Gasphasenabscheidung, Nachbehandlung mit Ammoniak oder hydrothermale Prozesse.

- 30 Aus synthetischer Sicht ist es allerdings attraktiver, N-dotierte Kohlenstoffmaterialien aus Precursoren zu synthetisieren, bei denen der Stickstoff bereits entsprechend vororganisiert ist. Dabei wird im Vorfeld ein Precursor synthetisiert, der bereits eine voreingestellte C zu N Stöchiometrie aufweist, damit das entstehende poröse Kohlenstoffmaterial eine definierte, polare Oberfläche mit regelmäßig verteilten Stickstoffatomen aufweist.

1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile, im folgenden HAT-CN genannt, gilt als einer dieser N-funktionalisierten Precusoren, die, sobald sie zu den N-dotierten Kohlenstoffmaterialien polymerisiert werden, der erstrebenswerten C₂N-Stöchiometrie nahekommen. Ferner können derartige N-funktionalisierte Precusoren, wie bspw. HAT-CN in der Synthese von OLEDs eingesetzt werden, wo deren Zusatz die Lichtausbeute der hergestellten OLEDs signifikant verbessert. Darüber hinaus zeigt sich das Polymer (N-dotiertes Kohlenstoffmaterial), welches nach Templat-freier, jedoch harscher, thermischer Behandlung (typischerweise im Bereich von 550-1000°C) von HAT-CN erhalten wird, in seinem elektrochemischen Verhalten als ähnlich edel wie Gold.

- 5
- 10 Die bislang in der Literatur beschriebene Synthese von HAT-CN umfasst drei Lösungsmittel-basiert Schritte mit einer Ausbeute von bis zu 66%. Dabei erfolgt durch die Kondensation von Hexaketocyclohexan-oktahydrat und Diaminomaleonitril in refluxierender Essigsäure. Die entstehende, dunkelbraune Mischung wird heiß filtriert und mit heißer Essigsäure nachgewaschen. Der Schwarze Filterkuchen wird daraufhin in 30%iger Salpetersäure
- 15 aufgenommen und bei 100°C 3 Stunden lang gerührt. Die erhaltene, orangene Suspension wird auf Eiswasser gegeben und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Nach einer erneuten Filtration wird der erhaltene Rückstand im letzten Schritt in Acetonitril aufgenommen und 2 Stunden lang refluxiert. Die gelbliche Suspension wird erneut filtriert und das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt. Der erhaltene Feststoff ist HAT-CN mit schwankender Reinheit.
- 20 Das bekannte Syntheseverfahren zeichnet sich durch mehrere Probleme aus, die dem HAT-CN eine breitere Anwendung in industriellen Anwendungen verwehren bzw. eine kommerzielle Anwendung extrem kostspielig machen.

- Einerseits eignet sich das bekannte Syntheseverfahren durch die Vielzahl von synthetischen Schritten nicht, um N-dotierte Kohlenstoffmaterialien, insbesondere HAT-CN im großen
- 25 Maßstab und schon gar nicht in einem kontinuierlichen Prozess herzustellen. Wie man der vorgenannten Vorschrift entnehmen kann, ist das Syntheseverfahren darüber hinaus geprägt von dem Einsatz bedenklicher Lösungsmittel (siedende Essigsäure, siedendes Acetonitril, heiße Salpetersäure), was eine nicht unerhebliche Gefährdung im großtechnischen Maßstab darstellt. Ferner ist das dreimalige Aufheizen, Filtrieren und das Entfernen der Lösungsmittel
- 30 mit einem hohen Energieaufwand verbunden, was die Wirtschaftlichkeit des Syntheseverfahrens einschränkt.

Darüber hinaus erweisen sich ältere Synthesevorschriften als weniger effizient.

Aufgabe

- Der vorliegenden Erfindung liegt daher die technische Aufgabe zugrunde, ein Syntheseverfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Arene, insbesondere HAT-CN bereitzustellen, welches eine schnellere, günstigere und umweltfreundlichere Alternative zu den herkömmlichen Syntheseverfahren darstellen soll.

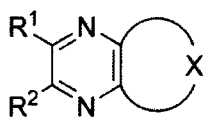
Zudem ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Syntheseverfahren bereitzustellen, um stickstoffhaltige Arene im größeren Maßstab herstellen zu können und um damit die breitere Anwendung von HAT-CN zu ermöglichen.

10 Lösung

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein mechanochemisches Syntheseverfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Arene, wie beispielsweise HAT-CN gemäß Anspruch 1 gelöst.

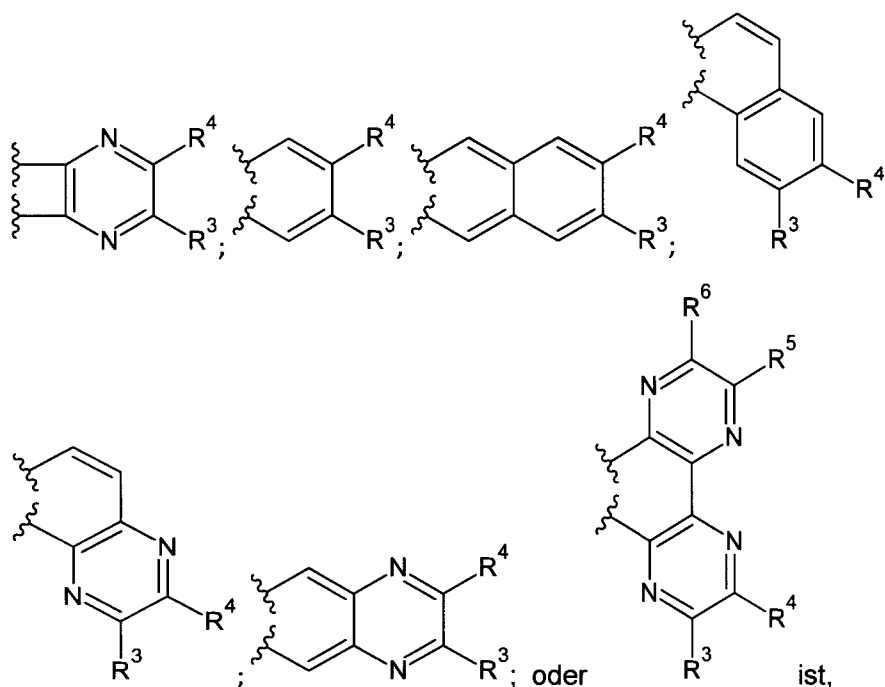
Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

- Das erfindungsgemäße mechanochemische Verfahren zur lösungsmittelfreien Herstellung stickstoffhaltiger Arene der folgenden Formel (I):



wobei X [-C(=O)-]; [- (O=)C-C(=O)-]_m; [CHR⁷]_n; [-N=]; [-O-]_n; [R⁷HC-CHR⁷]_o; [- (R⁷)C=C(R⁷)-]_o oder eine Kombination daraus ist, oder

wobei X eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe ausgewählt aus



wobei R^1 bis R^6 unabhängig voneinander $-NHR^7$, $-NO_2$, $-CN$, $-OR^7$, $-SR^7$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-C(=O)OR^7$, $-COR^7$, $-C(=O)SR^7$ oder gegebenenfalls substituierte Arylreste, sind,

wobei R^7 jeweils unabhängig voneinander NHR^8 , $-CN$, $-OR^8$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-COOR^8$, $-COR^8$ H, ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkyl-, ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkenyl-, ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkynyl-Rest, ein gegebenenfalls substituierter Aryl- (als Heterozyklus insbesondere ein Sechsring-Stickstoff-Heterozyklus, wie Pyridin, 1,2-Diazin, 1,3-Diazin, Piperidin, Bipiperidin oder Piperazin), ein gegebenenfalls substituierter polyaromatischer oder ein gegebenenfalls substituierter oligoaromatischer Rest (insbesondere Phenyl-, Naphthalin-, Bisphenyl-, Phenanthren-, Benzopyren-, Pyridin-, Diazin-, Triazol-, Piperidin-, Bipiperidin-, Piperazin-, Xanthen-, Carbazol-, 9,10-Dihydrophenanthren, Phenothiazine, Triphenylmethan-, Quinolin- oder Naphthyridin-Rest) ist, bevorzugt ist R^7 H, ein gegebenenfalls substituierter C_{1-8} -Alkyl-, ein gegebenenfalls substituierter C_{1-8} -Alkenyl- oder ein gegebenenfalls substituierter C_{1-8} -Alkynyl-Rest,

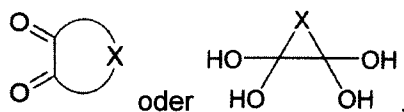
wobei R^8 jeweils unabhängig voneinander H, ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkyl-, ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkenyl- oder ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkynyl-Rest ist,

wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

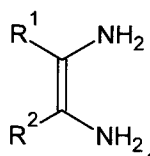
wobei m und o eine ganze Zahl von 1 bis 6, bevorzugt 1, 2 oder 3 sind;

umfasst die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen zumindest einer zyklischen Oxokohlenstoffverbindung der folgenden Formel (II):



- b) Bereitstellen zumindest eines Diamins der folgenden Formel (III):



- c) Direktes Vermahlen der Oxokohlenstoffverbindung der Formel (II) und des Diamins der Formel (III) zu der Verbindung der Formel (I) durch energieübertragendes Inkontaktbringen der Edukte mit einem Formkörper,
- d) Kontaktieren des Reaktionsprodukts nach Schritt c) mit einer oxidierenden Säure oder einem Oxidationsmittel (wie hierin definiert).

Allgemeine Vorteile

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben herausgefunden, dass sich, getrieben durch die Zyklisierung und unter gleichzeitiger Aromatisierung, zyklische

Oxokohlenstoffverbindungen der Formel (II) mit Diaminen der Formel (III) – jeweils wie hierin definiert – durch direktes Vermahlen dieser Edukte der Formel (II) und (III) in einer mechanochemischen Umsetzung unmittelbar bzw. durch das Kontaktieren des Reaktionsprodukts nach Schritt c) mit einer oxidierenden Säure oder einem Oxidationsmittel zu stickstoffhaltigen Arenen der Formel (I) als Reaktionsprodukt dieser Reaktion mit hohen Ausbeuten umsetzen lassen.

Zudem hat das hierin definierte Syntheseverfahren gegenüber den herkömmlichen Verfahren die Vorteile, dass es deutlich schneller ist, auf organische Lösungsmittel verzichtet werden kann und zudem höhere Ausbeuten liefert, da einerseits auf das Kochen in Essigsäure (oder einer vergleichbaren Säure) sowie den finalen Filtrationsschritt und das

Waschen/Aufnehmen des erhaltenen Rückstandes in Acetonitril und den Schritt des Refluxierens für 2 Stunden verzichtet werden kann.

Da es sich bei dem erfindungsgemäßen direkten mechanochemischen Syntheseverfahren um die direkte Umsetzung der Edukte gemäß Formel (II) und (III), vorzugsweise um eine Feststoffreaktion unter einfachen Vermahlen dieser handelt, ist der Zusatz eines

Lösungsmittels oder die Löslichkeit der Edukte und/oder Reaktionsprodukte in einem dafür

geeigneten Lösungsmittel vorteilhaft nicht mehr von Bedeutung. Vorteilhaft findet durch das Vermahlen der Edukte eine Homogenisierung dieser und das gleichmäßige Inkontaktbringen dieser unter gleichzeitigem Eintrag von Energie statt. Folglich sind auch stickstoffhaltige Arene der Formel (I) zugänglich, die bisher nur unter dem Einwirken starker Säuren und hoher Temperaturen (bspw. die aufeinander folgende Nutzung kochender Essigsäure, kochender Salpetersäure und ggf. anschließender Behandlung mit kochendem Acetonitril) oder lediglich in lösungsmittelbasierten Reaktionen zugänglich bzw. herstellbar waren. So erlaubt es das hierin offenbarte Verfahren insbesondere, dass auch Edukte der Formeln (II) und/oder (III) umgesetzt werden können, die in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind und sich daher nicht für die althergebrachte Synthese von stickstoffhaltigen Arenen eignen.

Darüber hinaus wird die Anhäufung unnötiger Abfälle durch das (lösungsmittelfreie) direkte mechanochemische Verfahren reduziert. Dies stellt einen ernsthaften ökologischen und ökonomischen Vorteil gegenüber konventionellen Verfahren zur Synthese stickstoffhaltiger Arene dar, da Abfall nicht gesondert entsorgt werden muss, was zeit-, kosten- und energieersparend (insbesondere für die großtechnische oder industrielle Anwendung) ist.

Vorteilhaft entfällt zudem das aufwändige Abtrennen bisher eingesetzter Aktivkomponenten, wie bspw. Säuren oder Basen nach erfolgter chemischer Umsetzung (Reaktion) vom Reaktionsgemisch. Somit kann bspw. auf das zeit- und kostenintensive Filtrieren und/oder Waschen mit organischen Lösungsmitteln – die anschließend gesondert entsorgt oder aufgereinigt werden müssen – verzichtet werden.

Im Ergebnis erlaubt es das erfindungsgemäße Verfahren zur Synthese stickstoffhaltiger Arene besonders vorteilhaft, dass zu deren Herstellung rein mechanische Energie verwendet wird und somit die Reaktion bei milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden kann. Entgegen den herkömmlichen Verfahren kann die direkte mechanochemische Umsetzung somit bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C erfolgen. Besonders geeignet findet die mechanochemische Umsetzung der Edukte gemäß Formel (II) und (III) unter Standardbedingungen statt, d.h. bei einer Temperatur von ca. 25°C und einem Druck von 1,013 bar.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben zudem herausgefunden, dass die hierin offenbarten Verfahren zur Synthese stickstoffhaltiger Arene zumeist schneller ablaufen als bei vergleichbaren klassisch-chemischen Verfahren, wodurch der Zeit- und Energieaufwand bereits in dieser Stufe der Herstellung wesentlich verringert wird.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren zur Synthese stickstoffhaltiger Arene als Festphasenreaktion durchgeführt. Der

Begriff „Festphasenreaktion“ bedeutet hierin, dass der Reaktion alle Edukte als Feststoffe zugesetzt werden. Vorteilhaft kann dadurch auf den Zusatz eines Lösungsmittels vollständig verzichtet werden, wodurch einerseits auf das Abtrennen des Produktes von einem bzw. dem Lösungsmittel verzichtet werden kann und zudem auf eine Aufreinigung oder

- 5 Entsorgung des Lösungsmittels nach der chemischen Umsetzung der Edukte (d.h. Reaktion) verzichtet werden kann.

Nach einer bevorzugten Ausgestaltung beträgt der Feststoffanteil aller Komponenten – Edukte (Reaktanden) und Inertmaterial – in (bzw. während) der direkten mechanochemischen Umsetzung zumindest mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt zumindest

- 10 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zumindest 65 Gew.-%, noch weiter bevorzugt zumindest 80 Gew.-%, wie 81 Gew.-%, 82 Gew.-%, 83 Gew.-%, 84 Gew.-%, 85 Gew.-%, 86 Gew.-%, 87 Gew.-%, 88 Gew.-%, 89 Gew.-%, 90 Gew.-%, wie 91 Gew.-%, 92 Gew.-%, 93 Gew.-%, 94 Gew.-%, 95 Gew.-%, 96 Gew.-%, 97 Gew.-%, 98 Gew.-%, 99 Gew.-% bemessen an allen Komponenten des Reaktionsgemisches. Dies bedeutet, dass ein Großteil
15 oder sogar die Mehrzahl der für die chemische Reaktion bereitgestellten Komponenten, d.h. der direkt an der Reaktion beteiligte Edukte und ggf. zugesetztes Inertmaterial, ausgenommen des Formkörpers (wie bspw. Mahlkugeln) unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ein Feststoff ist. Dabei werden die Edukte, in Form als (ggf. poröses) Pulver oder Granulat zugesetzt.

- 20 Um den hohen Anteil an Feststoffkomponenten während der mechanochemischen Umsetzung zu gewährleisten (bspw. wenn die Mehrzahl der Edukte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen Flüssigkeiten sind), kann dem Reaktionsgemisch bevorzugt auch ein festes Inertmaterial bzw. ein inerter Feststoff (d.h. ein Zusatzstoff, der nicht direkt an der Reaktion teilnimmt) zugesetzt sein. Als feste Inertmaterialien eignen sich beispielsweise
25 (Erd-)Alkalimetallhalogenide (z.B. NaCl, KCl, CaCl₂, BaCl₂), inerte Metalloxide (z.B. BeO, MgO, TiO₂, ZrO₂, ZnO, Al₂O₃, SiO₂), Mischoxidkeramiken wie ATZ / ZTA, Siliciumcarbid (SiC), Wolframcarbid (WC) oder Graphit. Entgegen dem Formkörper bzw. einem ggf. zugesetzten katalytisch aktiven Material dient das Inertmaterial somit ausschließlich als sog. Bulk-Material, und wird dem Reaktionsgemisch daher bevorzugt in Form als (ggf. poröses)
30 Pulver oder Granulat zugesetzt.

Alternativ dazu eignen sich als Inertmaterialien auch feste Säuren, wie bspw. Oxalsäure, KHSO₄. Die Verwendung dieser Inertmaterialien hat den Vorteil, dass diese durch einfaches Waschen mit Wasser – wobei sich die Säure löst – entfernt werden.

- Bevorzugt wird der zugesetzte Anteil des inerten Feststoffs so gewählt, dass der
35 Gesamtanteil an Feststoffen, d.h. alle an der Reaktion beteiligten Komponenten (Edukte (Reaktanden bzw. zweite Aktivkomponenten) und Inertmaterial vor Beginn der chemischen

Reaktion mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt zumindest 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 65 Gew.-%, noch weiter bevorzugt zumindest 80 Gew.-% bemessen an allen Komponenten des Reaktionsgemisches beträgt. Der Fachmann weiß dabei, dass er die Menge an zuzusetzendem inerten Feststoff durch einfache Differenzbestimmung ermitteln kann, wobei er zunächst die Menge an einzusetzendem Edukt (bspw. durch Auswiegen) bestimmt und danach die Menge an inertem Feststoff als Differenz zu den vorgenannten Schwellwerten vorzugsweise vor der mechanochemischen Umsetzung zusetzt.

Der hohe Gesamtanteil an Feststoffen, wie vorweg definiert, aller an der Reaktion beteiligten Komponenten in Form als Edukte (d.h. Reaktanden bzw. zweite Aktivkomponenten) aber auch als Inertmaterial während der mechanochemisch katalysierten Umsetzung ermöglicht vorteilhaft eine bessere Energieübertragung, was zu höheren Umsätzen der Edukte führt.

Aus diesem Grund wird zumindest eines der Edukte, bevorzugt beide, d.h. die zyklische Oxokohlenstoffverbindung gemäß Formel (II) und/oder das Diamin gemäß Formel (III) als Feststoffe eingesetzt. Die Schmelzpunkte der eingesetzten Verbindungen sind dabei dem Fachmann bekannt und können einschlägigen Tabellenbüchern entnommen werden.

Umgedreht hat sich gezeigt, dass bei mechanochemischen Umsetzungen, bei denen die überwiegende Mehrzahl der Edukte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ein Feststoff ist, der Zusatz kleiner Mengen einer Flüssigkeit als Mahlhilfe zu der mechanochemischen Umsetzung mit einer Menge im Bereich zwischen 0 und 1 μ l Flüssigkeit pro mg Material (sog. η -Wert) die mechanochemische Umsetzung begünstigt (sog. „flüssigkeitsvermitteltes Vermahlen“, engl. „Liquid assisted grinding“). Die zugesetzte Flüssigkeit dient dabei nicht wie in einer klassischen Lösungsmittel-basierten Reaktion als Lösungsmittel, sondern verbessert als Mahlhilfe den Massentransfer der Reaktanten während der mechanochemisch katalysierten Umsetzung.

Folglich ist der chemischen Reaktion eine Flüssigkeit mit einer Menge im Bereich zwischen 0 und 1 μ l Flüssigkeit pro mg bemessen an allen Komponenten der chemischen Reaktion zugesetzt.

Als geeignete Flüssigkeiten haben sich insbesondere Wasser, Alkohole (bspw. Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Butanol oder tert-Butanol, Pentanol) sowie Aceton erwiesen.

Grundsätzlich eignet sich auch der Einsatz von Carbonsäureestern (z.B. (1-Methoxyisopropyl)acetat; (2-Butoxyethyl)acetat; (2-Ethylbutyl)acetat; 1-Butylacetat; 1-Hexylacetat; 1,3-Dimethylbutylacetat; 2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat; 2-Butanolacetat; 2-Butoxyethylacetat; 2-Ethoxyethylacetat; 2-Ethylbutylacetat), Ether (z.B. Butylether; Dioxan; Ethylether; Furfurol; Propylether; Tetrahydrofuran), aliphatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Hexan, Heptan, Cyclohexan), aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol; Toluol; Ethylbenzol;

Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Dichlormethan (DCM), Perchlorethylen), und Mischungen davon.

- 5 Dabei hat insbesondere der Zusatz von Wasser (bspw. destilliert), besonders bevorzugt ohne den Zusatz eines Bulk- bzw. Inertmaterials zu einer Erhöhung der Ausbeuten auf zumindest 60%, besonders bevorzugt von zumindest 70% bezogen auf die eingesetzten Edukte geführt.

Gleichwohl eignen sich hierfür auch kurzkettige Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol und iso-Propanol mit denen Ausbeuten von zumindest 40%, besonders bevorzugt zumindest 50% bezogen auf die eingesetzten Edukte erhalten werden konnten.

- 10 Nach einer alternativ bevorzugten Ausgestaltung können dem Reaktionsgemisch für das flüssigkeitsvermittelte Vermahlen auch ionische Flüssigkeiten oder Silikone in dem vorgenannten Mengenbereich zugesetzt sein.

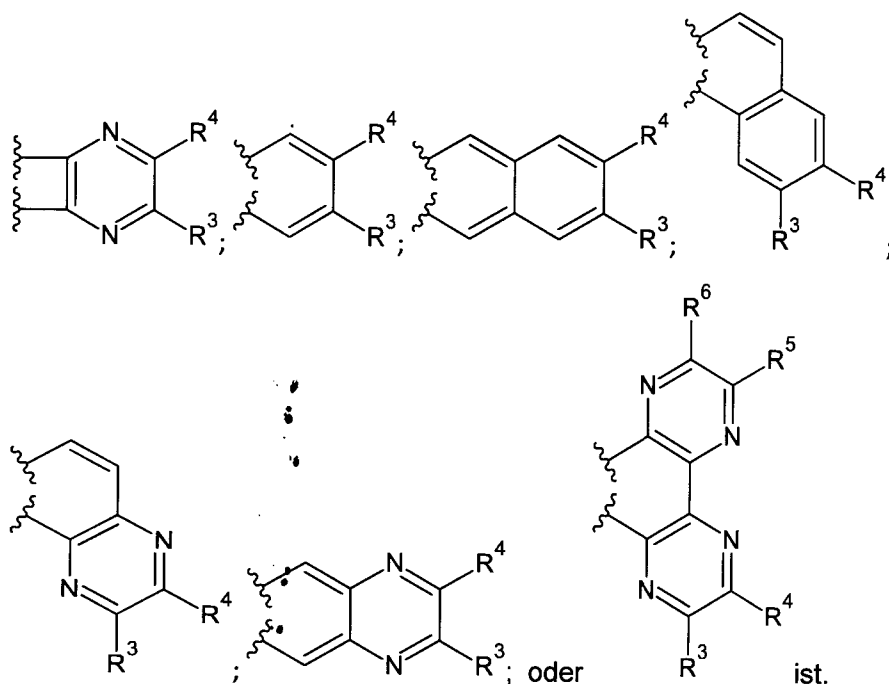
Ausführliche Definition der Erfindung

15 Edukt der Formel (II)

- Als zyklische Oxokohlenstoffverbindungen der Formel (II) eignen sich insbesondere Verbindungen, bei denen X ausgewählt ist aus Ketonen $[-C(=O)-]_n$; Alkylgruppen $[CHR^7]_n$, $[-N=]_n$; $[-O-]_n$; Diketonen $[-(O=C-C(=O)-)]_m$; substituierten Alkylgruppen $[R^7HC-CHR^7]_o$; substituierten Alkylgruppen $[-(R^7)C=C(R^7)-]_o$; Arylen (insbesondere wie oben definiert) oder
20 einer Kombination daraus,

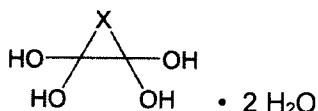
- wobei R^7 jeweils unabhängig voneinander NHR^8 , $-CN$, $-OR^8$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-COOR^8$, $-COR^8$, H , ein gegebenenfalls substituierter Aryl-, ein gegebenenfalls substituierter polyaromatischer, ein gegebenenfalls substituierter oligoaromatischer, C_{1-10} -Alkyl-, ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkenyl-, ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkynyl-Rest ein
25 gegebenenfalls substituierter Aryl- (als Heterozyklus insbesondere ein Sechsring-Stickstoff-Heterozyklus, wie Pyridin, 1,2-Diazin, 1,3-Diazin, Piperidin, Bipiperidin oder Piperazin), ein gegebenenfalls substituierter polyaromatischer oder ein gegebenenfalls substituierter oligoaromatischer Rest (insbesondere Phenyl-, Naphthalin-, Bisphenyl-, Phenanthren-, Benzopyren-, Pyridin-, Diazin-, Triazol-, Piperidin-, Bipiperidin-, Piperazin-, Xanthen-,
30 Carbazol-, 9,10-Dihydrophenanthren, Phenothiazine, Triphenylmethan-, Quinolin- oder Naphthyridin-Rest) ist; bevorzugt ist R^7 H , ein gegebenenfalls substituierter C_{1-8} -Alkyl-, ein gegebenenfalls substituierter C_{1-8} -Alkenyl- oder ein gegebenenfalls substituierter C_{1-8} -Alkynyl-Rest, oder

wobei X eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe ausgewählt aus

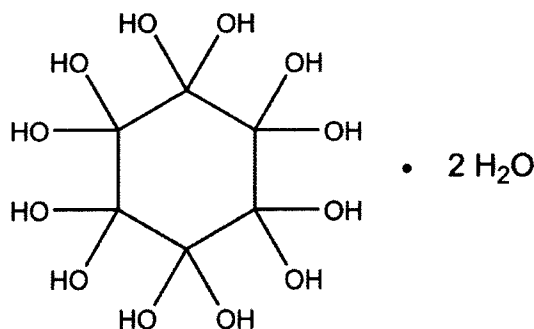


Die Reste R³ bis R⁶ sind dabei unabhängig voneinander ausgewählt aus H, einem Alkyl-, einem Alkenyl- oder einem Alkynyl-Rest, -NHR⁸, -CN, -OR⁸, -F, -Cl, -Br, -I, -COOR⁸, -COR⁸, wobei R⁸ jeweils unabhängig voneinander H, ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-Rest, ein gegebenenfalls substituierter Aryl- (als Heterozyklus insbesondere ein Sechsring-Stickstoff-Heterozyklus, wie Pyridin, 1,2-Diazin, 1,3-Diazin, Piperidin, Bipiperidin oder Piperazin), ein gegebenenfalls substituierter polyaromatischer oder ein gegebenenfalls substituierter oligoaromatischer Rest (insbesondere Phenyl-, Naphthalin-, Bisphenyl-, Phenanthren-, Benzopyren-, Pyridin-, Diazin-, Triazol-, Piperidin-, Bipiperidin-, Piperazin-, Xanthen-, Carbazol-, 9,10- Dihydrophenanthren, Phenothiazine, Triphenylmethan-, Quinolin- oder Naphthyridin-Rest) ist. R⁸ kann auch an den anderen hierin definierten Positionen dieselbe Struktur aufweisen.

Es ist aus der Literatur und daher auch dem Fachmann bekannt, dass viele zyklische Ketone wasserhaltig sind (d.h. Wasser addiert ist) und daher im Feststoff als zweifach substituierte Hydroxyverbindungen des folgenden Typs vorliegen:



Beispielsweise liegt das Cyclohexanhexon zumeist in Form als Dodecahydroxycyclohexandihydrat der nachstehenden Formel vor:



Dabei ist der Schritt der Addition von Wasser reversibel. Die gesamte Reaktionsfolge von der Carbonylverbindung bis zur zweifach substituierten Hydroxyverbindung ist ein

- 5 Gleichgewichtsprozess. Durch Manipulation der Reaktionsbedingungen kann das Gleichgewicht zur Carbonylverbindung, vorzugsweise zum zyklischen Keton oder zur Dihydroxyverbindung verschoben werden.

Die Verwendung von Dihydroxyverbindungen für das hierin beschriebene mechanochemische Syntheseverfahren hat den Vorteil, dass durch die mechanochemische Umsetzung Wasser in größeren molaren Anteilen frei wird als bei der Umsetzung des korrespondierenden Ketons. Der freiwerdende Anteil an Wasser hat den Vorteil, dass auf die Zugabe von kleinen Mengen einer Flüssigkeit, insbesondere von Wasser im Zuge der Vorteile, die das oben beschriebene „flüssigkeitsvermittelte Vermahlen“ mit sich bringt, verzichtet werden kann oder wesentlich geringere Mengen einer Flüssigkeit zugesetzt werden müssen.

- 10 Bei weiteren Versuchen hat sich gezeigt, dass mit zyklischen Oxokohlenstoffverbindungen der Formel (II), insbesondere mit symmetrischen Oxokohlenstoffverbindungen, bei denen X ausgewählt ist aus Ketonen $[-\text{C}(=\text{O})-]_n$, Alkylgruppen $[\text{CHR}^3]_n$ und/oder Diketonen $[-(\text{O}=\text{C})-\text{C}(=\text{O})-]_m$ mit $n + 2m = 1$ bis 6, insbesondere 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 besonders hohe Ausbeuten erzielt werden konnten, d.h. bei denen die zyklische Oxokohlenstoffverbindung gemäß Formel (II) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexanhexon (auch in der Form als Hexaketocyclohexan-oktahydrat und Dodecahydroxycyclohexan-dihydrat), Cyclopentanpenton, Dreiecksäure, Heptaketocycloheptan, 2,3,5,6-Tetraketocyclohexan und Octaketocyclooctan.

- 25 Besonders bevorzugt sind zyklische Oxokohlenstoffverbindungen der Formel (II) bei denen die mechanochemische Umsetzung mit dem Diamin der Formel (III) gleichzeitig zu einer Aromatisierung und Planarisierung innerhalb der zyklischen Oxokohlenstoffverbindungen führen. Demnach wurden besonders hohe Ausbeuten mit zyklischen Oxokohlenstoffverbindungen der Formel (II) erhalten, bei denen X ausgewählt ist aus

Alkenylgruppen $[-(R^7)C=C(R^7)-]_o$ und/oder Diketonen $[-(O=)C-C(=O)-]_m$ mit $m + o = 2, 3$ oder

4. Besonders bevorzugt ist $m = 2$.

Besonders bevorzugt ist die zyklische Oxokohlenstoffverbindung gemäß Formel (II) das vollsymmetrische Cyclohexanhexon. Aufgrund der vorbeschriebenen literaturbekannten

- 5 Addition von Wasser bei zyklischen Ketonen ist dem Fachmann bekannt, dass das vollsymmetrische Cyclohexanhexon auch unter dem Trivialnamen Hexaketocyclohexan-oktahydrat oder und Dodecahydroxycyclohexan-dihydrat bezeichnet wird.

Beispielsweise hat sich aber auch die Umsetzung von Mellitsäureanhydrid als Oxokohlenstoffverbindung als erfolgreich erwiesen.

- 10 Wenn die eingesetzte Oxokohlenstoffverbindung gemäß Formel (II) am Substituenten X zumindest zwei weitere Sauerstoffe (insbesondere in Form als Ketone $[-C(=O)-]_n$ oder Diketone $[-(O=)C-C(=O)-]_m$) aufweist, die sich in für das Diamin der Formel (III) zugänglicher Nachbarschaft zueinander befinden, so ist es zumeist wünschenswert alle Sauerstoffe der eingesetzten Oxokohlenstoffverbindung mit dem Diamin umzusetzen. Ist dies der Fall, wird
- 15 der Fachmann die Edukte gemäß Formel (II) und (III) in dem entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis zueinander wählen.

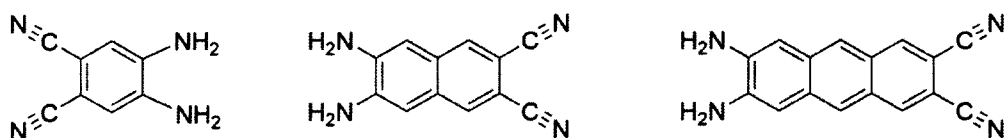
Edukt der Formel (III)

- Bevorzugt eingesetzte Diamine der Formel (III) weisen als R^1 bis R^6 vorzugsweise
- 20 elektronenziehende funktionelle Gruppen auf, die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe $-NHR^8$, $-NO_2$, $-CN$, $-OR^8$, $-SR^8$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-C(=O)OR^8$, $-COR^8$, $-C(=O)SR^8$ oder gegebenenfalls substituierte Arylreste, wobei R^8 jeweils unabhängig voneinander H, ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynyl-Rest ist.

- Besonders bevorzugt sind R^1 bis R^6 stark elektronenziehende Gruppen und daher
- 25 unabhängig voneinander $-CN$, $-OR^4$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-COOR^4$, $-COR^4$, ganz besonders bevorzugt $-CN$, $-OR^4$, $-F$, $-COOR^4$, $-COR^4$. Dadurch wird am Kohlenstoffatom, dass sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Substituenten R^1 und R^2 befindet eine positive Partialladung generiert, die die mechanochemische Umsetzung der Edukte der Formel (II) und (III) begünstigt. Insbesondere ist Diaminomaleonitril als Diamin der Formel (III) bevorzugt, wobei
- 30 R^1 bis R^6 $-CN$ sind.

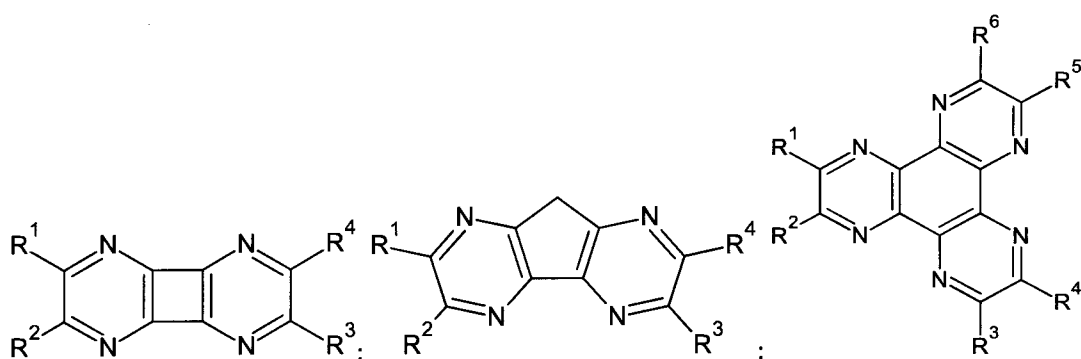
Es kann allerdings wünschenswert sein, dass die stickstoffhaltigen Arene gemäß der Formel (I) Thiogruppen aufweisen, die im Nachgang an die hierin offenbarte mechanochemische Umsetzung eine zielgerichtete Modifikation zulassen. In diesem Fall sind die Reste R^1 bis R^6 ausgewählt aus $-SR^8$ und $-C(=O)SR^8$.

Typische Beispiele für Diamine gemäß der allgemeinen Formel (III), die mit dem hierin offenbarten Verfahren umgesetzt werden können, sind:



5 Reaktionsprodukt der Formel (I)

Besonders bevorzugt sind teil- oder vollsymmetrische stickstoffhaltige Arene der folgenden Formel (Ia):



- Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird von einem teilsymmetrischen, stickstoffhaltigen Aren gesprochen, wenn dessen Grundgerüst, das heißt, die vorgezeigte Strukturformel, ausgenommen R^1 bis R^6 symmetrisch ist. Die Reste R^1 bis R^6 können dabei voneinander verschieden sein.

- Derartige „Misch-Arene“ mit einer statistischen Verteilung der Substituenten R^1 bis R^6 können erhalten werden, wenn in einem ersten Schritt zunächst ein erstes Diamin der Formel (III) mit den Substituenten R^1 und R^2 (die Reste können dabei identisch oder verschieden sein) mit der zyklischen Oxokohlenstoffverbindungen der Formel (II) umgesetzt wird. In einem zweiten Schritt kann anschließend die so erhaltene teilumgesetzte Oxokohlenstoffverbindungen der Formel (IIa) mit einem zweiten Diamin der Formel (III) mit den Substituenten R^3 und R^4 und gegebenenfalls in einem weiteren Schritt mit einem weiteren Diamin der Formel (III) mit den Substituenten R^5 und R^6 (die Reste können dabei jeweils identisch oder verschieden sein) zu dem gewünschten teilsymmetrischen Aren umgesetzt werden.

- Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung erfolgt die Umsetzung durch schrittweises Vermahlen des ersten Diamin der Formel (III) mit der zyklischen Oxokohlenstoffverbindungen der Formel (II) bis zur vollständigen oder nahezu vollständigen

Umsetzung. Anschließend erfolgt nach denselben Schritten zunächst die Zugabe des zweiten Arens und das Vermahlen mit der zuvor erhaltenen teilumgesetzten Oxokohlenstoffverbindung (IIa) und gegebenenfalls zuletzt die Zugabe des weiteren Arens und das Vermahlen. Vorzugsweise kann diese Umsetzung ohne weitere

- 5 Aufreinigungsschritte in demselben Mahlreaktor bzw. Extruder (wobei bei Verwendung eines Extruders das Gemisch nach jedem Reaktionsschritt zur weiteren Umsetzung erneut durch die Kammer geleitet wird) erfolgen.

- Der Fachmann weiß, wie er die stöchiometrischen Verhältnisse der Edukte wählen muss, um eine teil- bzw. schrittweise Umsetzung mit dem ersten, zweiten bzw. weiteren Aren zu
10 ermöglichen. Ungeachtet dessen kann der Fachmann das ideale stöchiometrische Verhältnis durch einfache Vorversuche ermitteln.

- Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung werden das Edukt der Formel (II) und das Edukt der Formel (III) zueinander im stöchiometrischen Verhältnis von 1 zu $(1 + m)$ eingesetzt, sodass entsprechend der Anzahl m ein 1-fach, 2-fach, 3-fach, 4-fach,
15 5-fach, 6-fach oder 7-fach kondensiertes System entsteht. Getrieben durch die Zyklisierung und unter gleichzeitiger Aromatisierung des Edukts der Formel (II), welches das „Kernelement“ des Produkts der Formel (I) bildet, können besonders hohe Ausbeuten erzielt werden. Besonders bevorzugt ist $m = 1, 2$ oder 3 , sodass entsprechend ein 1-fach, 2-fach, 3-fach oder 4-fach kondensiertes System erhalten wird. Nach einer besonders bevorzugten
20 Ausgestaltung der Erfindung ist $m = 2$, sodass entsprechend der eingesetzten Stöchiometrie ein 3-fach kondensiertes System erhalten wird.

- Getrieben durch die Zyklisierung und unter gleichzeitiger Aromatisierung der vorgenannten zyklischen Oxokohlenstoffverbindungen der Formel (II) mit Diaminen der Formel (III) – jeweils wie hierin definiert – durch direktes Vermahlen dieser Edukte der Formel (II) und (III)
25 in einer mechanochemischen Umsetzung lassen sich vorteilhafterweise durch das Kontaktieren des Reaktionsprodukts nach Schritt c) mit der oxidierenden Säure oder dem Oxidationsmittel (unter Normalbedingungen) die korrespondierenden stickstoffhaltigen Arenen der Formel (I) als Reaktionsprodukt dieser Reaktion mit hohen Ausbeuten umsetzen. Der Begriff „unter Normalbedingungen“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass auf das
30 Zusetzen heißer oder kochender Säuren verzichtet werden kann.

- Grundsätzlich erfolgt das Kontaktieren des (Zwischen-)Reaktionsprodukts, erhalten nach Schritt c), mit der oxidierenden Säure oder dem Oxidationsmittel vorzugsweise nicht durch Vermahlen des Reaktionsprodukts mit der oxidierenden Säure oder dem Oxidationsmittel, sondern durch Verrühren des (Zwischen-)Reaktionsprodukts mit der oxidierenden Säure
35 oder dem Oxidationsmittel oder durch eine Umsetzung des (Zwischen-)Reaktionsprodukts mit der oxidierenden Säure oder dem Oxidationsmittel mittels Ultraschallbehandlung. Aus

diesen Gründen ist die oxidierende Säure oder das Oxidationsmittel, mit der/dem das erhaltene (Zwischen-)Reaktionsprodukt kontaktiert wird, unter den gegebenen Bedingungen vorzugsweise flüssig. Der Fachmann kann hierfür einschlägigen Tabellenwerken entnehmen, unter welchen Bedingungen die oxidierende Säure oder das Oxidationsmittel in den flüssigen

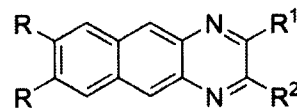
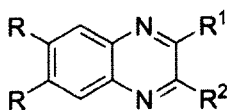
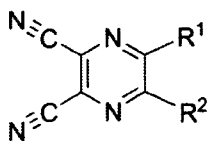
- 5 Aggregatzustand übergeht und diese Bedingungen gezielt einstellen.

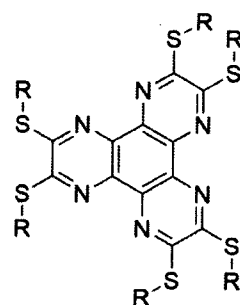
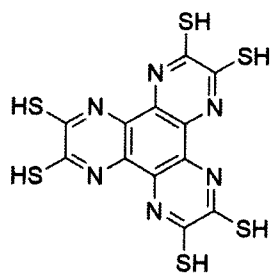
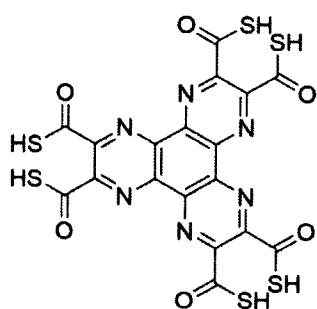
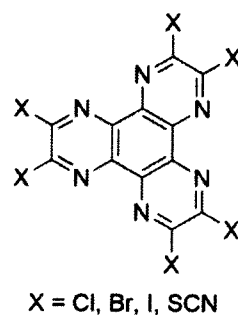
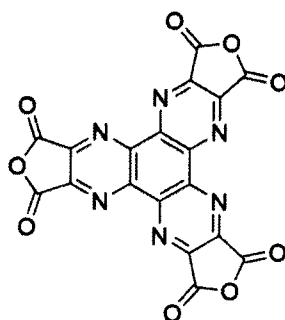
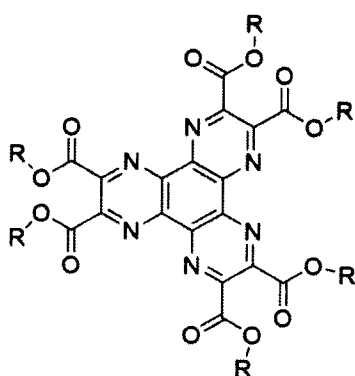
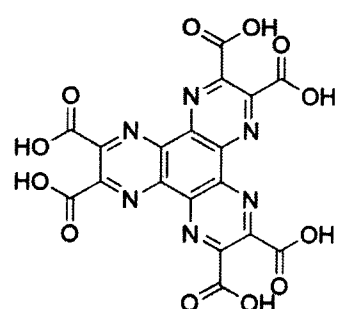
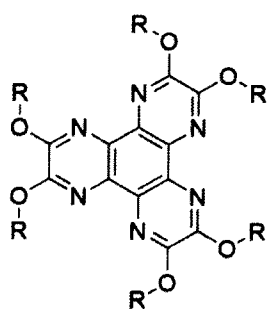
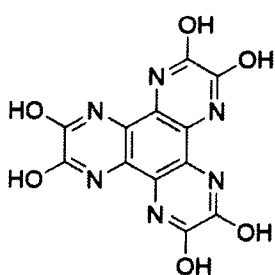
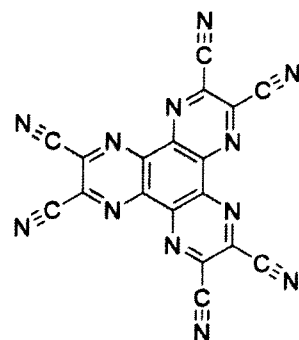
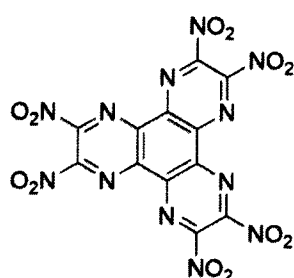
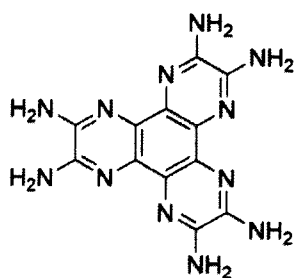
Insbesondere die Umsetzung des nach Schritt c) erhaltenen (Zwischen-)Reaktionsprodukts mit der oxidierenden Säure oder dem Oxidationsmittel hat den großen Vorteil, dass die oxidierende Säure und/oder das Oxidationsmittel nach dem Kontaktieren leicht recyclet werden können.

10

Daneben ist im Sinne der vorliegenden Erfindung von vollsymmetrischen, stickstoffhaltigen Arenen die Rede, wenn dessen Grundgerüst symmetrisch ist und zumindest die Substituenten R¹, R³ und R⁵ sowie R², R⁴ und R⁶ jeweils untereinander identisch sind, wobei besonders bevorzugt alle Substituenten R¹ bis R⁶ identisch sind.

- 15 Typische Beispiele für symmetrische, stickstoffhaltige Arene gemäß der allgemeinen Formel (I), die mit dem hierin offenbarten Verfahren hergestellt werden konnten, sind:





Formkörper

Der Begriff „Formkörper“ bezeichnet im Sinne der Erfindung einen Gegenstand von konstruktiver Gestalt dem diese aktiv gegeben wurde, und der z.B. durch spanlose Formung (z.B. durch Pressen, Pressspritzen oder Spritzgießen) in allseitig geschlossenen

- 5 Werkzeugen hergestellt worden ist. Alternativ dazu ist der Formkörper ein gewollt geformter Körper/Gegenstand in Form von Pellets (z.B. durch Eintropfen in eine Flüssigkeit erhalten), Ringen, Stiften oder Schrot. Bevorzugt ist, dass der Formkörper aus einem Vollmaterial aufgebaut ist, d.h. keine Makro- oder Mesoporen, ganz besonders bevorzugt zudem keine Mesoporen aufweist, wodurch vorteilhaft ein unerwünschter Materialabrieb und/oder eine
- 10 unerwünschte Verformung des Formkörpers während des mechanochemischen Verfahrens minimiert oder sogar unterbunden wird.

D.h., damit der Formkörper während der direkten mechanochemischen Umsetzung als energieübertragende Komponente verwendet werden kann bzw. unerwünschter Abrieb und der damit verbundene Eintrag von partikulärem Formkörpermaterial in das

- 15 Reaktionsgemisch unterbunden wird und ebenfalls eine unerwünschte Verformung des Formkörpers während des mechanochemischen Verfahrens minimiert oder sogar unterbunden wird, wird der erfindungsgemäß eingesetzte Formkörper nicht in Form als Pulver oder Bulk-Material eingesetzt.

- Um einem eventuellen Materialabrieb entgegenzuwirken, sind dem Verfahren bevorzugt
- 20 solche Formkörper zugesetzt, die ein Kernmaterial umfassen bzw. daraus bestehen, das ein geringes Elastizitätsmodul (E-Modul) bzw. eine hohe Druckfestigkeit aufweisen, wie bspw. Stahl, ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , WC, SiC, Si_3N_4 , B_4C , BN oder Mischoxidkeramiken, wie ATZ / ZTA, aber auch BeO und MgO. Vorteilhaft bietet der Einsatz härterer Kernmaterialien für den Formkörper, die ein geringes Elastizitätsmodul aufweisen, eine bessere Energieübertragung
- 25 und damit einen höheren Wirkungsgrad bei den Kugel-Wand-Stößen. Gleichwohl kann auch die Dauer des Mahlvorgangs erhöht werden.

- Als Kernmaterialien für den Formkörper (z.B. Mahlkugel bzw. Mahlgefäß) eignen sich hierfür insbesondere Materialien, die ein geringes Elastizitätsmodul (E-Modul) bzw. eine hohe Druckfestigkeit aufweisen, wie bspw. Stahl (E-Modul = 210 GPa), Zirkondioxid ZrO_2 (E-
- 30 Modul = 205 GPa), Titandioxid TiO_2 (E-Modul = 293 GPa), Aluminiumoxid Al_2O_3 (E-Modul = 300-380 GPa), Wolframcarbid WC (E-Modul = 550-630 GPa), gesintertes oder heißgepresstes Siliziumcarbid SiC (E-Modul = 450 GPa), Siliziumnitrid Si_3N_4 (E-Modul = 310 GPa), Borcarbid B_4C (E-Modul = 440-470 GPa), kubisches Bornitrid c-BN oder Mischoxidkeramiken wie ATZ / ZTA (E-Modul = 240-350 GPa), aber auch Berylliumoxid BeO
- 35 (E-Modul = 390 GPa) und Magnesiumoxid MgO (E-Modul = 310 GPa). Vorteilhaft bietet der Einsatz härterer Kernmaterialien für den Formkörper, die ein geringes Elastizitätsmodul

aufweisen, eine bessere Energieübertragung und damit einen höheren Wirkungsgrad bei den Kugel-Wand-Stößen. Bei den vorgenannten Kernmaterialien (Stahl, ZrO_2 , WC lediglich eingeschränkt) handelt es sich im Sinne der Erfindung um leichte bis mittelschwere Materialien, die sich durch eine mittlere Dichte im Bereich von 3 bis 6 g/cm³ auszeichnen und

5 hierdurch einen „mittleren“ Energieeintrag in die mechanochemische Reaktion zur Folge haben. Harte und/oder schwere Kernmaterialien, die einen hohen Eintrag an kinetischer Energie in die mechanochemische Reaktion erlauben zeichnen sich durch eine hohe Dichte von über 6 g/cm³ aus und sind bspw. Stahl, Zirkonoxid, Wolframcarbid, Bronze, Kupfer, Messing, Hastelloy.

- 10 Die vorgenannten Materialien, die als Kernmaterial für den Formkörper eingesetzt werden, eignen sich aufgrund ihrer chemischen Stabilität und Inaktivität sowie aufgrund ihrer hohen E-Module ebenso für den Einsatz als festes Intermaterial.

- Gleichwohl haben die Erfinder herausgefunden, dass ein hoher Energieeintrag bspw. durch den Einsatz von Mahlmaterialien, die ein hohes E-Modul aufweisen nicht in allen Fällen
- 15 wünschenswert ist, da hierdurch unerwünschte Nebenprodukte entstehen oder eine Verkokung der Edukte und/oder Produkte erfolgt. Sehr gute Ergebnisse wurden daher insbesondere durch die Verwendung (im Verhältnis zu den vorgenannten Kernmaterialien) weicher Polymerkugeln, z.B: aus Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyoxymethylene (POM), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polythiophene (PT), Polyamide, Acrylnitril-Butadien-
- 20 Kautschuk (NBR), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS), Polysterole (PS), fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polytetrafluorethylen (PTFE), Perfluoralkoxy-Polymere (PFA) oder Kombinationen daraus als Material für den Formkörper erzielt. Bei den vorgenannten Kernmaterialien handelt es sich im Sinne der Erfindung um leichte Materialien, die sich durch eine geringe Dichte von weniger als 3 g/cm³ auszeichnen
- 25 und hierdurch einen „niedrigen“ Energieeintrag in die mechanochemische Reaktion zur Folge haben.

- Da ein möglicher Abrieb – falls auftretend – primär beim Inkontaktbringen der Wandung/Oberfläche eines Mahlgefäßes mit solchen Formkörpern auftritt, die als Mahlkugeln ausgebildet sind und weniger durch das Inkontaktbringen der Formkörper mit
- 30 dem Pulver (Reaktionsgemisch), kann ein möglicher Abrieb durch eine hohe Menge eingesetzten Edukts (in Form als Feststoff und/oder Flüssigkeit) und/oder in Kombination mit einer verkürzten Mahldauer verringert bzw. ausgeschlossen werden.

Der beste Energieübertrag erfolgt dann, wenn zumindest ein Edukt in dem Reaktionsgemisch als Feststoff (d.h. als feste, ungelöste Komponente) vorliegt.

Der Fachmann weiß, dass er dem Reaktionsgefäß beim Bereitstellen zumindest zweier Edukte in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Edukte zueinander in stöchiometrischen oder unterstöchiometrischen Verhältnissen zugegeben kann.

Nach einer bevorzugten Ausgestaltung werden die Edukte der Formel (II) und (III)

- 5 zueinander im Verhältnis von 3:1 bis 1:10, besonders bevorzugt im Verhältnis von 2:1 bis 1:6, ganz besonders bevorzugt im Verhältnis von 2:1 bis 1:3, aber zumindest im Verhältnis von 1 zu $1+m$ eingesetzt, wobei m wie oben definiert eine ganze Zahl von 1 bis 6, bevorzugt 1, 2 oder 3 ist.

- 10 Ebenso kann(können) das(die) Edukt(e) dem erfindungsgemäßen mechanochemischen Verfahren auch kontinuierlich oder diskontinuierlich (z.B. in mehreren Stufen) zugegeben werden.

Der Formkörper kann als energieübertragende Komponente einer Kugelmühle (d.h. als das Mahlgefäß und/oder zumindest eine Mahlkugel), einer Exzentrerschwingmühle (d.h. als

15 zumindest eine Mahlkugeln), einer Rotorschlagmühle (d.h. als das Mahlgefäß und/oder ein Rotor), einer Stiftmühle (d.h. als das Mahlgefäß und/oder zumindest ein Stift) oder eines Extruders (d.h. als die Extruderschnecke) ausgebildet sein.

- Es kann vorteilhaft sein, dass zumindest zwei unterschiedliche Arten von Formkörpern unterschiedlicher Materialzusammensetzung, insbesondere Mahlkugeln eingesetzt werden,
- 20 wobei ein erster Formkörper eine erste Materialzusammensetzung und ein zweiter Formkörper eine zweite Materialzusammensetzung aufweist. Dabei sind die Materialien des ersten und des zweiten Formkörpers jeweils unabhängig voneinander aus den hierin definierten (Mahl-)Materialien ausgewählt. Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung umfasst der erste Formkörper ein leichtes Material (wie hierin
- 25 definiert) und der zweite Formkörper ein leichtes bis mittelschweres oder ein schweres Material (jeweils wie hierin definiert). Ganz besonders bevorzugt ist der erste Formkörper aus einem leichten Material (wie hierin definiert) und der zweite Formkörper aus einem leichten bis mittelschweren oder einem schweren Material (jeweils wie hierin definiert) gebildet. Durch die gezielte Abstimmung der Materialien kann der Eintrag von Stoßenergie
- 30 bzw. der Energieeintrag, der durch das Zusammenwirken der Formkörper in die chemische Reaktion eingebracht wird, ideal auf das System eingestellt und feinjustiert werden. Ein ideal eingestelltes System verwendet Mahlkörper, die dicht und/oder hart genug sind, um eine chemische Reaktion anzustoßen, ohne zu viel Energie ins System einzubringen und gleichzeitig keinen oder sehr wenig Abrieb erzeugen. Sind zwei Mahlmaterialien unter diesen
- 35 Gesichtspunkten gleichwertig, entscheidet sich der Fachmann für das günstigere oder am

leichtesten zu formende Material. Der Fachmann kann die Mahlmaterialien, die einen geeigneten Energieeintrag ermöglichen durch Vorversuche ermitteln.

Werden zumindest zwei unterschiedliche Arten von Formkörpern für die mechanochemische Umsetzung eingesetzt, so kann vorgesehen sein, dass die unterschiedlichen Arten von Formkörpern unterschiedliche Größen und Ausgestaltungen aufweisen. So kann beispielsweise der erste Formkörper als Mahlgefäß und der zweite Formkörper als Mahlkugel ausgebildet sein (oder umgedreht). Gleichwohl kann aber auch der erste Formkörper als Extruderschnecke und der zweite Formkörper als Wandung des Extruders ausgebildet sein (oder umgedreht).

Im Ergebnis kann abhängig vom Reaktionstyp, den Kosten für die einzelnen Materialien und/oder zur Gewährleistung eines homogenen Energieeintrags vorgesehen sein, dass in dem mechanochemischen Verfahren (a) ausschließlich Formkörper eingesetzt werden, die ein einheitliches (Mahl-)Materialien umfassen, (b) zumindest zwei Arten an Formkörpern eingesetzt werden, wobei eine erste Art an Formkörpern ein erstes (Mahl-)Material und die zweite Art an Formkörpern ein zweites (Mahl-)Material umfasst oder vorzugsweise daraus besteht, oder (c) das zumindest zwei Arten an Formkörpern eingesetzt werden, wobei die erste Art ein erstes Kernmaterial und ein gegebenenfalls auf deren Oberfläche angeordnetes erstes (Mahl-)Material aufweist, und eine zweite Art eines Formkörper vorgesehen ist, die ein zweites Kernmaterial und ein gegebenenfalls auf deren Oberfläche angeordnetes zweites (Mahl-)Material aufweist.

Der Einsatz des Formkörpers in Form eines Extruders bzw. Extruderschnecke für den Energieübertrag hat sich besonders für die Durchführung kontinuierlicher Prozesse als besonders sinnvoll erwiesen. Hierdurch können innerhalb der gleichen Zeit höhere Durchsätze als bei einer Mühle erzielt werden.

Ist der Formkörper als Mahlkugel ausgebildet, weisen die Mahlkugeln für eine ideale Energieübertragung vorzugsweise einen Durchmesser von zumindest 2 mm, besonders bevorzugt von zumindest 5 mm, ganz besonders bevorzugt von zumindest 10 mm oder 15 mm auf. Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung weist das Kernmaterial der zu beschichtenden Kugel einen Durchmesser von 1 mm bis 30 mm auf.

Es hat sich gezeigt, dass die Energieübertragung auf die Edukte besonders gut ist, wenn als Reaktionsgefäß für die mechanochemische Umsetzung ein Mahlgefäß (Mühle), wie z.B. eine

Kugelmühle oder eine Planetenkugelmühle verwendet wird. Derartige Mahlgefäße weisen einen Mahlreaktor und darin angeordnete (freibewegliche) Mahlkugeln auf. Der grundsätzliche Aufbau solcher Mahlgefäße ist dem Fachmann bekannt. Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist der Formkörper daher ein Mahlreaktor und/oder

5 eine oder mehrere Mahlkugel. Als Materialien für den Mahlreaktor eignen sich die hierin bereits weiter oben definierten Kernmaterialien für den Formkörper genauso gut wie bspw. auch Polymethylmethacrylat (PMMA), Perfluoralkoxy-Polymere (PFA) oder Teflon (E-Modul = 420-800 MPa).

Nach einer bevorzugten Ausgestaltung wird für die chemische Umsetzung der Edukte eine

10 Mixermühle, eine Planetenkugelmühle, ein Extruder oder eine Rührwerkskugelmühle eingesetzt. Mit diesen Mühlentypen wurden die besten Umsätze erzielt.

Die Mahlfrequenz, bspw. bei Umsetzung in einer Mixermühle liegt dabei vorzugsweise im Bereich von zumindest 15 Hz bis 35Hz, besonders über 20 Hz, ganz besonders bevorzugt im Bereich von zumindest 30 Hz bis 35 Hz.

15 Optimale Ergebnisse, bspw. bei der Umsetzung in einer Planetenmühle konnten ebenso bei Rotationsgeschwindigkeiten im Bereich von 200 bis 1.600 rpm, bevorzugt im Bereich von 400 bis 1.600 rpm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 600 bis 1.600 rpm erzielt werden.

Der Füllgrad des eingesetzten Mahlgefäßes bzw. Mahlreaktors liegt ganz besonders

20 bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 Vol.-% Mahlkugeln und 20 bis 40 Vol.-% Mahlgut (d.h. Füllung, umfassend Edukte (Reaktanden) und Inertmaterial).

Es hat sich gezeigt, dass die Mahlzeit, d.h. die letztendliche Reaktionszeit, wobei das energieübertragende Inkontaktbringen der Edukte gemäß Formel (II) und Formel (III) mit

25 dem Formkörper gemäß Schritt (c) wiederholt erfolgt, für die mechanochemische Umsetzung im Bereich von 1 Minute bis zu 48 Stunden, bevorzugt unter 8 Stunden, ganz besonders unter 4 Stunden liegt. Auch bevorzugt erfolgt das energieübertragende Inkontaktbringen der Edukte mit dem Formkörper gemäß Schritt (c) wiederholt über einen Zeitraum von zumindest 5 Minuten, besonders bevorzugt zumindest 10 Minuten.

30 Zumindest erfolgt das energieübertragende Inkontaktbringen der Edukte gemäß Formel (II) und Formel (III) mit dem Formkörper gemäß Schritt (c) wiederholt über einen Zeitraum von zumindest 1 Minute, ganz besonders bevorzugt zumindest 5 Minuten, ganz besonders bevorzugt zumindest 10 Minuten.

Die Erfinder haben herausgefunden, dass durch das energieübertragende Inkontaktbringen der Edukte gemäß Formel (II) und Formel (III) mit dem Formkörper gemäß Schritt (c) wiederholt über einen Zeitraum von 10 Minuten und dem sich an Schritt (c) anschließenden Inkontaktbringen mit dem Oxidationsmittel von vorzugsweise 45%, besonders bevorzugt von
5 zumindest über 50% erhalten werden können.

Beispielsweise hat sich gezeigt, dass zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur mechanochemischen Umsetzung der Edukte in einer Kugelmühle mit mindestens 2 massiven Mahlkugeln innerhalb von wenigen Stunden, vorzugsweise zumindest 8 Stunden
10 bei Raumtemperatur aus den Edukten das gewünschte stickstoffhaltige Arene hergestellt werden kann.

Insbesondere haben sich Reaktionszeiten im Bereich von 10 bis 60 Minuten unter den hierin definierten Reaktionsbedingungen als besonders geeignet herausgestellt. Vorteilhaft ist das hierin offenbarte Verfahren herkömmlichen Syntheseverfahren bereits darin überlegen, dass
15 die Ausbeute an zu erhaltendem Reaktionsprodukt der Formel (I) bei einer Reaktionszeit von ca. 60 Minuten höher ist.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist der Formkörper dazu geeignet, die zum mechanochemischen Umsetzen erforderliche Energie auf die Edukte zu
20 übertragen und/oder die Edukte (homogen) zu vermischen. Der Formkörper kann dabei in jeder erdenklichen Form (wie hierin definiert) ausgestaltet sein.

Bei der Verwendung einer Mahlvorrichtung (z.B. einer Mühle) ist der Formkörper daher beispielsweise als der Mahlreaktor und/oder zumindest eine Mahlkugel ausgestaltet. Im Labormaßstab hat sich gezeigt, dass für gewöhnlich Mahlkugeln mit einem Durchmesser
25 zwischen 2 und 15 mm besonders geeignet sind. In Abhängigkeit des eingesetzten Materials weisen die Mahlkugeln eine Masse im Bereich zwischen 0,2 g bis 50,0 g, besonders bevorzugt im Bereich von 1,95 g und 30,00 g auf. Der Fachmann weiß allerdings, dass die Masse des Formkörpers entsprechend einer großtechnischen Anwendung auch wesentlich höher ausfallen kann.

Gleichwohl können auch andere geometrische Formen als Formkörper zum Vermahlen der Edukte eingesetzt werden. Hier hat sich insbesondere der Einsatz von Stiften, wie bspw. aus Stahl als besonders gut herausgestellt.

Besonders vorteilhaft können das Mahlgefäß und die Mahlkugeln wiederverwendet werden.

Alternativ dazu ist es für einige Reaktionen, insbesondere für die kontinuierliche und zumeist industrielle Umsetzung der Erfindung (z.B. Polymerisation zur Herstellung von Folien) zielführend, dass der Formkörper eine Extruderschnecke ist.

5 Zusatz eines Oxidationsmittels

Interessanterweise hat sich gezeigt, dass das gewünschte Reaktionsprodukt der Formel (I) bei manchen Reaktionen, insbesondere bei allen Reaktionen erst nach dem Kontakt mit einem Oxidationsmittel, wie bspw. einer oxidierenden Säure freigesetzt wird.

- 10 Aus diesem Grund wird das Reaktionsprodukt nach Schritt c) in einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung mit einem Oxidationsmittel oder einer oxidierenden Säure kontaktiert. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Herstellungsverfahren kann hierbei besonders bevorzugt auf das Einwirken hoher Temperaturen, wie bspw. das Kochen des Reaktionsproduktes in der oxidierenden Säure unter Rückfluss verzichtet werden.

- 15 Der Einsatz von oxidierenden Säuren bedeutet dabei nicht, dass der Reaktionspartner durch das Proton oxidiert wird, sondern durch den Säurerest. Als geeignete oxidierende Säuren bzw. Oxidationsmittel haben sich insbesondere Salpetersäure (HNO_3), Schwefelsäure, (Per-)Halogenate, wie bspw. Alkalimetall- $(\text{NClO}_3$, wobei $\text{N} = \text{Na, K}$) und Erdalkalimetallchlorate ($\text{M}(\text{ClO}_3)_2$, wobei $\text{M} = \text{Mg, Ca, Ba, Sr}$), Permanganate, Peroxide, Oxosäuren der Halogene und Peroxosäuren der Halogene, Cerammoniumnitrat, Natriumpercarbonat oder Mischungen
- 20 davon.

- Besonders hohe Ausbeuten konnten durch die Umsetzung des (Zwischen-)Reaktionsproduktes, erhalten nach Schritt c), mit HNO_3 oder Kaliumperoxomonosulfat, vorzugsweise unter Normalbedingungen erhalten werden. Der Begriff „unter Normalbedingungen“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass auf das Zusetzen heißer
- 25 oder kochender Säuren verzichtet werden kann. Das Kontaktieren des (Zwischen-)Reaktionsproduktes mit der oxidierenden Säure oder mit dem Oxidationsmittel, beispielsweise HNO_3 , erfolgt vorzugsweise mit einer Konzentration der Säure im Bereich von 1-65%. Geeignete Temperaturen bei dem Kontaktieren nach Schritt c) liegen dabei vorzugsweise im Bereich zwischen -40°C und Rückfluss, besonders bevorzugt im Bereich
- 30 von -20°C bis 110°C , ganz besonders bevorzugt im Bereich zwischen -20°C und 60°C , 50°C oder 40°C .

- Bei dem Einsatz von Salpetersäure als die oxidierende Säure wurden sehr hohe Ausbeuten bei der Umsetzung mit Salpetersäure in einer molaren Konzentration im Bereich von 10 bis 65%, vorzugsweise 20 bis 50%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 35%, wie
- 35 26%, 27%, 28%, 29%, 30%, 31% 32%, 33% oder 34% erzielt. Das Kontaktieren des

(Zwischen-)Reaktionsproduktes mit der Salpetersäure nach Schritt c) erfolgt hierbei vorzugsweise bei Temperaturen im vorgenannten Temperaturbereich, bspw. im Bereich von 0°C bis Rückfluss. Das Massenverhältnis von Masse des Oxidationsmittels bzw. der oxidierenden Säure zur Masse des Reaktionsgemisches liegt dabei vorzugsweise in einem Bereich von 8:1 bis 1:8, besonders bevorzugt im Bereich von 4:1 bis 1:4, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 1:2, noch mehr bevorzugt im Bereich von 1,2:1 bis 1:1,2.

Es kann dabei durchaus vorgesehen sein, dass die mechanochemische Umsetzung, die durch das erfindungsgemäße Verfahren realisiert wird, lediglich einen Teilschritt (d.h. eine Vorreaktion oder eine Zwischenreaktion; z.B. eine erste Reaktionsstufe, eine zweite Reaktionsstufe, usw.) innerhalb einer komplexen chemischen Reaktion darstellt.

Eine „komplexe chemische Reaktion“ wird hierin als die Umsetzung zumindest zweier Edukte zu einem Endprodukt verstanden, wobei die chemische Reaktion aus mehreren Reaktionsstufen zusammengesetzt ist, wobei nach jeder einzelnen Reaktionsstufe das(die) entsprechende(n) Edukt(e) zu einem Zwischenprodukt bzw. Endprodukt umgesetzt werden.

Dabei kann es erforderlich sein, dass dem Produkt aus der vorangegangenen Reaktionsstufe bzw. dem Reaktionsgefäß während der komplexen chemischen Reaktion vor jeder weiteren Reaktionsstufe von außen zumindest ein weiteres Edukt zugesetzt wird. Das weitere Edukt kann dabei das gleiche oder ein unterschiedliches Edukt aus einer der vorhergehenden Reaktionsstufen darstellen. Diese Art der chemischen Umsetzung bietet sich bspw. dann an, wenn sich in einer mehrstufigen Reaktion an eine Zwischenstufe mit einem Intermediat eine weitere Reaktionsstufe anschließt oder anschließen soll.

Stickstoffhaltiges Aren

Herkömmliche Verfahren zur Synthese sind dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte der Formel (II) und (III) in einem Lösungsmittel wie beispielsweise Essigsäure und zumeist unter Rückfluss zu dem Reaktionsprodukt der Formel (I) umgesetzt werden. Reste dieser Lösungsmittel oder deren Abbauprodukte können in diesen Reaktionsprodukten (die sich käuflich erwerben lassen) zumeist als Verunreinigungen nachgewiesen werden (vgl. **Figur 1**).

Der Begriff „direktes mechanochemisches Umsetzens“ bzw. „direktes mechanochemisches Verfahren“ bedeutet im Sinn der vorliegenden Erfindung, dass die Edukte der Formel (II) und (III) vorzugsweise unmittelbar, d.h. insbesondere ohne Aufnehmen in einem Lösungsmittel und ohne vorheriges oder nachträgliches Aufreinigen mit einem Lösungsmittel zu dem

stickstoffhaltigen Aren der Formel (I) umgesetzt wird. Ebenfalls wird auf eine thermische Behandlung der Edukte der Formel (II) und (III), insbesondere das Kochen unter Rückfluss in einer Lösung bzw. Suspension als auch des erhaltenen Reaktionsproduktes der Formel (I), wie dies bei herkömmlichen Herstellungsverfahren der Fall ist, ausdrücklich verzichtet.

- 5 Ein direktes mechanochemisches Umsetzen der Edukte gemäß der Formel (II) und (III) zu dem Aren der Formel (I) schließt folglich aber nicht aus, dass das Aren, das direkt nach der mechanochemischen Umsetzung erhalten wird, nach Schritt c) oder nach Kontaktieren mit einem Oxidationsmittel bzw. einer oxidierenden Säure beispielsweise getrocknet und/oder (zwischen-)gelagert und/oder an einen anderen Standort transferiert wird. Gleichwohl kann
10 das so erhaltene Aren gewaschen werden, um höhere Reinheiten zu erzielen. Zwingend erforderlich ist dies aber nicht.

- Da entsprechend der hierin offenbarten mechanochemischen Umsetzung auf den Einsatz derartiger Lösungsmittel bzw. das Kochen darin unter Rückfluss verzichtet werden kann, sind diese Verunreinigungen vorteilhafterweise auch nicht in dem Reaktionsprodukt
15 nachweisbar.

Darüber hinaus kann es vorgesehen sein, dass das Vermahlen der Edukte gemäß Formel (II) und (III) in Schritt (c) unter einer Inertgasatmosphäre (bzw. Schutzgasatmosphäre) erfolgt.

- Nach einer besonders bevorzugten Ausgestaltung erfolgt das Vermahlen der Edukte gemäß
20 Formel (II) und (III) in Schritt (c) unter (Umgebungs-)Luft. Dies ist möglich, da während der Synthese auf die harschen Bedingungen, wie bspw. das Kochen in einer Säure (bspw. Essigsäure) unter Rückfluss verzichtet werden kann.

Verwendung

- 25 Das hier beschriebene mechanochemische Syntheseverfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Arene, wie beispielsweise HAT-CN ermöglicht es dem Anwender, insbesondere die Synthese des für den Einsatz in organischen Leuchtemissionsdioden (OLEDs) sehr relevante HAT-CN schneller, effizienter und deutlich umweltfreundlicher durchzuführen. Diese Vorteile können der OLED Synthese zugutekommen.
- 30 HAT-CN ist dafür bekannt, in der Synthese von OLEDs eingesetzt werden zu können. Dabei sind die Anwendungsmöglichkeiten dieses Materials vielfältig. Zum einen kann durch die Dotierung mit HAT-CN eine deutlich höhere Lichtausbeute erzielt werden, zum anderen kann der Einsatz von HAT-CN als eigenständige Schicht nicht nur die Leistungsparameter einer OLED signifikant verbessern, sondern auch die Langlebigkeit deutlich steigern. Infolge dieser

Erkenntnisse wurde HAT-CN auch in anderen optoelektronischen Anwendungen getestet, wobei herausgefunden wurde, dass die Nutzung von HAT-CN in der Herstellung von organischen Solarzellen diese in ihrer Effizienz verbessern.

5 Durch die vorliegende Erfindung ist daher auch die Verwendung der nach dem hierin definierten Verfahren erhaltenen Arene in OLEDs mitumfasst. Die Arene zeichnen sich dabei insbesondere dadurch aus, dass die durch das mechanochemische Syntheseverfahren erhaltenen Arene (N-dotiertes Kohlenstoffmaterial) essigsäurefrei ist.

10 Durch die hohe Reinheit und die Essigsäurefreiheit der durch das erfindungsgemäße mechanochemische Syntheseverfahren erhaltenen Arene, lassen sich diese ohne zeit-, material- und kostenaufwändige Reinigungsverfahren polymerisieren. Aus diesem Grund ist durch die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der nach dem hierin definierten Verfahren erhaltenen Arene zur Umsetzung in einer Polymerisationsreaktion mitumfasst. Als Polymere können hierbei vorzugsweise N-dotierte Kohlenstoffmaterialien erhalten werden. Die Synthese des beschriebenen Kohlenstoffmaterials kann ebenfalls unter
15 mechanochemischen Bedingungen durchgeführt werden. So gelang es, die Polymerisation bei Temperaturen unter 100 °C in Kugelmøhlen zu realisieren, wobei diese Polymerisationsreaktion deutlich weniger Energieaufwändig ist.

Ausführungsbeispiele

20 Anhand folgender Figuren und Ausführungsbeispiele soll die vorliegende Erfindung näher erläutert werden, ohne die Erfindung auf diese zu beschränken.

Dabei zeigt

Fig. 1: ¹H-NMR Spektrum von kommerziell erhältlichem HAT-CN

25 **Fig. 2:** ¹H-NMR Spektrum von auf dem beschriebenen mechanochemischen Wege hergestelltem HAT-CN

Fig. 3: ¹³C-NMR Spektrum von auf dem beschriebenen mechanochemischen Wege hergestelltem HAT-CN. Die hohe Symmetrie des Zielmoleküls spiegelt sich in den drei Peaks wider

Fig. 4: die schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens von HAT-CN.

30 **Fig. 5:** IR Spektrum von auf dem beschriebenen mechanochemischen Wege hergestelltem HAT-CN.

Fig. 6: Raman Spektrum von auf dem beschriebenen mechanochemischen Wege hergestelltem HAT-CN.

Fig. 7: MALDI HRMS von auf dem beschriebenen mechanochemischen Wege hergestelltem HAT-CN unter Zuhilfenahme der Matrix TCNQ.

5

Beispiel 1 – mechanochemische Synthese von HAT-CN und dessen Charakterisierung

- Die HAT-CN-Synthese wurde in einer Schwingmühle (Vergleichsversuche mit MM500 und MM400 jeweils von Retsch) mit Zirkoniumoxidbehältern (10 ml) durchgeführt, die mit 1,5 g des Reaktionsgemisches und einer Zirkonoxidkugel (10 mm) gefüllt waren. Die
- 10 Reaktionsmischung bestand typischerweise aus 0,404 g Hexaketocyclohexan-oktahydrat (fest) und 1,096 g (7,8 eq.) Diaminomaleonitril (fest). Die Reaktionszeit betrug 10 min bzw. 60 min bei 35 Hz. Sämtliche genannten Edukte wurden bei Raumtemperatur und Normaldruck in das Reaktionsgefäß gefüllt. Während der Reaktionszeit erwärmt sich das Reaktionsgefäß durch die Reibung leicht. Nach der Reaktion wurde das erhaltene
- 15 dunkelbraune Rohprodukt unter Reflux 3 h mit 100 ml 30%iger Salpetersäure gekocht. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit 200 ml Eiswasser vermenget und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Die orange-gelbe Suspension wurde filtriert und der erhaltene gelbe (hell orangene Feststoff) dreimal mit 100 ml Wasser gewaschen. Die anschließende Trocknung (Vakuumtrockenschrank/Thermo Scientific) ergab einen gelben Feststoff.
- 20 Vergleichend dazu wurde in einem weiteren Versuch den festen Komponenten 0,15 mL ($\eta = 0,1$) vollentsalztes Wasser hinzugefügt. Die erhaltenen Umsätze sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Versuchsnummer	LAG/Neat	η	Dauer [min]	Frequenz [Hz]	Becher	Ausbeute [%]
M-MW-10	LAG(MeOH)	0,1	10	35	MM500	44,9
WP-MW-17	Neat		10	35	MM500	45,24
M-MW-4	Neat		10	35	MM500	47,87
M-MW-15	Neat		60	35	MM500	49,49
M-MW-6	Neat		60	35	MM500	57,26
M-MW-9	LAG(Water)	0,05	10	35	MM500	61,81
M-MW-16	LAG(Water)	0,1	60	35	MM500	64,24
M-MW-5	LAG(Water)	0,1	10	35	MM500	66,74

	Liquid					
M-MW-45	LAG(EtOH)	0,1	10	35	MM500	50,00
M-MW-42	LAG(Toluol)	0,1	10	35	MM500	29,00
M-MW-43	LAG(DCM)	0,1	10	35	MM500	36,00

Becher: MM500 - Mixermühle MM-500 von Retsch wurde verwendet

LAG(0.1) -> 0,150 ml

LAG(0,05) -> 0,075 ml

5

Probenanalyse (allgemein)

Die Analyse der Proben erfolgte jeweils mittels ^1H -NMR und ^{13}C -NMR.

Beispiel 2 – mechanochemische Synthese von HAT-CN mit verschiedenen Zusatzstoffen

10

Entsprechend der Synthesevorschrift unter Ausführungsbeispiel 1 wurden neben der flüssigkeitsvermittelten Umsetzung mit Wasser auch Auswirkungen auf die Ausbeuten bei Zugabe von jeweils 4,3 g eines festen Vermahlungsadditivs – hierin auch als Inertmaterial definiert – (bspw. Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure und KHSO_4) ermittelt. Die entsprechenden

15

Ausbeuten sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst. Die erhaltenen Zwischenprodukte, wurden nach dem Vermahlen, wie in Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, in 30% HNO_3 3h bei 110°C weiterverarbeitet. Die entsprechenden Ausbeuten sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.)

Zusätze	Ausbeute [%]
Keine Zusätze	49,49
4,3 g Oxalsäure	48,95
LAG (0,9 ml H_2O)	66,74
4,3 g p-Toluolsulfonsäure	29,25
4,3 g KHSO_4	35,36
4,3 g P_2O_5	0
4,3 g Ascorbinsäure	0
4,3 g Benzoesäure	0
4,3 g Salicylsäure	25

4,3 g Eisen(III)chlorid anhydrid	0
4,3 g MgSO ₄	17
4,3 g Schwefelsäure (H ₂ SO ₄)	11

Beispiel 3 – mechanochemische Synthese von HAT-CN bei Raumtemperatur

Die Probe wurde entsprechend des Beispiels 1 präpariert. Nach der Reaktion wurde das erhaltene dunkelbraune Rohprodukt bei Raumtemperatur (ca 25 °C) mit 100 ml 30%iger Salpetersäure 3 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit 200 ml Eiswasser vermengt. Die orange-gelbe Suspension wurde filtriert und der erhaltene gelbe (hell orangene Feststoff) dreimal mit 100 ml Wasser gewaschen. Die anschließende Trocknung (Vakuumtrockenschrank/Thermo Scientific) ergab einen gelben Feststoff mit zu Beispiel 1 identischen Analyseergebnissen.

Beispiel 4 – mechanochemische Synthese von HAT-CN mit verschiedenen flüssigen Zusätzen

Die mechanochemische Synthese von HAT-CN gemäß Ausführungsbeispiel 1 wurde um die Zugabe verschiedener flüssigen Mahladditiven erweitert. Der Mischung wurde eine definierte Menge flüssigem Zusatz hinzugefügt. Es wurden polare wie unpolare Flüssigkeiten (Wasser, Methanol, Ethanol, , Dichlormethan, Toluol) in veränderlichen Anteilen (zwischen $\eta = 0,05$ und $\eta = 0,2$) erfolgreich getestet. ein gelber (hell orangener) Feststoff wurde isoliert welcher identische Analysenergebnisse zu Anwendungsbeispiel 1 zeigt.

Beispiel 5 – mechanochemische Synthese von HAT-CN mit weichen bzw. harten Formkörpern

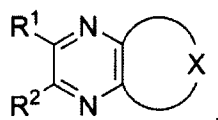
Die mechanochemische Synthese von HAT-CN gemäß Ausführungsbeispiel 1, bei der die Umsetzung der Edukte in einem Zirkoniumoxidbehälters abläuft, ist auch in weichen Polymerbehältern mit einem Volumen von 25 ml (Teflon, PFA, PMMA) mit 2 bis 8 harten Kugeln Ø10mm (Sathl, Wolframcarbid, Zirkonoxid) möglich. So eignen sich demnach neben harten Mahlbehälter auch weiche Behälter für die Synthese von HAT-CN. Es zeigen sich weder Produktausbeuten noch Umsatz Einbußen mit diesem Verfahren. Die Produkte wurden jeweils mittels ¹H-NMR, ¹³C-NMR und IR-Spektroskopie analysiert. Des Weiteren ist die Kombination von weichen Mahlbehältern (Teflon) und weichen Mahlkugeln (Teflon, Si₃N₄) möglich. Auch mit den veränderten Mahlmaterial Kombinationen wurde ein gelber (hell

orangener) Feststoff isoliert welcher identische Analysenergebnisse zu Anwendungsbeispiel 1 zeigt.

Gefäß Material	Kugel Material, #	AUSBEUTE [%]
PTFE	WC, 2	51
PTFE	WC, 4	64
PTFE	WC, 6	56
PTFE	WC, 8	55
PTFE	ZrO ₂ , 4	30
PTFE	Stahl, 4	35
PTFE	Si ₃ N ₄ , 4	53
PTFE	PTFE, 4	65

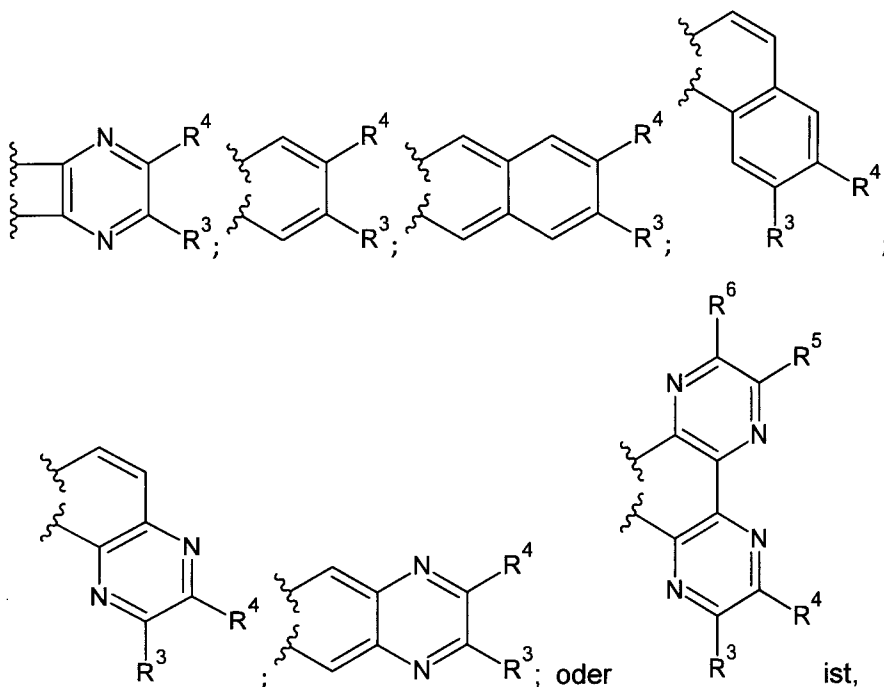
Patentansprüche

1. **Mechanochemisches Verfahren** zur lösungsmittelfreien Herstellung stickstoffhaltiger Arene der folgenden Formel (I):



wobei X $[-C(=O)-]$; $[-(O=C)-C(=O)-]_m$; $[CHR^3]_n$; $[-N=]$; $[-O-]_n$; $[R^3HC-CH R^3]_o$; $[-(R^3)C=C(R^3)-]_o$ oder eine Kombination daraus ist, oder

wobei X eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe ausgewählt aus



wobei R^1 bis R^6 unabhängig voneinander $-NHR^7$, $-NO_2$, $-CN$, $-OR^7$, $-SR^7$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-C(=O)OR^7$, $-COR^7$, $-C(=O)SR^7$ oder gegebenenfalls substituierte Arylreste, sind,

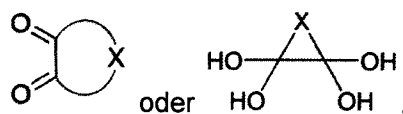
wobei R^7 jeweils unabhängig voneinander NHR^8 , $-CN$, $-OR^8$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-COOR^8$, $-COR^8$ H, ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkyl-, ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkenyl-, ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkynyl-Rest, ein gegebenenfalls substituierter Aryl-, ein gegebenenfalls substituierter polyaromatischer oder ein gegebenenfalls substituierter oligoaromatischer Rest ist,

wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

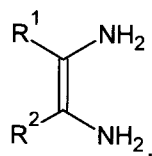
wobei m und o eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist;

umfassend die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen zumindest einer zyklischen Oxokohlenstoffverbindung der folgenden Formel (II):



- b) Bereitstellen zumindest eines Diamins der folgenden Formel (III):



- c) Direktes Vermahlen der Oxokohlenstoffverbindung der Formel (II) und des Diamins der Formel (III) zu der Verbindung der Formel (I) durch energieübertragendes Inkontaktbringen der Edukte mit einem Formkörper,
- d) Kontaktieren des Reaktionsprodukts nach Schritt c) mit einer oxidierenden Säure oder einem Oxidationsmittel.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Feststoffanteil während des direkten Vermahlens mehr als 30 Gew.-% beträgt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das mechanochemische Umsetzen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die zyklische Oxokohlenstoffverbindung gemäß Formel II und/oder das Diamin gemäß Formel III als Feststoffe eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die zyklische Oxokohlenstoffverbindung gemäß Formel II ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexanhexon, Dreiecksäure, Heptaketacyclohexan, 2,3,5,6-tetraketocyclohexan und Octaketocyclooctan.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Formkörper als Komponente einer Kugelmühle, einer Exzentrerschwingmühle, einer Rotorschlagmühle, einer Stiftmühle oder eines Extruders ausgebildet ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der chemischen Reaktion ein inerter Feststoff zugesetzt ist, sodass der Gesamtanteil an Feststoffen aller an der chemischen Reaktion beteiligten Komponenten mehr als 30 Gew.-% beträgt.

5

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das mechanochemische Umsetzen als Festphasenreaktion durchgeführt wird.

10

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der chemischen Reaktion eine Flüssigkeit mit einer Menge im Bereich zwischen 0 und 1 μ l Flüssigkeit pro mg bemessen an allen Komponenten der chemischen Reaktion zugesetzt ist.

15

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das energieübertragende Inkontaktbringen der Edukte gemäß Formel (II) und Formel (III) mit dem Formkörper gemäß Schritt (c) wiederholt über einen Zeitraum von zumindest 5 Minuten erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Vermahlen der Edukte gemäß Formel (II) und (III) in einer Inertgasatmosphäre erfolgt.

20

12. **Stickstoffhaltiges Aren**, insbesondere Hexaazatriphenylen-Derivate, insbesondere erhalten nach einem mechanochemischen Verfahren gemäß einem der vorgenannten Ansprüche, wobei das N-dotierte Kohlenstoffmaterial essigsäurefrei ist.

25

13. Verwendung der stickstoffhaltigen Arene in OLEDs, erhalten nach einem mechanochemischen Verfahren gemäß einem der vorgenannten Ansprüche.

30

14. Verwendung der, nach einem mechanochemischen Verfahren gemäß einem der vorgenannten Ansprüche erhaltenen, stickstoffhaltigen Arene zur Umsetzung in einer Polymerisationsreaktion.

Figuren

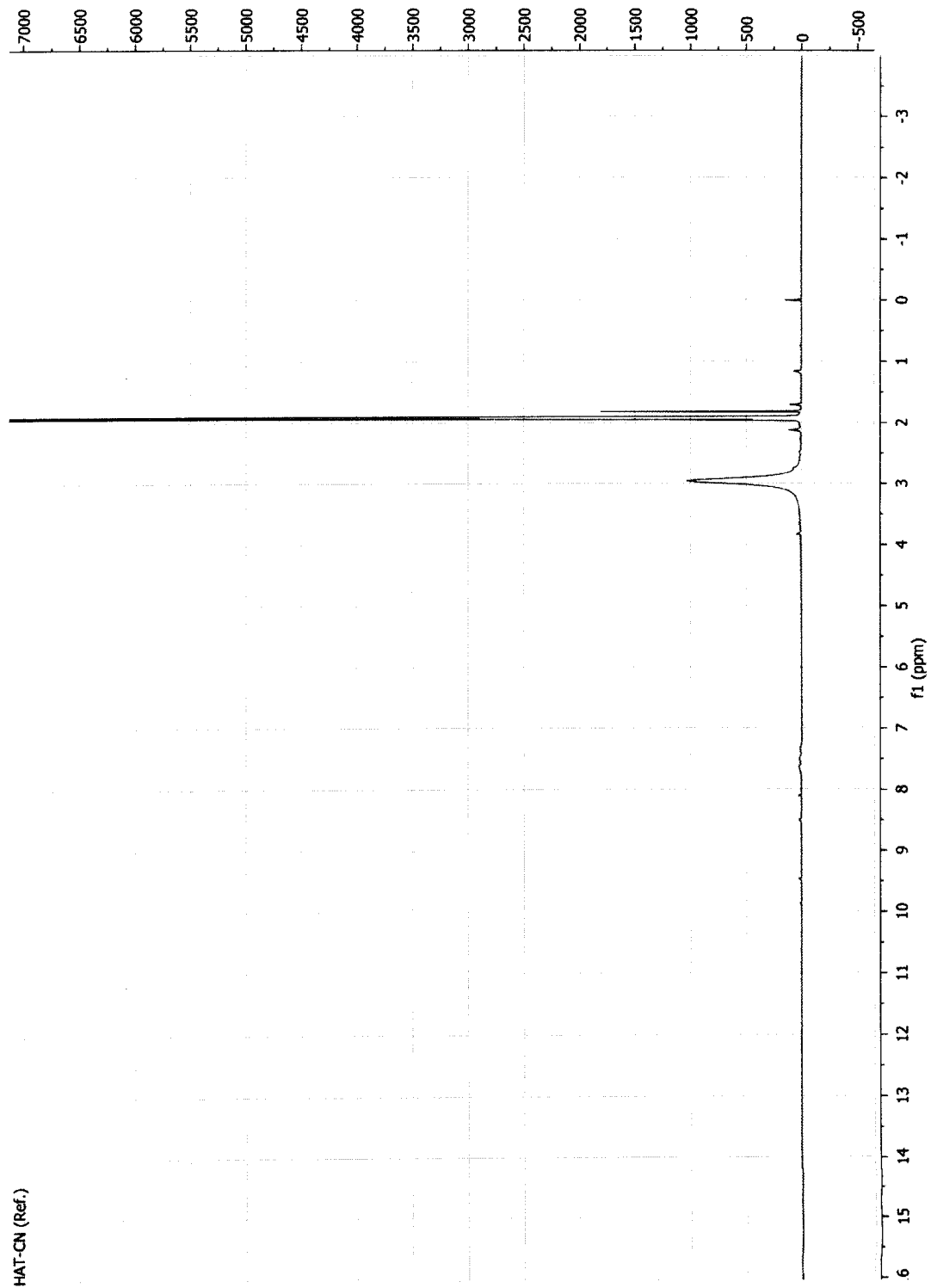
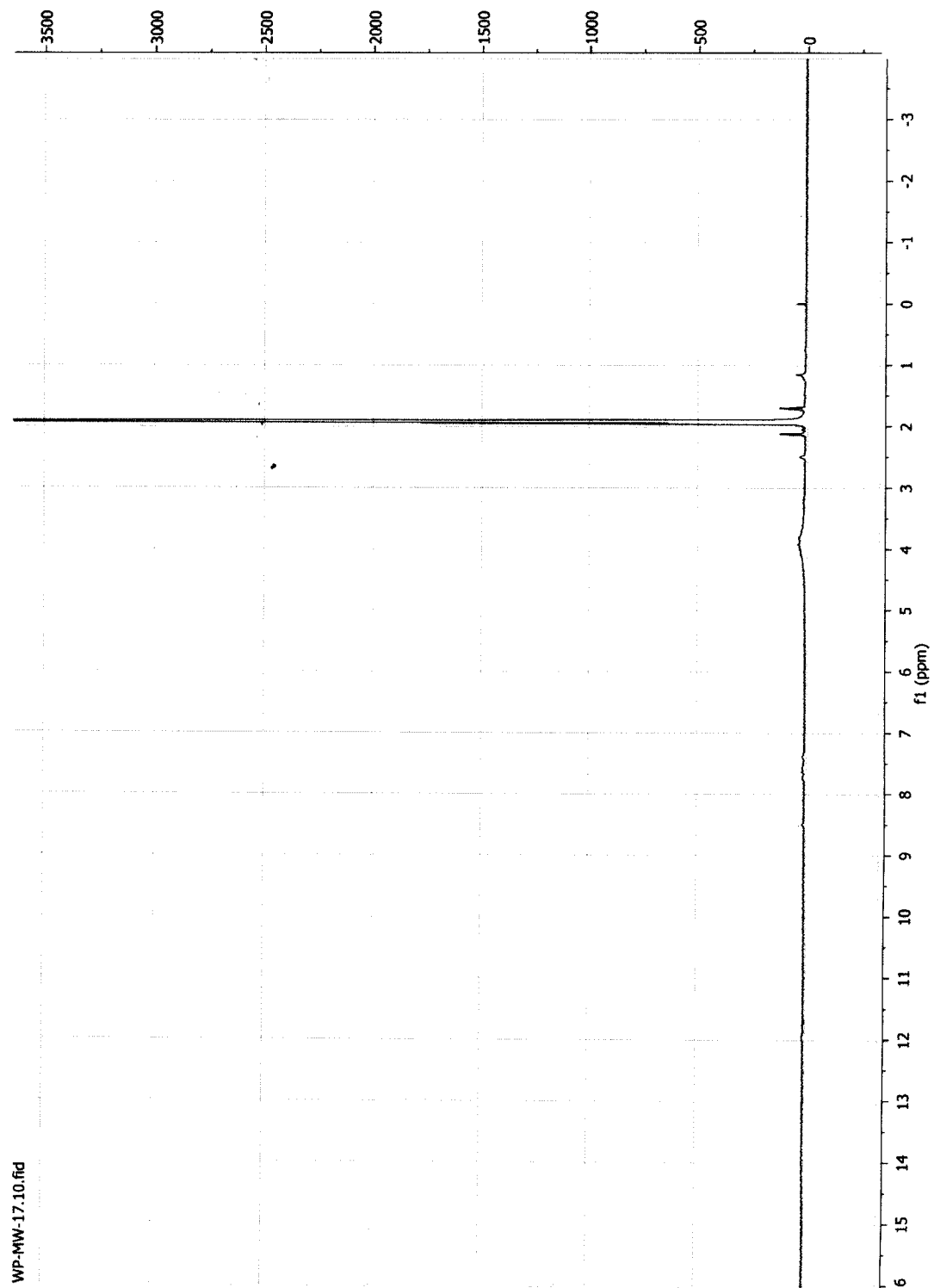


Fig. 1

**Fig. 2**

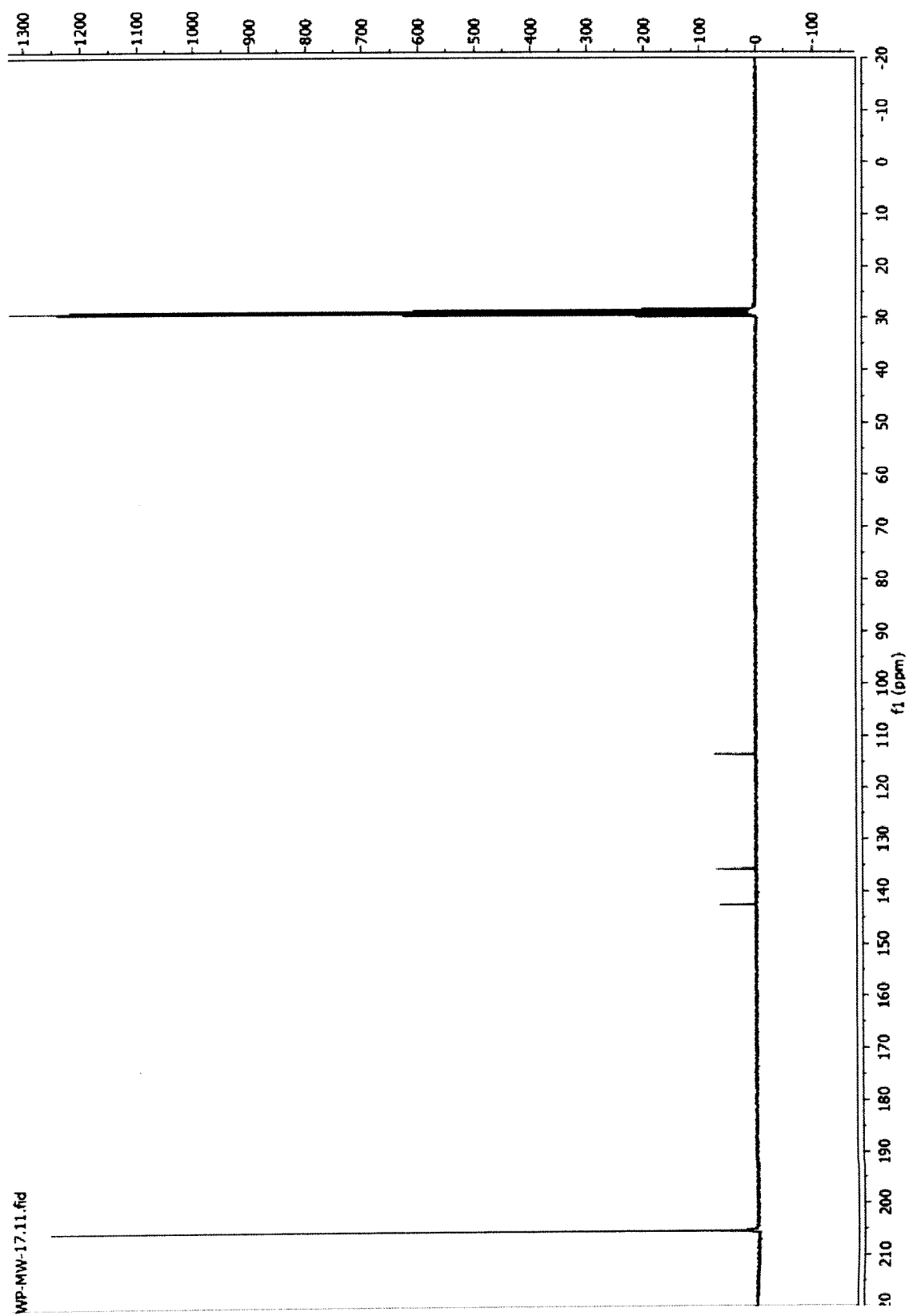


Fig. 3

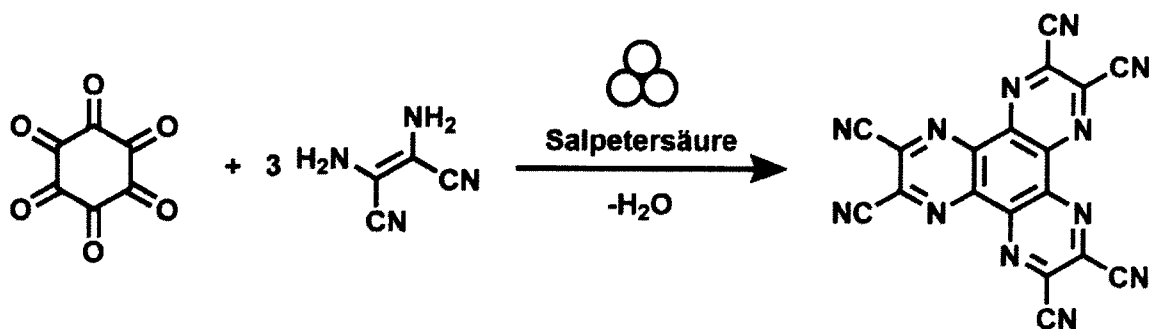


Fig. 4

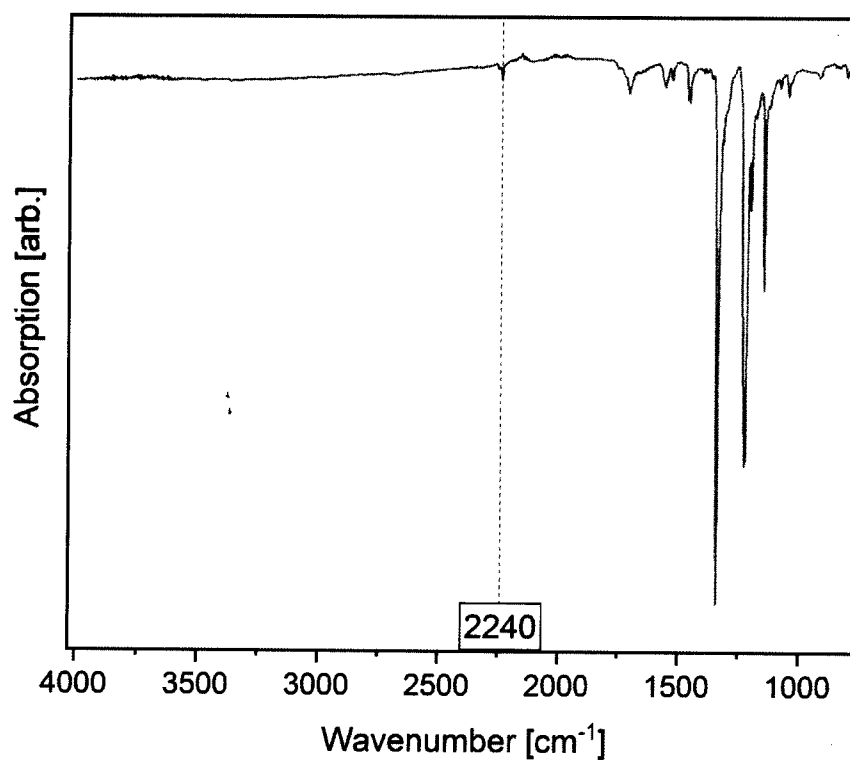
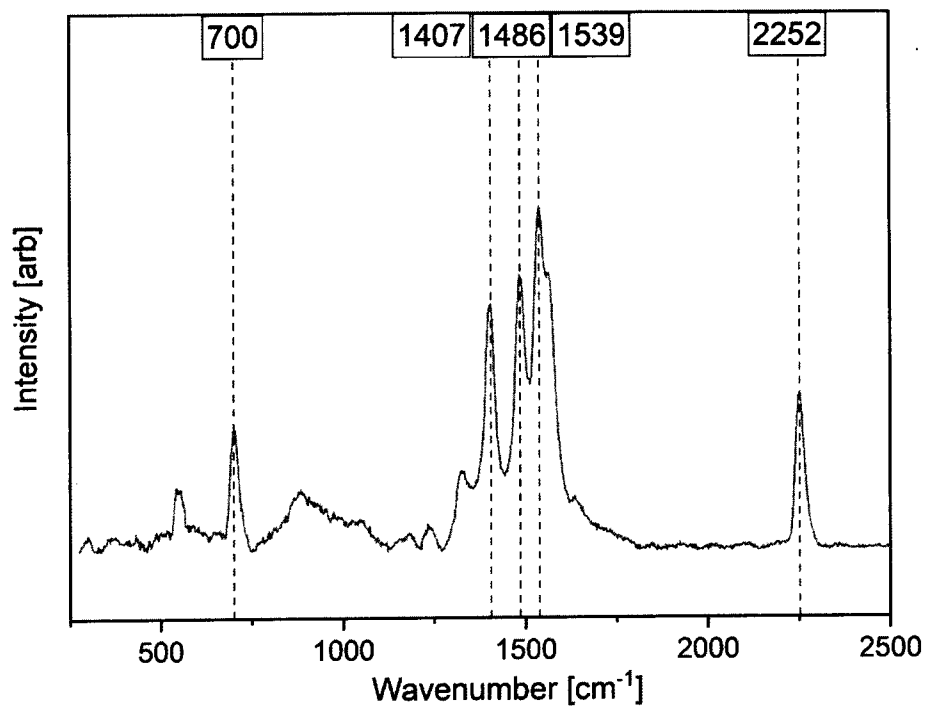


Fig. 5

**Fig. 6**

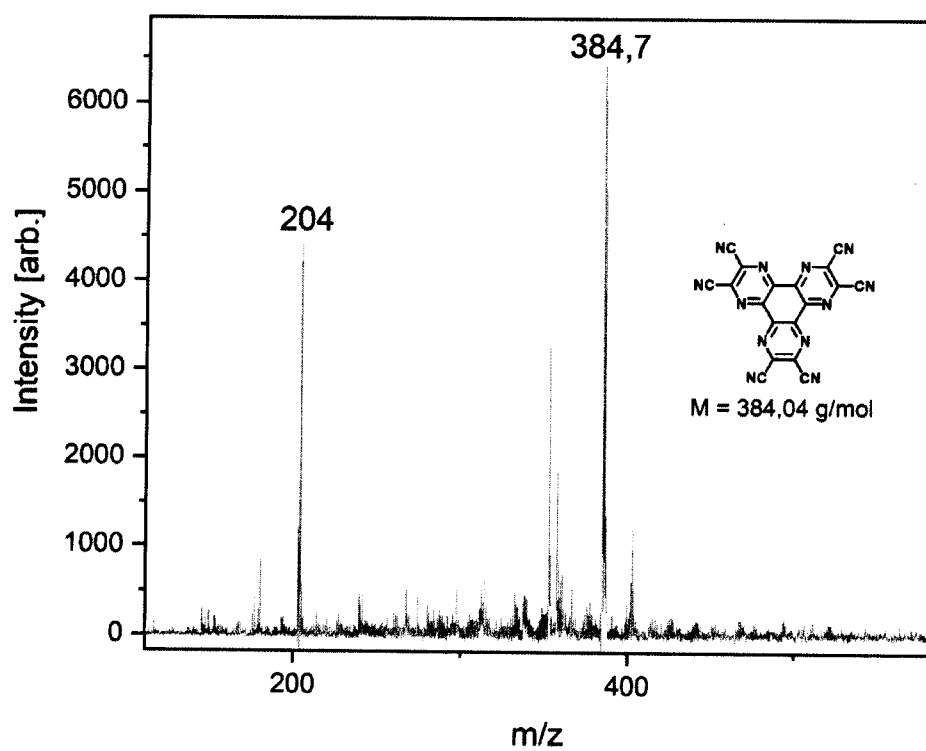


Fig. 7



RECHERCHENBERICHT

nach Artikel 35.1 a)
des luxemburgischen Gesetzes über Erfindungspatente
vom 20. Juli 1992

LO 3095
LU 102789

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	CN 110 437 103 A (NINGBO LUMILAN NEW MAT CO LTD) 12. November 2019 (2019-11-12)	12	INV.
A	* Absatz [0080] - Absatz [0086] *	1-11,13,14	C07D487/16 C07D491/16

X	CN 110 483 529 A (NINGBO LUMILAN NEW MAT CO LTD) 22. November 2019 (2019-11-22)	12	
A	* Seite 21 *	1-11,13,14	

X	GUIRADO A ET AL: "A new and efficient synthetic approach to dichlorofluo flavines. Study of the stability of isomeric fluo flavines by HF and B3LYP procedures", TETRAHEDRON, ELSEVIER SIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 65, Nr. 11, 14. März 2009 (2009-03-14), Seiten 2254-2259, XP025946309, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/J.TET.2009.01.059 [gefunden am 2009-01-20]	12	
A	* Seite 2255 *	1-11,13,14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C07D

X	MINSKY ABRAHAM ET AL: "Novel polycyclic dianions: metal reduction of nitrogen heterocycles", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 107, Nr. 6, März 1985 (1985-03), Seiten 1501-1505, XP055857008, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja00292a009 Gefunden im Internet: URL:https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00292a009>	12	
A	* Seite 1505 *	1-11,13,14	
----- -/-			
Abschlußdatum der Recherche		Prüfer	
3. November 2021		Fazzi, Raffaella	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1

EOB FORM 02.83 (P04C53)



RECHERCHENBERICHT

nach Artikel 35.1 a)
des luxemburgischen Gesetzes über Erfindungspatente
vom 20. Juli 1992

LO 3095
LU 102789

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	HUNG CHEN-HSUN ET AL: "Experimental and Theoretical Studies on Iron-Promoted Oxidative Annulation of Arylglyoxal with Alkyne: Unusual Addition and Migration on the Aryl Ring", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 139, Nr. 47, 29. November 2017 (2017-11-29), Seiten 17015-17021, XP055857017, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/jacs.7b05981 Gefunden im Internet: URL:https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jacs.7b05981> * Seite 17017 *	12	
A		1-11,13,14	
X	----- GUIRADO ANTONIO ET AL: "Synthesis and biological evaluation of 4-alkoxy-6,9-dichloro[1,2,4]triazolo[4,3-a]quinoxalines as inhibitors of TNF-[alpha] and IL-6", EUROPEAN JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, Bd. 54, 3. Mai 2012 (2012-05-03), Seiten 87-94, XP028932594, ISSN: 0223-5234, DOI: 10.1016/J.EJMECH.2012.04.035 * Seite 87 *	12	
A		1-11,13,14	
	----- -/--		
Abschlußdatum der Recherche		Prüfer	
3. November 2021		Fazzi, Raffaella	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1

EOB FORM 02.83 (P04C53)



RECHERCHENBERICHT

nach Artikel 35.1 a)
des luxemburgischen Gesetzes über Erfindungspatente
vom 20. Juli 1992

LO 3095
LU 102789

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	Rademacher ET AL: "Improved synthesis of 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylenehexacarboxylic acid", Synthesis, 1994, Seiten 378-380, XP055857127, Gefunden im Internet: URL:https://www.thieme-connect.com/products/ejournals/pdf/10.1055/s-1994-25480.pdf [gefunden am 2021-11-02]	12	
A	* Seite 378 *	1-11,13, 14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Abschlußdatum der Recherche		Prüfer	
3. November 2021		Fazzi, Raffaella	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1

EOB FORM 02.83 (P04C53)

**ANHANG ZUM RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE LUXEMBURGISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

LO 3095
LU 102789

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

03-11-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 110437103 A	12-11-2019	CN 110437103 A	12-11-2019
		WO 2021017114 A1	04-02-2021

CN 110483529 A	22-11-2019	KEINE	



SCHRIFTLICHER BESCHEID

Dossier Nr. LO3095	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14.04.2021	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15.09.2020	Aktenzeichen Nr. LU102789
Internationale Patentklassifikation (IPK) INV. C07D487/16 C07D491/16			
Anmelder Ruhr-Universität Bochum			

Dieser Bescheid enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- ☒ Feld Nr. I Grundlage des Bescheids
- ☐ Feld Nr. II Priorität
- ☐ Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- ☐ Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- ☒ Feld Nr. V Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- ☐ Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- ☐ Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der Anmeldung
- ☒ Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur Anmeldung

Formblatt LU237A (Deckblatt) (January 2007)	Prüfer Fazzi, Raffaella
---	----------------------------

SCHRIFTLICHER BESCHEID

Aktenzeichen Nr.

LU102789

Feld Nr. I Grundlage des Bescheids

1. Dieser Bescheid wurde auf der Grundlage des letzten vor dem Beginn der Recherche eingereichten Satzes von Ansprüchen erstellt.
2. Hinsichtlich der **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz**, die in der Anmeldung offenbart wurde und für die beanspruchte Erfindung erforderlich ist, ist der Bescheid auf folgender Grundlage erstellt worden:
 - a. Art des Materials
 - ☐ Sequenzprotokoll
 - ☐ Tabelle(n) zum Sequenzprotokoll
 - b. Form des Materials
 - ☐ in Papierform
 - ☐ in elektronischer Form
 - c. Zeitpunkt der Einreichung
 - ☐ in der eingereichten Anmeldung enthalten
 - ☐ zusammen mit der Anmeldung in elektronischer Form eingereicht
 - ☐ nachträglich eingereicht
3. ☐ Wurden mehr als eine Version oder Kopie eines Sequenzprotokolls und/oder einer dazugehörigen Tabelle eingereicht, so sind zusätzlich die erforderlichen Erklärungen, dass die Information in den nachgereichten oder zusätzlichen Kopien mit der Information in der Anmeldung in der eingereichten Fassung übereinstimmt bzw. nicht über sie hinausgeht, vorgelegt worden.
4. Zusätzliche Bemerkungen:

SCHRIFTLICHER BESCHEID

Aktenzeichen Nr.

LU102789

Feld Nr. V Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit	Ja: Ansprüche 1-11, 13, 14 Nein: Ansprüche 12
Erfinderische Tätigkeit	Ja: Ansprüche 1-11, 13, 14 Nein: Ansprüche 12
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ja: Ansprüche: 1-14 Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur Anmeldung

siehe Beiblatt

1 Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 CN 110 437 103

D2 CN 110 483 529

D3 GUIRADO A ET AL: "A new and efficient synthetic approach to dichlorofluo flavines. Study of the stability of isomeric fluo flavines by HF and B3LYP procedures", TETRAHEDRON, ELSEVIER SIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 65, Nr. 11, 14. März 2009 (2009-03-14), Seiten 2254-2259, XP025946309, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/J.TET.2009.01.059 [gefunden am 2009-01-20]

D4 MINSKY ABRAHAM ET AL: "Novel polycyclic dianions: metal reduction of nitrogen heterocycles", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 107, Nr. 6, 1. März 1985 (1985-03-01), Seiten 1501-1505, XP055857008, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja00292a009
Gefunden im Internet: URL:<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00292a009>

D5 HUNG CHEN-HSUN ET AL: "Experimental and Theoretical Studies on Iron-Promoted Oxidative Annulation of Arylglyoxal with Alkyne: Unusual Addition and Migration on the Aryl Ring", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 139, Nr. 47, 29. November 2017 (2017-11-29), Seiten 17015-17021, XP055857017, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/jacs.7b05981
Gefunden im Internet: URL:<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jacs.7b05981>

D6 GUIRADO ANTONIO ET AL: "Synthesis and biological evaluation of 4-alkoxy-6,9-dichloro[1,2,4]triazolo[4,3-a]quinoxalines as inhibitors of TNF-[alpha] and IL-6", EUROPEAN JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, Bd. 54, 3. Mai 2012 (2012-05-03), Seiten 87-94, XP028932594, ISSN: 0223-5234, DOI: 10.1016/J.EJMECH.2012.04.035

D7 Rademacher ET AL: "Improved synthesis of 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylenehexacarboxylic acid", Synthesis, 1994, Seiten 378-380, XP055857127, Gefunden im Internet: URL:<https://www.thieme-connect.com/products/ejournals/pdf/10.1055/s-1994-25480.pdf> [gefunden am 2021-11-02]

2 Zu Punkt V

2.1 Neuheit

Die vorliegende Anmeldung beschreibt ein Verfahren zur lösungsmittelfreien Herstellung einer Verbindung der Formel (I) beim direkten Vermahlen der Oxokohlenstoffverbindung der Formel (II) und des Diamins der Formel (III) durch energieübertragendes Inkontaktbringen der Edukte mit einem Formkörper und anschließend mit einer Säure oder einem Oxidationsmittel.

Diese Reaktion ist bekannt im Stand der Technik (siehe D1, Paragraphen [0080]-[0086]; D2 auf Seite 21; D3 auf Seite 2255, Schema 1; D4, Seite 1505 unter "Eperimental Section"; D5 auf Seite 17017, Schema 2; D6 auf Seite 87; D7 auf Seite 378).

Trotzdem wird nicht im Stand der Technik erwähnt, dass diese Verfahren lösungsmittelfrei sind oder dass die Reaktion durch ein direktes Vermahlen geschieht.

Infolgedessen ist der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1-11 und 13-14 neu.

Im Gegensatz dazu fallen alle Produkte der obengenannten Reaktionen unter die Bedeutung des vorliegenden Anspruchs 12 (ein stickstoffhaltiges Aren ist seit langem im Stand der Technik bekannt).

Darüber hinaus sind Ansprüche für Erzeugnisse, die durch ihr Herstellungsverfahren gekennzeichnet sind, nur zulässig, wenn die Anmeldung keine anderen Angaben enthält, die es ermöglichen würden, das Erzeugnis durch seine Zusammensetzung, seine Struktur oder sonstige nachprüfbare Parameter hinreichend zu kennzeichnen und wenn die Erzeugnisse als solche die Voraussetzungen für die Patentierbarkeit erfüllen (d. h. wenn sie neu und erfinderisch sind). Ein Erzeugnis wird nicht schon dadurch neu, in dem es durch ein neues Verfahren hergestellt wird. Im vorliegenden Fall scheint das Erzeugnis vom Anspruch 12 gegenüber Dokumenten D1-D7 nicht neu zu sein.

2.2 Erfinderische Tätigkeit

D7 kann als nächstliegender Stand der Technik gegenüber dem Gegenstand des Anspruchs 1 angesehen. Es offenbart dieselbe Reaktion vom vorliegenden Beispiel 1, d.h. die Herstellung von HAT-CN (siehe Seite 378).

Der Gegenstand des Anspruchs 1 unterscheidet sich somit von D7 dadurch, dass kein Vermahlen mit einem Formkörper erwähnt ist.

Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, ein weiteres Verfahren stickstoffhaltiger Arene der Formel (I) bereitzustellen.

Weder in D7 noch in den anderen zitierten Dokumenten ist erwähnt oder angedeutet, dass das Verfahren lösungsmittelfrei sein sollte und dass Verbindungen der Formel (II) und (III) durch energieübertragendes Inkontaktbringen der Edukte mit einem Formkörper direkt vermahlen werden sollten.

In den zitierten Dokumenten sind daher keine Hinweise zu finden, die es dem Fachmann erlaubt hätten, zu dem vorliegenden Verfahren des Anspruchs 1 zu gelangen. Somit erfüllt der Gegenstand der Ansprüche 1-11 und 13-14 die Kriterien des erfinderischen Tätigkeit.

3 Zu Punkt VIII

- 3.1 Die Definition von $X = -C=O$, $-(O)=C-C(=O)-$, $-N=$, $-O-$ bringt zu Verbindungen der Formeln (I) bis (III), die nicht stabil sind. Anspruch 1 ist auf diesem Grund nicht klar.
- 3.2 Die folgende Formel auf Seite 16 scheint nicht, unter die Bedeutung von Formel (I) zu fallen, da R^1 zu R^6 nicht kondensiert sein können:

