

(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

16. Mai 2013 (16.05.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/068075 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 209/10 (2006.01) C07C 211/61 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/004400

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. Oktober 2012 (19.10.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

11008986.9 11. November 2011 (11.11.2011) EP

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

(72) Erfinder: KAUFHOLD, Oliver; Ludwig-Quessel-Weg5,
64297 Darmstadt (DE). SPREITZER, Hubert; Bruno-
Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE).
RIEDMUELLER, Stefan; Bruno-Taut-Strasse 20, 68519
Viernheim (DE).

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

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

Veröffentlicht:

(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,

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING 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 coupling reaction of an amino compound with an aryl compound, using a strong base.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen enthaltend mindestens eine Arylaminogruppe durch Kupplungsreaktion einer Aminoverbindung mit einer Arylverbindung unter Verwendung einer starken Base.



WO 2013/068075 A1

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von Arylaminen

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen enthaltend mindestens eine Arylaminogruppe durch Kupplungsreaktion einer Aminoverbindung mit einer Arylverbindung unter Verwendung einer starken Base.

10 Das Knüpfen einer Bindung zwischen einem Stickstoffatom und einer Arylgruppe stellt eine Schlüsselreaktion in der organischen Synthese dar. Entsprechend sind Arylamino-Verbindungen oftmals wichtige Zwischenprodukte in mehrstufigen Synthesen. Weiterhin finden Arylamino-Verbindungen Verwendung als pharmazeutische Wirkstoffe sowie als funktionelle Materialien, beispielsweise in elektronischen Vorrichtungen.

15 In allen Fällen ist das Erzielen einer hohen Ausbeute im Kupplungsschritt sowie das Vermeiden von Nebenprodukten von großer Bedeutung, da anderenfalls Synthesen im industriellen Maßstab nur schwer realisierbar sind. Weiterhin ist es zur Erzielung einer hohen Produktreinheit unabdingbar, dass Nebenreaktionen weitestgehend unterbleiben.

20 Im Stand der Technik bekannt sind Verfahren zur Synthese von Arylamino-Verbindungen, bei denen die beiden Edukte Aminoverbindung und Arylverbindung unter Übergangsmetallkatalyse, bevorzugt Palladiumkatalyse, in Anwesenheit einer Base zur Reaktion gebracht werden (Hartwig-Buchwald-Kupplung). Solche Verfahren sind unter
25 anderem in US 5576460, in Guram et al., Angew. Chem, Int. Ed. 1995, 43, 1348, in Louie et al., Tet. Lett. 1995, 36, 3609, sowie in Surry et al., Chem. Sci. 2011, 2, 27, offenbart.

30 Trotz der insgesamt guten Effizienz dieser Verfahren und ihrer breiten Anwendbarkeit besteht Bedarf an einer Weiterentwicklung der Methode, insbesondere in Hinblick auf langsam reagierende und/oder sterisch anspruchsvolle Edukte. Weiterhin besteht Bedarf an einer Verbesserung des Verfahrens in Hinblick auf Reaktionsdauer, Produktausbeute sowie Verringerung der Bildung von Nebenprodukten, insbesondere der Bildung
35 von defunktionalisierter Arylverbindung und/oder unerwünschtem

- 2 -

Kupplungsprodukt mit der eingesetzten Base. Die genannten Probleme treten insbesondere beim Einsatz von sterisch gehinderten Edukten auf, beispielsweise ortho-substituierten Arylverbindungen oder sekundären Aminoverbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten.

- 5 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
- 10 räumlicher Nähe zu der Gruppe liegen. Im Extremfall ist die Reaktion so verlangsamt, dass sie präparativ nicht mehr genutzt werden kann. Der Begriff ist dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Chemie geläufig. 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
- 15 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.
- 20 Im Stand der Technik bekannte Versuche zur Weiterentwicklung und Optimierung der Methode betreffen überwiegend die Verwendung neuartiger Ligand-Katalysatorsysteme (vgl. u. a. Surry et al., Chem. Sci. 2011, 2, 27). Wenig Augenmerk wurde hingegen auf einen Wechsel der typischerweise verwendeten Basen gelegt. Gemäß dem Stand der Technik
- 25 wird in der Hartwig-Buchwald-Reaktion typischerweise NaOtBu eingesetzt (o. g. Literaturstelle oder Kuwano et al., Synlett 2010, 1819). Weiterhin ist die Verwendung von anorganischen Basen wie KOH, NaOH, Cs₂CO₃ oder K₃PO₄ im Stand der Technik bekannt (siehe o. g. Literaturstellen).
- 30 Überraschenderweise wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden, dass sich Basen mit einem sehr hohen pK_a-Wert hervorragend zur Verwendung in übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen wie beispielsweise der Hartwig-Buchwald-Kupplung eignen.

35

- 3 -

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung enthaltend mindestens eine Arylaminogruppe, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mindestens eine
5 Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktion zwischen einer Aminoverbindung und einer Arylverbindung umfasst, bei der eine Base mit einem pK_a -Wert bezogen auf Dimethylsulfoxid von mindestens 33 eingesetzt wird.

Unter einer Aminoverbindung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine wahlweise substituierte organische Verbindung enthaltend
10 mindestens eine Aminogruppe verstanden. Bevorzugt stellt die Aminoverbindung eine Diarylaminoverbindung dar, d. h. eine Verbindung, bei der zwei Arylgruppen an ein Stickstoffatom gebunden sind, welches als dritten Substituenten ein Wasserstoffatom trägt. Besonders bevorzugte Ausführungsformen von Aminoverbindungen gemäß der vorliegenden
15 Erfindung werden in später folgenden Abschnitten offenbart.

Unter einer Arylverbindung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine wahlweise substituierte organische Verbindung enthaltend mindestens ein aromatisches Ringsystem verstanden. Bevorzugte
20 Ausführungsformen von Arylverbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung werden in später folgenden Abschnitten offenbart.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ist von den Begriffen „Aryl-“ und „aromatisch“ jeweils „Heteroaryl-“ und „heteroaromatisch“ mit umfasst,
25 sofern nicht im expliziten Fall eine Unterscheidung getroffen wird.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, unter denen sich auch Heteroatome befinden können. Es kann substituiert oder unsubstituiert sein. Die Heteroatome
30 sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Arylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Arylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie
35 z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, Si-, N- oder O-Atom, ein sp^2 -hybridisiertes

- 4 -

C- oder N-Atom oder ein sp-hybridisiertes C-Atom, verbunden 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, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch
5 eine lineare oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr Arylgruppen über Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden, wie beispielsweise Systeme wie Biphenyl, Terphenyl oder
10 Diphenyltriazin.

Unter einem aromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten
15 verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren,
20 Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin,
25 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, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin,
30 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,
35 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol,

- 5 -

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 und Benzothiadiazol oder Kombinationen dieser Gruppen.

5 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome; sie kann auch Heteroatome enthalten. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und S. Die Arylgruppe kann gemäß der vorliegenden Erfindung substituiert oder unsubstituiert sein. Dies stellt die grundlegende Definition dar. Werden in der Beschreibung der vorliegenden
10 Erfindung andere Bevorzugungen angegeben, beispielsweise bezüglich der Zahl der aromatischen Ringatome oder der enthaltenden Heteroatome, so gelten diese.

Dabei wird unter einer Arylgruppe entweder ein einfacher aromatischer
15 Cyclus, also Benzol, oder ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin oder Thiophen, oder ein kondensierter (annellierter) aromatischer oder heteroaromatischer Polycyclus, beispielsweise Naphthalin, Phenanthren, Chinolin oder Carbazol verstanden. Ein kondensierter (annellierter) aromatischer oder
20 heteroaromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen oder heteroaromatischen Cyclen.

Unter einer Arylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten
25 substituiert sein kann und die über beliebige Positionen am Aromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran,
30 Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, 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,
35 Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol,

- 6 -

5 Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, 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, 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 und Benzothiadiazol.

10 Unter einer Arylaminogruppe wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine chemische Gruppe verstanden, in der eine oder mehrere aromatische Ringsysteme, bevorzugt drei aromatische Ringsysteme, an ein Stickstoffatom gebunden sind. Die Arylaminogruppe kann substituiert oder unsubstituiert sein.

15 Unter einer übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktion wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Reaktion zwischen zwei organischen Verbindungen verstanden, bei der unter Übergangsmetallkatalyse eine Einfachbindung zwischen den beiden Verbindungen gebildet wird. Dies erfolgt unter formaler Abspaltung eines
20 kleinen Moleküls. Bevorzugt treten keine weiteren Reaktionen an den beiden Verbindungen auf. Die Kupplungsreaktion erfolgt erfindungsgemäß zwischen einer Aminoverbindung und einer Arylverbindung, wobei die Arylverbindung bevorzugt eine Abgangsgruppe aufweist. Die Abgangsgruppe der Arylverbindung ist bevorzugt gewählt aus Halogenid,
25 Alkylsulfonat, Arylsulfonat und Diazonium, besonders bevorzugt aus Cl, Br, I, Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat, Phenylsulfonat und Tolylsulfonat. In der Kupplungsreaktion tritt die gebildete Einfachbindung jeweils bevorzugt an die Stelle der N-H-Bindung der Aminoverbindung und an die Stelle der Bindung zur Abgangsgruppe der Arylverbindung. Für eine
30 genauere Erläuterung und Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Kupplungsreaktion wird auf folgende Abschnitte verwiesen. Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktion gewählt aus der dem Fachmann bekannten Klasse der Hartwig-Buchwald-Reaktionen.

35

- 7 -

Als pK_a -Wert bezogen auf Dimethylsulfoxid (DMSO) wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung der in DMSO bestimmte bzw. in diesem System extrapolierte pK_a -Wert verstanden.

5 Der pK_a -Wert ist, wie dem Fachmann allgemein bekannt ist, der negative dekadische Logarithmus des Werts für die Gleichgewichtskonstante der Deprotonierungsreaktion einer Säure. Er stellt somit ein Maß für die Säurestärke dar. Je höher der pK_a -Wert einer Verbindung ist, umso schwächer sauer ist die betreffende Verbindung. Umgekehrt gilt für die konjugierte Base der Verbindung, dass diese umso stärker basisch ist, je
10 höher der pK_a -Wert der Verbindung ist.

pK_a -Werte können experimentell bestimmt werden über die Gleichgewichtskonstante der Deprotonierungsreaktion. Für eine detaillierte Beschreibung von Verfahren zur experimentellen Bestimmung von pK_a -
15 Werten wird beispielsweise auf McEwen et al., J. Am. Chem. Soc. 1936, 58, 1124, verwiesen.

Weiterhin sind pK_a -Werte einer Vielzahl von Verbindungen dem Fachmann über entsprechende Nachschlagewerke und Tabellen zugänglich. Für
20 Verbindungen, für die keine tabellierten Werte vorliegen, kann vielfach eine Interpolation ausgehend von strukturell ähnlichen Verbindungen erfolgen, so dass auch für solche Verbindungen pK_a -Werte erhältlich werden. Alternativ kann der Fachmann den pK_a -Wert einer nicht tabellierten Verbindung nach dem oben genannten Verfahren experimentell
25 bestimmen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Base einen pK_a -Wert auf, welcher mindestens um den Betrag von 6 größer ist als der pK_a -Wert der
30 Aminoverbindung. Besonders bevorzugt weist sie einen pK_a -Wert auf, der mindestens um einen Betrag von 8 größer ist als der pK_a -Wert der Aminoverbindung. Am stärksten bevorzugt ist der pK_a -Wert mindestens um einen Betrag von 10 größer als der pK_a -Wert der Aminoverbindung.

35

- 8 -

Bevorzugt weist die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Base einen pK_a -Wert bezogen auf Dimethylsulfoxid von mindestens 34 auf, besonders bevorzugt von mindestens 36, ganz besonders bevorzugt von mindestens 38 und am stärksten bevorzugt von mindestens 40.

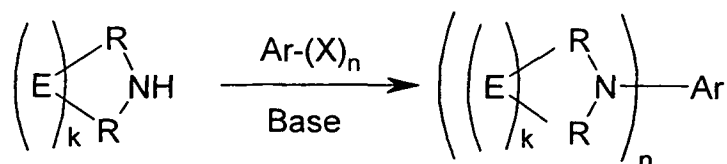
5 Bevorzugte Basen zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Amide mit Alkali- oder Erdalkalimetallgegenion, besonders bevorzugt Lithiumamid, Lithiumdiisopropylamid (LDA), Lithiumtetramethylpiperidid und Lithiumpyrrolidid. Weiterhin bevorzugt sind Organometallverbindungen mit formal negativ geladenem Kohlenstoffatom mit Alkalimetall- oder
10 Erdalkalimetall-Gegenion, bevorzugt Alkalimetall-Gegenion, besonders bevorzugt Lithium-Gegenion. Besonders bevorzugte Basen sind Methyllithium, Ethyllithium, n-Propyllithium, Isopropyllithium, n-Butyllithium, s-Butyllithium, t-Butyllithium, n-Pentyllithium und dessen Isomere, Cyclopentyllithium, n-Hexyllithium und dessen Isomere, Phenyllithium und
15 Benzyllithium.

Die Base wird bevorzugt in einer Menge von 0.5 bis 10 Äquivalenten, bezogen auf die Stoffmenge an eingesetzter Aminoverbindung, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0.6 bis 5 Äquivalente, ganz besonders
20 bevorzugt 0.7 bis 2 Äquivalente und am stärksten bevorzugt 0.8 bis 1 Äquivalente an Base eingesetzt.

Die Base wird bevorzugt zu Beginn der Reaktion zur Mischung hinzugegeben. Besonders bevorzugt geschieht dies schrittweise, ganz
25 besonders bevorzugt tropfenweise über einen Zeitraum von wenigstens 5 Minuten.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht dem folgenden Schema

30



35

wobei für die auftretenden Symbole und Indices gilt:

- Ar ist ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;
- 5 E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus einer Einfachbindung, $C(R^1)_2$, $C=O$, $Si(R^1)_2$, NR^1 , O und S;
- 10 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe 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^1 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch $-R^1C=CR^1-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^1$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^1-$, NR^1 , $P(=O)(R^1)$, $-O-$, $-S-$, 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 ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, wobei Reste R miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können, und wobei nicht mehr als eine Gruppe R an einem Stickstoffatom gleich H ist;
- 25 R^1 ist, gleich oder verschieden, bei jedem Auftreten ausgewählt aus H, D, F, Cl, Br, I, $B(OR^2)_2$, CHO, $C(=O)R^2$, $CR^2=C(R^2)_2$, CN, $C(=O)OR^2$, $C(=O)N(R^2)_2$, $Si(R^2)_3$, $N(R^2)_2$, NO_2 , $P(=O)(R^2)_2$, OSO_2R^2 , OR^2 , $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, 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
- 30
- 35

- 10 -

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 oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^1 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

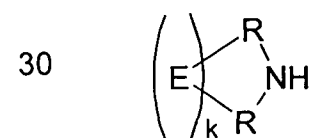
R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R^2 miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine beliebige Abgangsgruppe;

k ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei wenn $k = \text{Null}$ ist, die Gruppe E nicht vorhanden ist; und

n weist einen Wert von 1 bis 10 auf; und

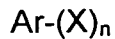
wobei die Verbindung der Formel



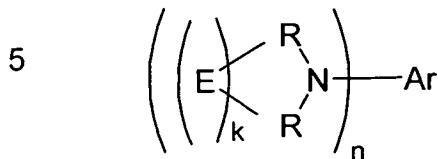
die oben genannte Aminoverbindung darstellt, die Verbindung der Formel

35

- 11 -



die oben genannte Arylverbindung darstellt, und die Verbindung



10 die oben genannte Verbindung, welche mindestens eine Arylaminogruppe enthält, darstellt und die Base allgemein und bevorzugt wie oben definiert ist.

Es ist allgemein bevorzugt, dass alle Gruppen R ungleich H sind.

15 Es soll weiterhin angemerkt werden, dass sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Synthese von oligomeren oder polymeren Verbindungen, enthaltend mindestens eine Arylaminogruppe, eignet. Das oben gezeigte prinzipielle Reaktionsschema umfassend eine Bindungsknüpfung zwischen einem Stickstoffatom und einer Arylgruppe ist
20 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
25 als 3000 Da und ganz besonders bevorzugt weniger als 2000 Da, verwendet.

Bevorzugte Aminoverbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung sind Diarylaminoverbindungen. Bevorzugte Aminoverbindungen sind weiterhin
30 solche Aminoverbindungen, bei denen mindestens eine der Gruppen R, welche an das Stickstoffatom gebunden sind, sterisch anspruchsvoll ist. Der Begriff sterisch anspruchsvoll ist so zu verstehen wie obenstehend definiert. Besonders bevorzugt sind beide Gruppen R sterisch anspruchsvoll. Nochmals stärker bevorzugt stellen eine oder beide
35 Gruppen R eine Arylgruppe, welche einen Substituenten in ortho-Position

- 12 -

zur Bindung an das Stickstoffatom trägt, oder eine Arylgruppe, welche einen ankondensierten Ring in ortho-Position zur Bindung an das Stickstoffatom trägt, dar.

5 Der Rest R ist bevorzugt, gleich oder verschieden, bei jedem Auftreten ausgewählt aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituirt sein können und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den
10 oben genannten Gruppen durch $-R^1C=CR^1-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , $P(=O)(R^1)$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1
15 substituirt sein kann, wobei Reste R miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

Besonders bevorzugt stellt R ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen dar, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituirt sein kann. Ganz besonders bevorzugt ist R gleich Phenyl oder Naphthyl, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituirt sein kann.

Weiterhin bevorzugt stellt R ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen dar, welches mindestens einen Rest R^1 in
25 ortho-Position zur Bindung an das Stickstoffatom aufweist, welcher ungleich H und D ist.

Weiterhin bevorzugt stellt R eine Arylgruppe mit 10 bis 18 aromatischen Ringatomen dar, welche mindestens zwei miteinander kondensierte
30 aromatische Ringe aufweist, wobei der eine aromatische Ring in einer ortho-Position zur Bindung an das Stickstoffatom an den anderen aromatischen Ring ankondensiert ist.

Bevorzugt ist R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt
35 aus H, D, F, CN, $Si(R^2)_3$, $N(R^2)_2$ oder einer geradkettigen Alkyl- oder

- 13 -

Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 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 $-C\equiv C-$, $-R^2C=CR^2-$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $-NR^2-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^2-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^1 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

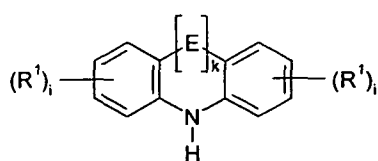
Besonders bevorzugt ist derjenige Rest R^1 , der in ortho-Position zur Bindung an das Stickstoffatom gebunden ist, ausgewählt aus Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können, und Arylgruppen mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.

E ist bevorzugt eine Einfachbindung.

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus Cl, Br, I, Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat, Phenylsulfonat, Tolylsulfonat und Diazonium.

Bevorzugt ist der Index n gleich 1, 2, 3, 4 oder 5, besonders bevorzugt gleich 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt gleich 1.

Eine bevorzugte Ausführungsform für die Aminoverbindung entspricht der folgenden Formel (N)



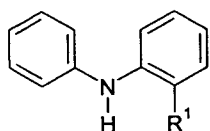
wobei R^1 wie oben definiert ist, E eine Einfachbindung darstellt, k gleich 0 oder 1 ist, und i bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einen Wert

- 14 -

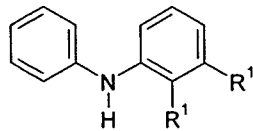
von 0 bis 5 aufweist und die Zahl der an den Phenylring gebundenen Gruppen R^1 bezeichnet. Bevorzugt weist mindestens ein Index i pro Formel (N) einen Wert von 1 bis 5 auf. Bevorzugt weist die Aminoverbindung der Formel (N) mindestens eine in ortho-Position zur Aminogruppe gebundene Gruppe R^1 auf. Ist k gleich Null, ist die Gruppe E nicht vorhanden.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen von Aminoverbindungen sind die im Folgenden gezeigten Verbindungen der Formeln (N-1) bis (N-26)

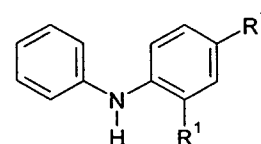
10



Formel (N-1)

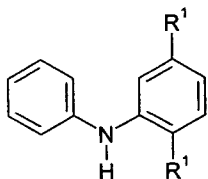


Formel (N-2)

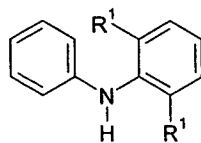


Formel (N-3)

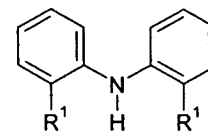
15



Formel (N-4)

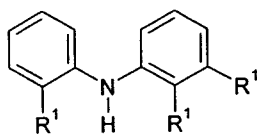


Formel (N-5)

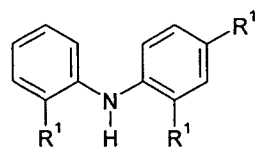


Formel (N-6)

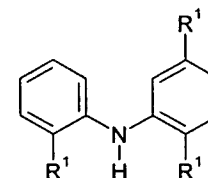
20



Formel (N-7)

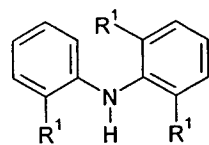


Formel (N-8)

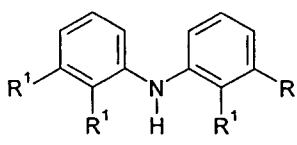


Formel (N-9)

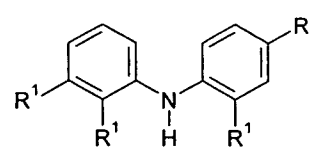
25



Formel (N-10)



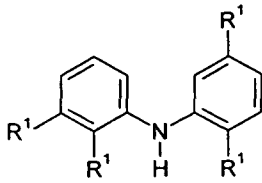
Formel (N-11)



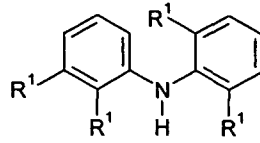
Formel (N-12)

35

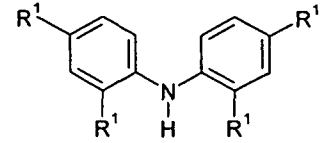
- 15 -



Formel (N-13)

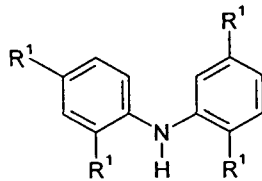


Formel (N-14)



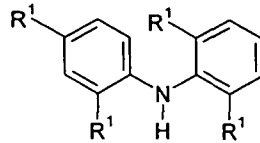
Formel (N-15)

5

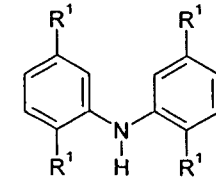


10

Formel (N-16)

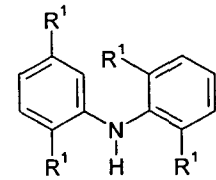


Formel (N-17)

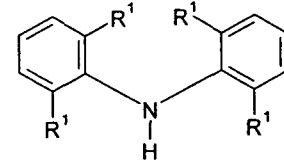


Formel (N-18)

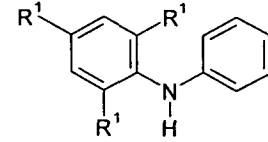
15



Formel (N-19)

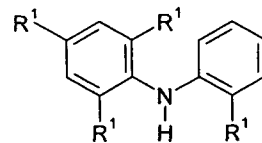


Formel (N-20)

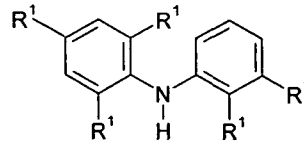


Formel (N-21)

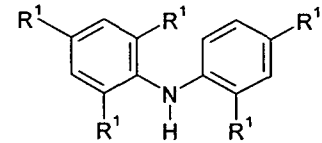
20



Formel (N-22)

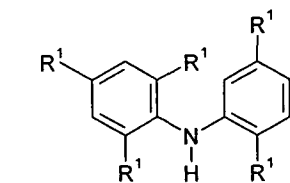


Formel (N-23)

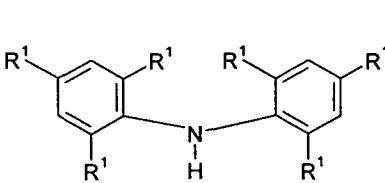


Formel (N-24)

25



Formel (N-25)



Formel (N-26)

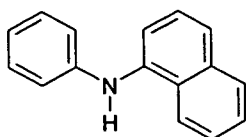
wobei R¹ wie oben definiert ist und ungleich H und D ist.

30

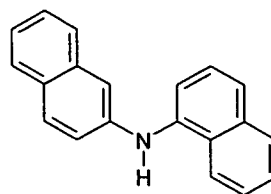
Weiterhin sind bevorzugte Ausführungsformen von Aminverbindungen die im Folgenden gezeigten Verbindungen der Formeln (N-27) bis (N-38)

35

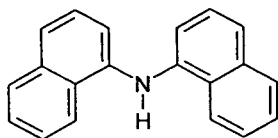
- 16 -



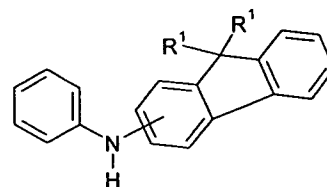
Formel (N-27)



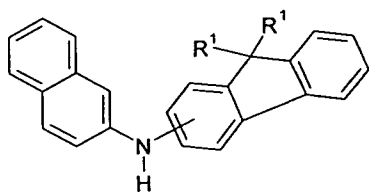
Formel (N-28)



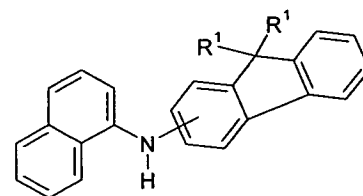
Formel (N-29)



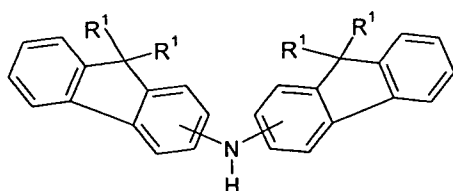
Formel (N-30)



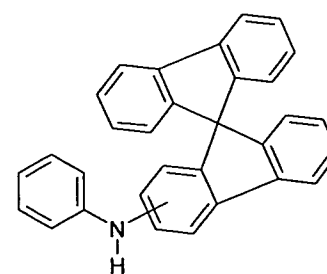
Formel (N-31)



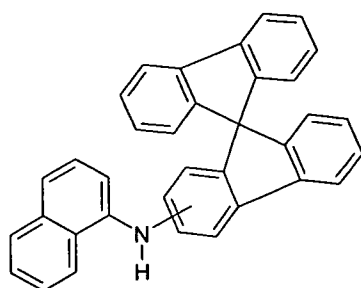
Formel (N-32)



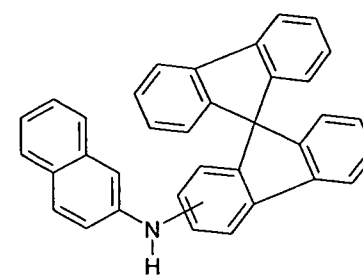
Formel (N-33)



Formel (N-34)

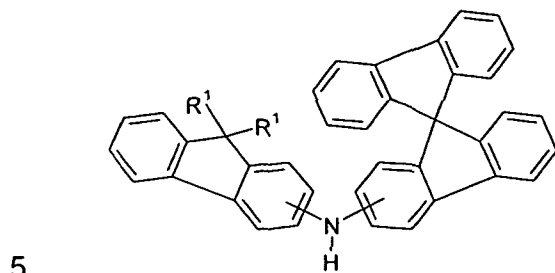


Formel (N-35)

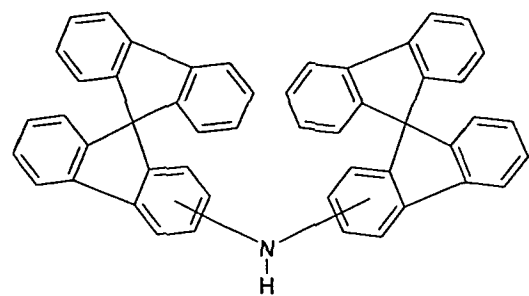


Formel (N-36)

- 17 -



Formel (N-37)



Formel (N-38)

10 wobei die Verbindungen an allen unsubstituiert dargestellten Positionen mit einem Rest R¹ substituiert sein können, welcher ausgewählt ist aus den oben aufgeführten Ausführungsformen, und wobei die Fluorenyl- und Spirobifluorenylgruppen in beliebiger Position an ihrem aromatischen Sechsring gebunden sein können.

15 Die Gruppe Ar stellt bevorzugt ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen dar, welches mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann.

20 Allgemein sind erfindungsgemäß in den Arylverbindungen Ar-(X)_n sterisch anspruchsvolle Gruppen Ar bevorzugt, ebenso wie Gruppen Ar, welche mit sterisch anspruchsvollen Gruppen R¹, bevorzugt in ortho-Position zur Bindung an die Abgangsgruppe X, substituiert sind.

25 Bevorzugt weist die Gruppe Ar mindestens einen Rest R¹ in ortho-Position zur Bindung an die Abgangsgruppe X auf, welcher ungleich H und D ist und ausgewählt ist aus den oben aufgeführten Ausführungsformen von R¹.

30 Besonders bevorzugt ist der Rest R¹, welcher in ortho-Position zur Bindung an das Stickstoffatom an die Gruppe Ar gebunden ist, ausgewählt aus Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können, und Arylgruppen mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können.

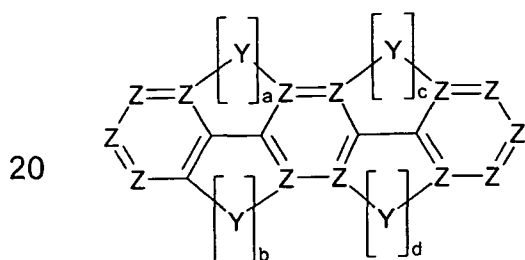
35 Weiterhin bevorzugt stellt Ar ein aromatisches Ringsystem mit 10 bis 30 aromatischen Ringatomen dar, welches mindestens zwei miteinander

- 18 -

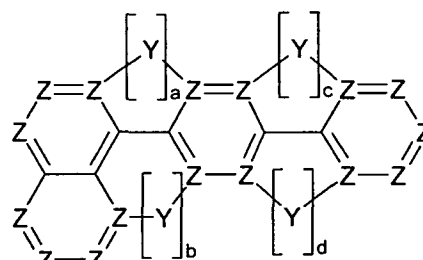
kondensierte aromatische Ringe aufweist, wobei der eine aromatische Ring in einer ortho-Position zur Bindung an das Stickstoffatom an den anderen aromatischen Ring ankondensiert ist.

5 Bevorzugt umfasst Ar als Bestandteil der Arylverbindung $\text{Ar}(\text{X})_n$ eine kondensierte Arylgruppe ausgewählt aus Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Acridin und Phenanthridin. Ebenfalls bevorzugt umfasst Ar als Bestandteil der Arylverbindung $\text{Ar}(\text{X})_n$ ein aromatisches Ringsystem ausgewählt aus
 10 Fluoren, Spirobifluoren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indolocarbazol, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Monobenzindenofluoren und cis- oder trans-Dibenzindenofluoren.

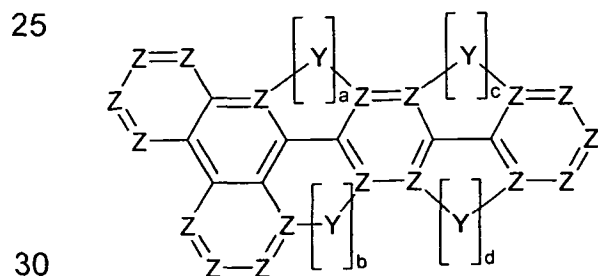
15 Besonders bevorzugte Gruppen Ar als Bestandteil der Arylverbindung $\text{Ar}(\text{X})_n$ entsprechen den folgenden Formeln (A-1) bis (A-23)



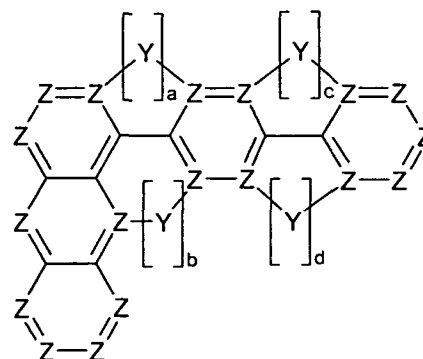
Formel (A-1)



Formel (A-2)



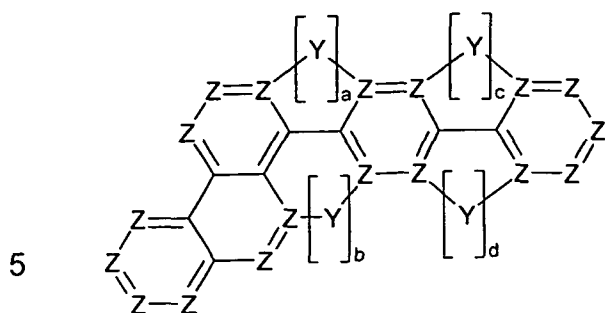
Formel (A-3)



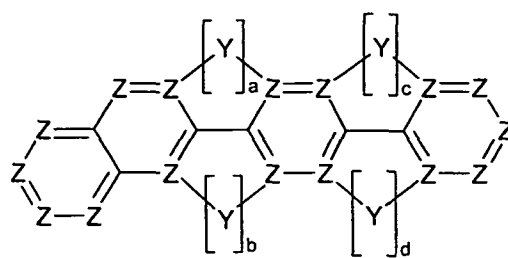
Formel (A-4)

35

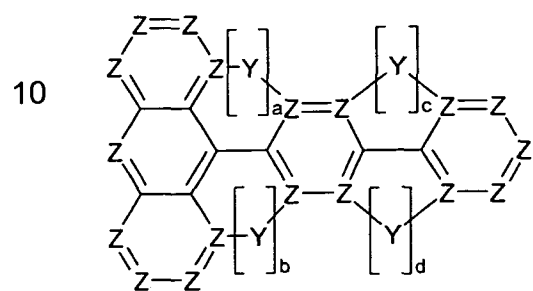
- 19 -



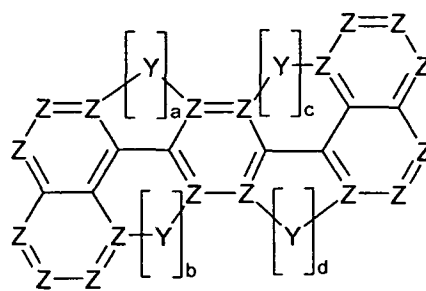
Formel (A-5)



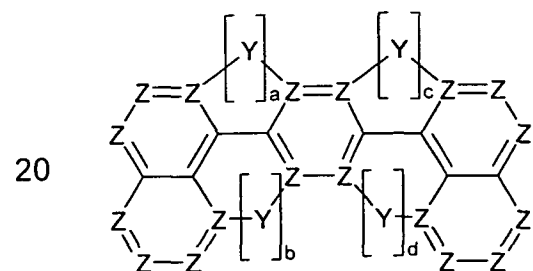
Formel (A-6)



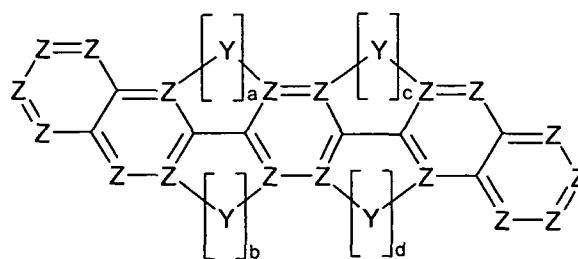
15 Formel (A-7)



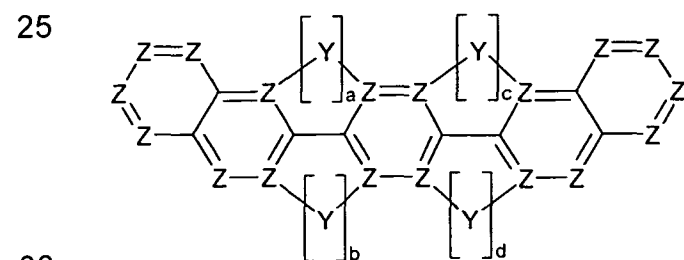
Formel (A-8)



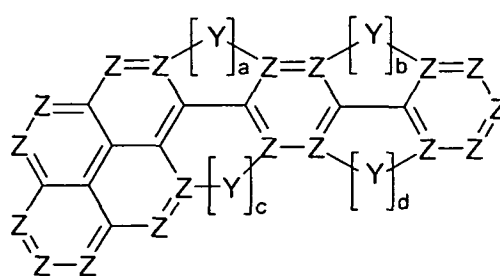
Formel (A-9)



Formel (A-10)

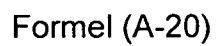
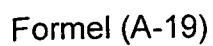
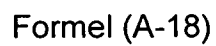
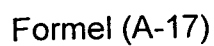
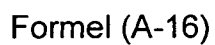
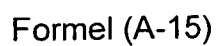
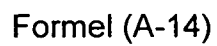
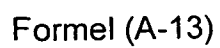


30 Formel (A-11)

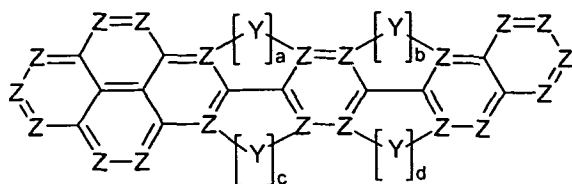


Formel (A-12)

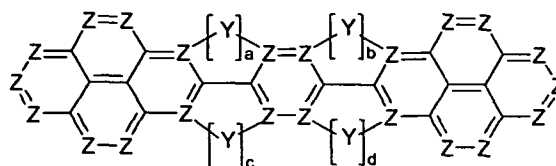
35



- 21 -

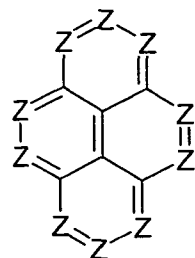


Formel (A-21)



Formel (A-22)

5



10

Formel (A-23)

wobei für die auftretenden Symbole und Indices gilt:

15

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N, wenn keine Gruppe X oder Y gebunden ist, und ist gleich C, wenn eine Gruppe X oder Y gebunden ist;

20

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus $B(R^1)$, $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, $C=NR^1$, $C=C(R^1)_2$, O, S, $S=O$, SO_2 , $N(R^1)$, $P(R^1)$ und $P(=O)R^1$;

R^1 ist definiert wie oben angegeben; und

25

a, b, c und d sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei die Summe aus a und b größer als Null ist und die Summe aus c und d größer als Null ist.

30

Die Gruppe X kann in den Arylverbindungen $Ar-(X)_n$ an beliebiger Stelle an der Gruppe Ar gebunden sein. In den Gruppen Ar der Formeln (A-1) bis (A-22) ist sie bevorzugt an eine Gruppe Z gebunden.

Die in der Reaktion erhaltenen Verbindungen enthaltend mindestens eine Arylaminogruppe (Produkte) sind dadurch gekennzeichnet, dass an die

35

- 22 -

Stelle der Bindung $\text{Ar}-(\text{X})_n$ der Arylverbindung eine Bindung $\text{Ar}-\text{N}$ tritt, wobei N das Stickstoffatom der Aminoverbindung bezeichnet. Bevorzugte Verfahrensprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind somit Kombinationen der oben angegebenen bevorzugten Edukte Arylverbindung und Aminoverbindung. Besonders bevorzugt sind Kupplungsprodukte, resultierend aus Kombinationen der Verbindungen gemäß den bevorzugten Formeln (A-1) bis (A-23) und (N-1) bis (N-38).

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Übergangsmetall-Katalysator eingesetzt. Dieser kann entweder zu Beginn der Reaktion oder zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt zugegeben werden. Bevorzugt ist der Katalysator bereits in der Mischung vorhanden, wenn die Base zugegeben wird. Es kann jedoch auch bevorzugt sein, dass der Katalysator erst zu einem späteren Zeitpunkt zur Mischung hinzugegeben wird, beispielsweise nach abgeschlossener Zugabe der Base.

Es soll der Deutlichkeit wegen angemerkt werden, dass unter dem Begriff „Katalysator“ im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl eine tatsächlich katalytisch aktive Spezies als auch eine Katalysatorvorstufe verstanden wird, welche in der Reaktionsmischung die katalytisch aktive Spezies bildet.

Bevorzugte Katalysatoren im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sind homogene Katalysatoren. Unter homogenen Katalysatoren werden solche Katalysatoren verstanden, welche im Reaktionsmedium gelöst vorliegen.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass der Katalysator eine Verbindung darstellt, welche mindestens ein Übergangsmetall gewählt aus den Gruppen 7, 8, 9, 10 und 11 des Periodensystems enthält. Besonders bevorzugt stellt der Katalysator eine Verbindung dar, welche mindestens ein Metall ausgewählt aus Eisen, Nickel, Kupfer, Palladium und Platin enthält, wobei Palladium bevorzugt ist.

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 2.0 mol-%.

- 23 -

Der Katalysator umfasst bevorzugt ein oder mehrere Metalle sowie einen oder mehrere Liganden. Der Katalysator kann als eine einzige Verbindung, umfassend sowohl das Metall als auch einen oder mehrere Liganden, zugegeben werden. Alternativ kann der Katalysator in situ in der Reaktionsmischung aus separat zugegebener Metallverbindung und Ligandverbindung gebildet werden.

In einer alternativen Ausführungsform wird ausschließlich eine Metallverbindung oder elementares Metall als Katalysator verwendet, ohne den Einsatz von Liganden.

Bevorzugte Verbindungen als Katalysatorbestandteile oder als eigenständige Katalysatoren ohne zusätzliche Liganden sind ausgewählt aus PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Bis(dibenzylidenacetone)-dipalladium ($\text{Pd}_2(\text{dba})_2$), Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$), $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{NiCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, $\text{Ni}(1,5\text{-Cyclooctadien})_2$, $\text{Ni}(1,10\text{-Phenanthroline})_2$, $\text{Ni}(\text{dppf})_2$, $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$ und $\text{NiCl}_2(1,10\text{-Phenanthroline})$. Weiterhin können Pd/C, polymerstabilisiertes Pd sowie Raney-Nickel verwendet werden.

Bevorzugte Liganden sind ausgewählt aus monodentaten und oligodentaten Liganden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden chelatisierende Liganden verwendet. Bevorzugte Liganden sind ausgewählt aus Phosphinen, Aminen, Aminophosphinen und N-heterocyclischen Carbenen. Bevorzugte Phosphine und Amine zur Verwendung als Liganden sind in WO 2011/008725, WO 2006/074315 und US 6307087 offenbart. Bevorzugte N-heterocyclische Carbene zur Verwendung als Liganden sind in CA 2556850 offenbart. Besonders bevorzugte N-heterocyclische Carbene sind die in der genannten Anmeldung offenbarten Carbene als Liganden der Strukturen 1a bis 1n, wie dort definiert.

Besonders bevorzugte Phosphine als Liganden sind ausgewählt aus Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl, Dicyclohexylphosphino-2',6'-di-isopropoxybiphenyl, Di-tert-butyl(2',4',6'-triisopropyl-3,6-

- 24 -

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, Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tripropylphosphit,
5 Triisopropylphosphit, Tributylphosphit, Tricyclohexylphosphit, 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-
10 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 und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen.

15

Besonders bevorzugte Amine als Liganden sind 2,2'-Bipyridin (bipy), 1,10-Phenanthrolin und Tetramethyl-ethylen-diamin.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in flüssiger Phase durchgeführt. Es kann dabei ein beliebiges organisches Lösungsmittel eingesetzt werden, insbesondere solche, die durch die verwendete Base nicht oder nur in geringem Umfang deprotoniert werden. Bevorzugt sind die dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Synthese bekannten Lösungsmittel mit Eignung zur Verwendung in Übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen. Unter Eignung zur Verwendung
25 in den erfindungsgemäßen Reaktionen wird insbesondere Inertizität gegenüber den Reaktionsbedingungen verstanden.

25

30

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.

35

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

- 25 -

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, beispielsweise unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre.

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

10 Die Reaktionstemperatur beträgt bevorzugt zwischen 0 und 300 °C, besonders bevorzugt zwischen 20 und 200 °C, ganz besonders bevorzugt zwischen 60 und 150 °C und noch stärker bevorzugt zwischen 100 und 130 °C. Die angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich auf die Hauptphase der Reaktion, während der alle Komponenten in der Mischung
15 vorliegen und die Bindungsknüpfung unter Katalyse stattfindet.

Typischerweise wird zu Beginn der Reaktion die Base in einem Lösungsmittel gelöst zur Mischung hinzugegeben. Dabei wird als
20 Lösungsmittel bevorzugt eines der für die Reaktion als bevorzugt angegebenen Lösungsmittel verwendet. Die Zugabe erfolgt bevorzugt schrittweise, besonders bevorzugt tropfenweise über einen Zeitraum von wenigstens 5 Minuten. Während dieser Phase der Reaktion ist die Reaktionstemperatur bevorzugt deutlich niedriger als während der Hauptphase der Reaktion. Besonders bevorzugt liegt sie während dieser
25 Phase der Reaktion zwischen -70 °C und 40 °C, ganz besonders bevorzugt zwischen -20 °C und 30 °C, am stärksten bevorzugt zwischen 0 °C und 25 °C.

Die allgemeine Reaktionsführung und Aufarbeitung sowie die verwendeten
30 Geräte und Reaktionsgefäße werden nicht weiter 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 Fachmann allgemein für Hartwig-Buchwald-
35 Kupplungen und ähnliche Reaktionen bekannt sind.

- 26 -

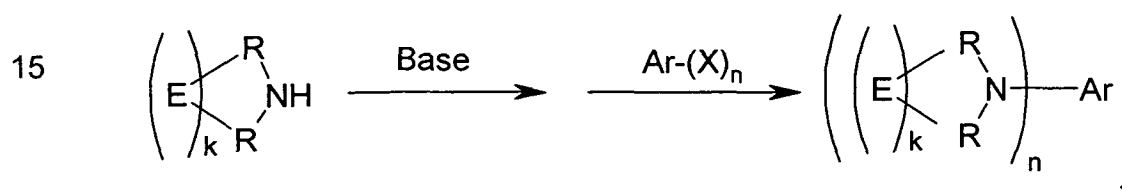
Gemäß einer bevorzugten Variante der Reaktionsführung werden zunächst die Aminoverbindung, die Arylverbindung sowie der Katalysator im Lösungsmittel gelöst oder suspendiert. Anschließend wird die Base zur Mischung hinzugegeben, bevorzugt schrittweise, wie oben angegeben.

5

Gemäß einer weiteren Variante der Reaktionsführung wird die Aminoverbindung mit einer Base versetzt, bevor die Arylverbindung in der Reaktionsmischung vorliegt. Die Arylverbindung wird in einem späteren Schritt hinzugegeben.

10

Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann wie folgt schematisch dargestellt werden:



20

wobei die auftretenden Gruppen wie oben definiert sind. Es gelten in dieser Variante in Bezug auf die Edukte, die Base und die Katalysatorverbindung dieselben Bevorzugungen wie oben angegeben.

25

Gemäß dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zunächst die Aminoverbindung und die Base miteinander zur Reaktion gebracht. Dabei ist die Arylverbindung noch nicht in der Mischung vorhanden. Diese Phase wird als die erste Phase der Reaktion bezeichnet. Während dieser Phase kann der Katalysator bereits in der Mischung vorhanden sein.

30

In einer zweiten Phase der Reaktion wird die Arylverbindung zugegeben. Bevorzugt wird auch der Katalysator erst in dieser Phase der Reaktion zugegeben, er kann jedoch auch bereits vorher der Mischung zugegeben worden sein.

35

- 27 -

Die im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte werden bevorzugt als Funktionsmaterialien in elektronischen Vorrichtungen eingesetzt. Dabei sind die elektronischen Vorrichtungen bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs),
5 organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektro-chemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und
10 besonders bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

Bevorzugt werden die erhaltenen Verfahrensprodukte als Lochtransportmaterialien und/oder als Singulett-Emittermaterialien
15 und/oder als Elektronenblockiermaterialien und/oder als Matrixmaterialien in elektronischen Vorrichtungen verwendet. Es sind jedoch auch andere Verwendungen möglich, abhängig vom Grundkörper der Produkte und den zusätzlich zur Aminogruppe vorhandenen Substituenten.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung einer Base mit einem pKa-Wert von mindestens 33 bezogen auf Dimethylsulfoxid in einer übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktion zwischen einer Aminoverbindung und einer Arylverbindung.

25 Die Aminoverbindung und die Arylverbindung sind dabei wie oben angegeben definiert.

Bevorzugt weist die Base dabei einen pK_a-Wert bezogen auf Dimethylsulfoxid von mindestens 34, besonders bevorzugt von mindestens
30 36, ganz besonders bevorzugt von mindestens 38 und am stärksten bevorzugt von mindestens 40 auf.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass die bei der Kupplungsreaktion erhaltenen Verbindungen Funktionsmaterialien für elektronische Vorrichtungen
35

- 28 -

darstellen, besonders bevorzugt Funktionsmaterialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

Die erfindungsgemäße Verwendung einer Base mit einem pKa-Wert bezogen auf Dimethylsulfoxid von mindestens 33 führt zu einer
5 hervorragenden Reinheit der erhaltenen Verbindungen. Dies ist von hoher Bedeutung für den Einsatz der Verbindungen als Funktionsmaterialien in elektronischen Vorrichtungen. Weiterhin wird die Bildung von Nebenprodukten, welche sich bereits in geringer Menge abträglich auf die Leistungsdaten der elektronischen Vorrichtung auswirken, durch die
10 Verwendung einer solchen Base zurückgedrängt.

Allgemein ist es für die Verwendung von organischen Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen von größter Bedeutung, dass die Verbindungen in hoher Reinheit hergestellt werden können. Weiterhin ist
15 es für eine industrielle Anwendung erforderlich, dass die Verbindungen in großem Maßstab, bevorzugt von mehr als 100 g, besonders bevorzugt von mehr als einem Kilogramm, hergestellt werden können.

Um diese Ziele zu erreichen, ist eine hohe Robustheit und Effizienz des
20 Syntheseverfahrens unabdingbar. Insbesondere sind eine hohe Ausbeute an Produkt und eine möglichst geringer Bildung von Nebenprodukten wünschenswert.

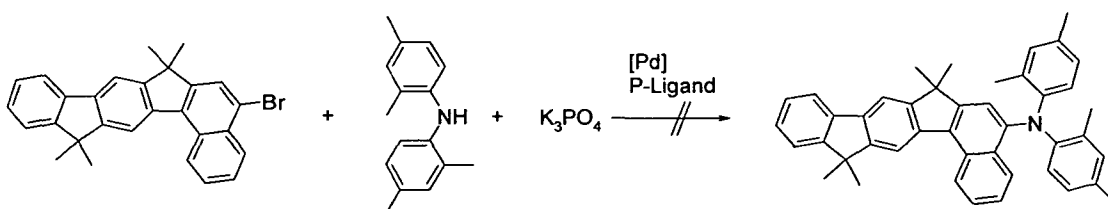
Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich unter anderem dadurch
25 aus, dass eine hohe Ausbeute an Produkt und eine geringe Bildung von Nebenprodukten auftritt. Insbesondere wird bei der Verwendung von sterisch anspruchsvollen Aminoverbindungen und Arylverbindungen als Edukte im erfindungsgemäßen Verfahren nur wenig Nebenprodukt in Form einer Defunktionalisierung oder einer Kupplung der verwendeten Base
30 beobachtet. Besonders bevorzugt wird eine Ausbeute an Produkt von mehr als 80 % erzielt, und es treten weniger als 20 % Nebenprodukte, bezogen auf die Menge an eingesetzten Edukten, auf. Ganz besonders bevorzugt beträgt die Ausbeute an erhaltenem Produkt mehr als 90 %, und es treten weniger als 10 % Nebenprodukte, bezogen auf die Menge an eingesetzten
35 Edukten, auf.

Weiterhin kann das Verfahren mit einer geringen Menge an eingesetztem Katalysator und unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden.

Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen der Verdeutlichung und detaillierten Beschreibung der Erfindung.

Ausführungsbeispiele

A) Vergleichs-Beispiel 1:

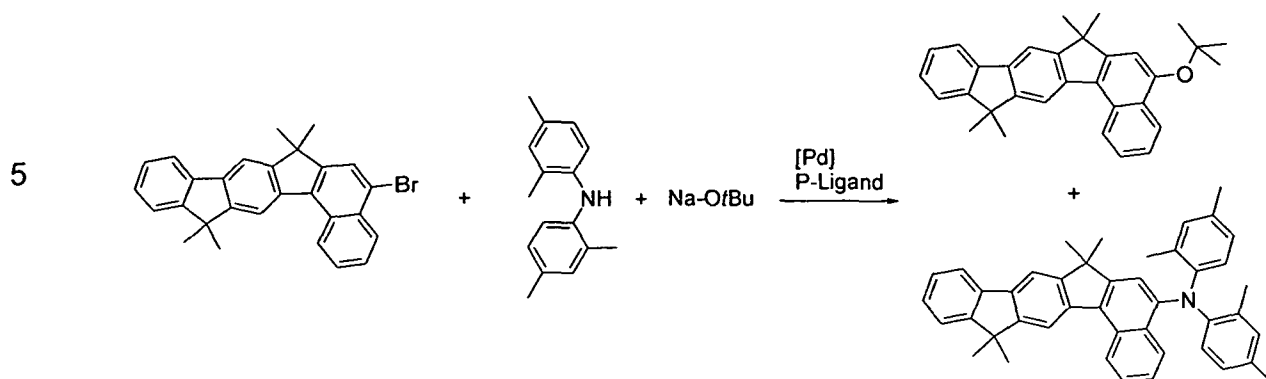


Eine Mischung aus gepulvertem Tri-Kaliumphosphat (1.2 Äq.), Bis(2,4-dimethyl-phenyl)amin (1.25 Äq), 1,2-Benzo-3-brom-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno-[1,2-b]fluorene (1 Äq), Pd(OAc)₂ (0.02 Äq) und 2-(Di-cyclohexyl-phosphino)-2',6'-dimethoxy)biphenyl (S-Phos, 0.04 Äq) in Toluol wird für 60 h unter Rückfluss erhitzt. Die DC-Kontrolle der Reaktionsmischung zeigt keine Umsetzung.

Weitere Beispiele unter Variation von Ligand und Base innerhalb der Klasse von Carbonat- und Phosphatsalzen:

Pd-Quelle	[P]-Ligand	Base	Ar	Ausbeute [%]
Pd(OAc) ₂	S-Phos	K ₃ PO ₄	2,4-dimethylphenyl	0
Pd(OAc) ₂	S-Phos	K ₂ CO ₃	2,4-dimethylphenyl	0
Pd(OAc) ₂	S-Phos	Cs ₂ CO ₃	2,4-dimethylphenyl	0
Pd(OAc) ₂	Ru-Phos	K ₃ PO ₄	2,4-dimethylphenyl	0
Pd(OAc) ₂	Ru-Phos	K ₂ CO ₃	2,4-dimethylphenyl	0
Pd(OAc) ₂	Ru-Phos	Cs ₂ CO ₃	2,4-dimethylphenyl	0

B) Vergleichs-Beispiel 2:



10

15

Eine Mischung aus Natrium-tert-butanolat (1.2 Äq.), Bis(2,4-dimethylphenyl)amin (1.25 Äq.), 1,2-Benzo-3-brom-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno-[1,2-b]fluorene (1 Äq.), Pd(OAc)₂ (0.02 Äq) und 2-(Di-cyclohexyl-phosphino)-2',6'-dimethoxy)biphenyl (S-Phos, 0.04 Äq) in Toluol wird für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, mit MgSO₄ getrocknet und über Kieselgel filtriert. Das Lösemittel wird entfernt. Das ¹H-NMR Spektrum des Rückstands zeigt Produkttyp A : Nebenprodukttyp NA = 17 : 80.

20

Weitere Beispiele unter Variation von Ligand und Edukt-Typ:

25

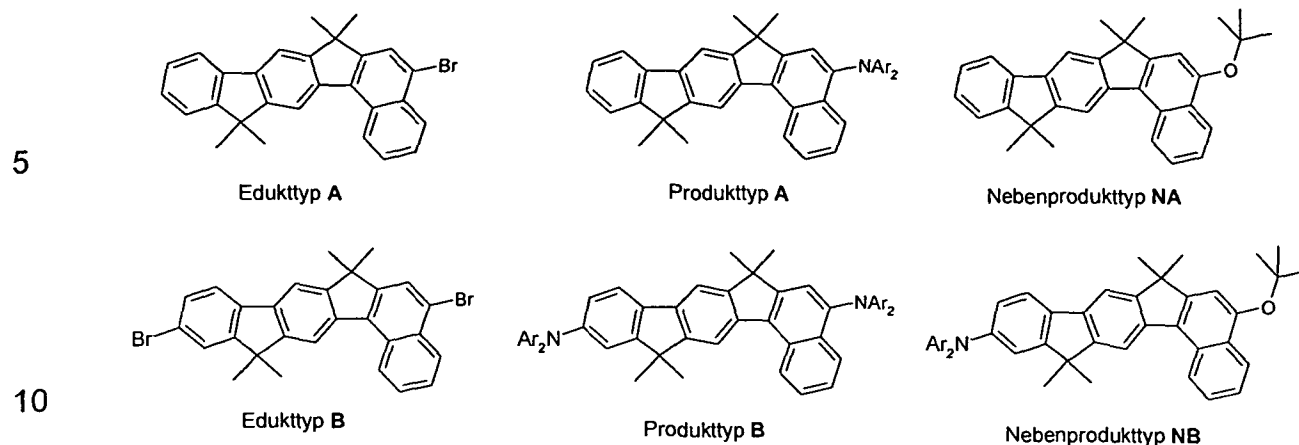
30

Edukt-typ	Pd-Quelle	[P]-Ligand	Base	Ar	Ausbeute [%]	Reinheit [%]
A	Pd(OAc) ₂	S-Phos	NaOtBu	2,4-dimethylphenyl	Roh	17 (A) : 80 (NA)
A	Pd(OAc) ₂	Ru-Phos	NaOtBu	2,4-dimethylphenyl	Roh	18 (A) : 79 (NA)
A	Pd(OAc) ₂	PPh ₃	NaOtBu	2,4-dimethylphenyl	Roh	15 (A) : 40 (NA)
A	Pd(OAc) ₂	PCl ₂ tBu ₂	NaOtBu	2,4-dimethylphenyl	34	55(A) : 18 (NA)
A	Pd(OAc) ₂	PtBu ₃	NaOtBu	2,4-dimethylphenyl	66	96.8 (A)
A	Pd(OAc) ₂	PtBu ₃	NaOtBu	2-methylphenyl	64	96.7 (A)
B	Pd(OAc) ₂	PtBu ₃	NaOtBu	2,4-dimethylphenyl	27	97.3 (B)
B	Pd(OAc) ₂	PtBu ₃	NaOtBu	2,3-dimethylphenyl	20	98.7 (B)
B	Pd(OAc) ₂	PCl ₂ tBu ₂	NaOtBu	2,3-dimethylphenyl	n. a.	5 (B) : 90 (NB)

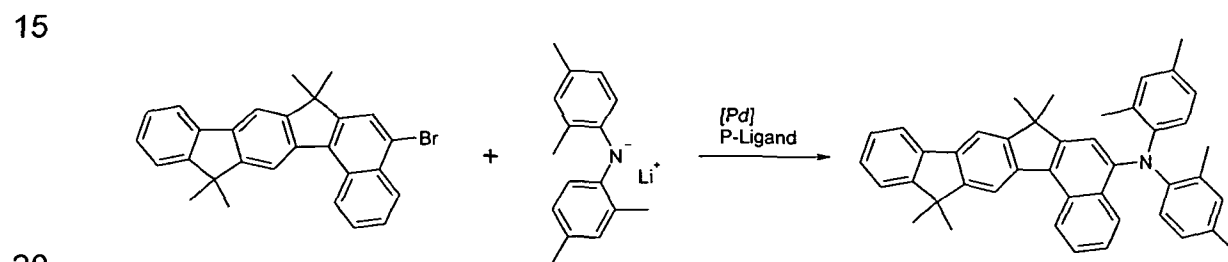
35

- 31 -

Erläuterung der Edukt-/Produktbezeichnungen:



C) Erfindungsgemäßes Beispiel:



25

Hexyl-Lithium (2.5 M in Hexan, 1.2 Äq.) wird zu einer Lösung aus Bis(2,4-dimethyl-phenyl)amin (1.25 Äq), 1,2-Benzo-3-brom-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydro-indeno-[1,2-b]fluoren (1 Äq), Pd(OAc)₂ (0.02 Äq) und 2-(Di-cyclohexyl-phosphino)-2',6'-dimethoxy)biphenyl (S-Phos, 0.04 Äq) in Toluol getropft und anschliessend für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem

30

Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, mit MgSO₄ getrocknet und über Kieselgel filtriert. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand mit Acetonitril und Isopropanol gewaschen. Ausbeute: 90%; Reinheit: 99.2% (HPLC). Die Reinheit kann durch Soxhlett-Extraktion und Sublimation auf 99.95% gesteigert werden.

35

- 32 -

Weitere Beispiele mit Hexyl-Lithium oder LDA als Base:

Edukt- typ	Pd-Quelle	[P]-Ligand	Base	Ar1	Ar2	Aus- beute [%]	Rein- heit [%]
A	Pd(OAc) ₂	S-Phos	Hex-Li	2-methylphenyl	2-methylphenyl	93	99.3
A	Pd(OAc) ₂	S-Phos	Hex-Li	2,3- dimethylphenyl	2,3- dimethylphenyl	94	99.2
A	Pd(OAc) ₂	S-Phos	Hex-Li	2,4- dimethylphenyl	2,4- dimethylphenyl	90	99.2
A	Pd(OAc) ₂	PPh ₃	Hex-Li	2,4- dimethylphenyl	2,4- dimethylphenyl	79	98.5
A	Pd(OAc) ₂	P(o-tol) ₃	Hex-Li	2,4- dimethylphenyl	2,4- dimethylphenyl	88	98.0
A	Pd(OAc) ₂	PCl ₃ /Bu ₂	Hex-Li	2,4- dimethylphenyl	2,4- dimethylphenyl	90	99.0
A	Pd(OAc) ₂	PfBu ₃	Hex-Li	2,4- dimethylphenyl	2,4- dimethylphenyl	94	99.5
A	Pd(PPh ₃) ₄	—	Hex-Li	2,4- dimethylphenyl	2,4- dimethylphenyl	81	98.8
A	Pd(OAc) ₂	S-Phos	Hex-Li	2,4- dimethylphenyl	2,4,6- trimethylphenyl	88	99.0
A	Pd(OAc) ₂	S-Phos	LDA	2-methylphenyl	2-methylphenyl	92	99.1
A	Pd(OAc) ₂	S-Phos	LDA	2,3- dimethylphenyl	2,3- dimethylphenyl	90	99.2
A	Pd(OAc) ₂	S-Phos	LDA	2,4- dimethylphenyl	2,4- dimethylphenyl	87	99.1
B	Pd(OAc) ₂	S-Phos	Hex-Li	2,3- dimethylphenyl	2,3- dimethylphenyl	92	98.5
B	Pd(OAc) ₂	S-Phos	Hex-Li	2,4- dimethylphenyl	2,4- dimethylphenyl	92	98.9

Erläuterung der Bezeichnungen der Edukttypen: s. o.

D) pK_a-Werte der verwendeten Basen (K₃PO₄, K₂CO₃ und Cs₂CO₃ sind sehr schwache Basen):

	pK _a (DMSO)
NaOtBu (Vergleichsbeispiel)	29
LDA (erfindungsgemäßes Beispiel)	44
Hexyl-Lithium (erfindungsgemäßes Beispiel)	ca. 50

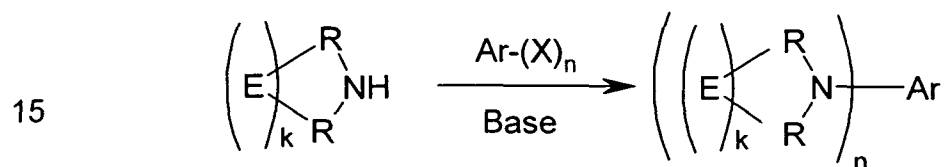
Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung enthaltend mindestens eine Arylaminogruppe, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mindestens eine Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktion zwischen einer Aminoverbindung und einer Arylverbindung umfasst, bei der eine Base mit einem pK_a -Wert bezogen auf Dimethylsulfoxid von mindestens 33 eingesetzt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Base einen pK_a -Wert aufweist, welcher mindestens um den Betrag von 6 größer ist als der pK_a -Wert der Aminoverbindung.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Base einen pK_a -Wert bezogen auf Dimethylsulfoxid von mindestens 34, besonders bevorzugt von mindestens 36 aufweist.
- 20 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Base gewählt ist aus Amiden mit Alkali- oder Erdalkalimetallgegenion und Organometallverbindungen mit formal negativ geladenem Kohlenstoffatom mit Alkalimetall- oder
- 25 Erdalkalimetall-Gegenion.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoverbindung eine
- 30 Diarylaminoverbindung darstellt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator vorhanden ist, wobei der
- 35 Katalysator eine Verbindung darstellt, welche mindestens ein

- 34 -

Übergangsmetall gewählt aus den Gruppen 7, 8, 9, 10 und 11 des Periodensystems enthält.

- 5 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator vorhanden ist, wobei der Katalysator eine Verbindung darstellt, welche mindestens ein Metall ausgewählt aus Eisen, Nickel, Kupfer, Palladium und Platin enthält.
- 10 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, entsprechend dem Schema



wobei für die auftretenden Symbole und Indices gilt:

- 20 Ar ist ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;
- 25 E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus einer Einfachbindung, C(R¹)₂, C=O, Si(R¹)₂, NR¹, O und S;
- 30 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe 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 R¹ substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben
- 35 genannten Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, C=O, C=S, C=NR¹, -C(=O)O-, -C(=O)NR¹-, NR¹, P(=O)(R¹), -O-, -

- 35 -

- 5 S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, wobei Reste R miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können, und wobei nicht mehr als eine Gruppe R an einem Stickstoffatom gleich H ist;
- 10 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-,
- 15 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 R² substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen
- 20 durch -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, C=O, C=S, C=NR², -C(=O)O-, -C(=O)NR²-, NR², P(=O)(R²), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches
- 25 Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R¹
- 30 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;
- 35 R² 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

- 36 -

oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können;
dabei können zwei oder mehr Substituenten R^2 miteinander
verknüpft sein und einen Ring bilden;

5 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine beliebige
Abgangsgruppe;

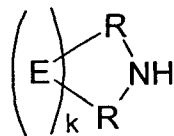
k ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1,
wobei, wenn $k = \text{Null}$ ist, die Gruppe E nicht vorhanden ist;
und

10

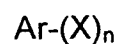
n weist einen Wert von 1 bis 10 auf; und

wobei die Verbindung der Formel

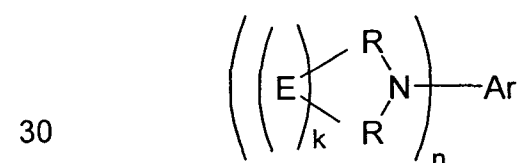
15



20 die in Anspruch 1 genannte Aminoverbindung darstellt, die
Verbindung der Formel



25 die in Anspruch 1 genannte Arylverbindung darstellt, und die
Verbindung



35 die in Anspruch 1 genannte Verbindung, welche mindestens eine
Arylaminogruppe enthält, darstellt und die Base wie in einem oder
mehreren der Ansprüche 1 bis 4 definiert ist.

- 37 -

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass alle Gruppen R ungleich H sind.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder beide Gruppen R an einem Stickstoffatom eine Arylgruppe, welche einen Substituenten in ortho-Position zur Bindung an das Stickstoffatom trägt, oder eine Arylgruppe, welche einen ankondensierten Ring in ortho-Position zur Bindung an das Stickstoffatom trägt, darstellen.
- 10
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass n gleich 1 oder 2 ist.
- 15
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ar mindestens einen Rest R^1 in ortho-Position zur Bindung an die Abgangsgruppe X aufweist, welcher ungleich H und D ist.
- 20
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ar eine kondensierte Arylgruppe ausgewählt aus Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Acridin und Phenanthridin umfasst oder dass die Gruppe Ar ein aromatisches Ringsystem ausgewählt aus Fluoren, Spirobifluoren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indolocarbazol, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Monobenzindenofluoren und cis- oder trans-Dibenzindenofluoren umfasst.
- 25
- 30
- 35

- 38 -

14. Verwendung einer Base mit einem pK_a -Wert von mindestens 33 bezogen auf Dimethylsulfoxid in einer Übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktion zwischen einer Aminoverbindung und einer Arylverbindung.

5

15. Verwendung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Base einen pK_a -Wert bezogen auf Dimethylsulfoxid von mindestens 34, bevorzugt von mindestens 36 aufweist.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/004400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C209/10 C07C211/61
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

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

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

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PAIN A J: "MECHANISMS AND MODELS FOR COPPER MEDIATED NUCLEOPHILIC AROMATIC SUBSTITUTION. 2. A SINGLE CATALYTIC SPECIES FROM THREE DIFFERENT OXIDATION STATES OF COPPER IN AN ULLMANN SYNTHESIS OF TRIARYLAMINES", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 109, 1 January 1987 (1987-01-01), pages 1496-1502, XP000913833, ISSN: 0368-1769, DOI: 10.1021/JA00239A032 page 1496, right-hand column, line 13 - line 18; table 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

10 January 2013

Date of mailing of the international search report

18/02/2013

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/004400

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KOJI MATSUO ET AL: "N- ALKYLATION AND N-ARYLATION OF ANILINES STARTING FROM A MILD N-MG REAGENT: ITS ACTIVATION CAUSING THE 'N-C' COUPLING TO EXTEND THE UNIFIED STRUCTURE-REACTIVITY RELATIONSHIP", KOJI MATSUO ET AL, vol. 7, 1994, pages 9-17, XP002689611, page 9, left-hand column; tables 4-8 -----	1-15
X	LOUIE J ET AL: "Discrete High Molecular Weight Triarylamine Dendrimers Prepared by Palladium-Catalyzed Amination", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, ACS PUBLICATIONS, US, vol. 119, 1 January 1997 (1997-01-01), pages 11695-11696, XP002990176, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA972806D page 11695, right-hand column -----	1-13
X	DRIVER ET AL: "A Second-Generation Catalyst for Aryl Halide Amination: Mixed Secondary Amines from Aryl Halides and Primary Amines Catalyzed by (DPPF)PdCl ₂ ", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, ACS PUBLICATIONS, US, vol. 118, no. 30, 1 January 1996 (1996-01-01), pages 7217-7218, XP002296215, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA960937T page 7218, left-hand column, line 1 - line 15; table 1 -----	1-13
X	M. R. BISCOE ET AL: "Electronic effects on the selectivity of Pd-catalyzed C-N bond-forming reactions using biarylphosphine ligands: the competitive roles of amine binding and acidity", ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION., vol. 46, 2007, pages 7232-7235, XP002689612, DEVCH VERLAG, WEINHEIM. ISSN: 0570-0833 figure 1; table 2 -----	1-13
A	US 5 576 460 A (BUCHWALD STEPHEN L [US] ET AL) 19 November 1996 (1996-11-19) claims 1,2,11 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/004400

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5576460	A	19-11-1996	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C209/10 C07C211/61
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

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

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

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PAIN A J: "MECHANISMS AND MODELS FOR COPPER MEDIATED NUCLEOPHILIC AROMATIC SUBSTITUTION. 2. A SINGLE CATALYTIC SPECIES FROM THREE DIFFERENT OXIDATION STATES OF COPPER IN AN ULLMANN SYNTHESIS OF TRIARYLAMINES", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 109, 1. Januar 1987 (1987-01-01), Seiten 1496-1502, XP000913833, ISSN: 0368-1769, DOI: 10.1021/JA00239A032 Seite 1496, rechte Spalte, Zeile 13 - Zeile 18; Tabelle 1 ----- -/-	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

10. Januar 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/2013

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

Voyiazoglou, D

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KOJI MATSUO ET AL: "N- ALKYLATION AND N-ARYLATION OF ANILINES STARTING FROM A MILD N-MG REAGENT: ITS ACTIVATION CAUSING THE 'N-C' COUPLING TO EXTEND THE UNIFIED STRUCTURE-REACTIVITY RELATIONSHIP", KOJI MATSUO ET AL, Bd. 7, 1994, Seiten 9-17, XP002689611, Seite 9, linke Spalte; Tabellen 4-8 -----	1-15
X	LOUIE J ET AL: "Discrete High Molecular Weight Triarylamine Dendrimers Prepared by Palladium-Catalyzed Amination", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, ACS PUBLICATIONS, US, Bd. 119, 1. Januar 1997 (1997-01-01), Seiten 11695-11696, XP002990176, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA972806D Seite 11695, rechte Spalte -----	1-13
X	DRIVER ET AL: "A Second-Generation Catalyst for Aryl Halide Amination: Mixed Secondary Amines from Aryl Halides and Primary Amines Catalyzed by (DPPF)PdCl₂", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, ACS PUBLICATIONS, US, Bd. 118, Nr. 30, 1. Januar 1996 (1996-01-01), Seiten 7217-7218, XP002296215, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA960937T Seite 7218, linke Spalte, Zeile 1 - Zeile 15; Tabelle 1 -----	1-13
X	M. R. BISCOE ET AL: "Electronic effects on the selectivity of Pd-catalyzed C-N bond-forming reactions using biarylphosphine ligands: the competitive roles of amine binding and acidity", ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION., Bd. 46, 2007, Seiten 7232-7235, XP002689612, DEVCH VERLAG, WEINHEIM. ISSN: 0570-0833 Abbildung 1; Tabelle 2 -----	1-13
A	US 5 576 460 A (BUCHWALD STEPHEN L [US] ET AL) 19. November 1996 (1996-11-19) Ansprüche 1,2,11 -----	1-15

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2012/004400

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)