

(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
10. November 2011 (10.11.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/137951 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 471/04 (2006.01) C07D 495/14 (2006.01)
C07D 471/14 (2006.01) C07D 513/04 (2006.01)
C07D 471/16 (2006.01) C07D 513/14 (2006.01)
C07D 471/22 (2006.01) C07D 513/16 (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/001573

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. März 2011 (29.03.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 019 306.2 4. Mai 2010 (04.05.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PARHAM, Amir, Hossain** [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE). **PFLUMM, Christof** [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt am Main (DE). **STOESSEL, Philipp** [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt am Main (DE). **BUESING, Arne** [DE/DE]; Grasmueckenweg 26, 65929 Frankfurt am Main (DE). **JOOS-**

TEN, Dominik [DE/DE]; Am Weingarten 7, 60487 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES

(54) Bezeichnung : ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to electronic devices, in particular to organic electroluminescence devices, comprising compounds according to formula (1), and to the corresponding compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft elektronische Vorrichtungen, insbesondere organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1), sowie die entsprechenden Verbindungen.



WO 2011/137951 A1

Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, sowie Materialien für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in
5 organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und
10 WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden hierbei zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metall-
15 organischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettemission (Phosphoreszenz) zeigen, jedoch immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Dies gilt insbesondere für OLEDs, welche im kürzerwelligen Bereich, beispielsweise
20 grün, emittieren.

Die Eigenschaften von phosphoreszierenden OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettemittern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien, wie Matrixmaterialien, Lochblockiermaterialien, Elektronentransportmaterialien, Lochtransportmaterialien und
25 Elektronen- bzw. Exzitonenblockiermaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen. Auch für fluoreszierende OLEDs gibt es bei diesen Materialien noch Verbesserungsbedarf.

Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Ketone (z. B. gemäß WO 2004/093207 oder WO 2010/006680) oder Phosphinoxide (z. B. gemäß WO 2005/003253) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Allerdings besteht bei Verwendung dieser
35 Matrixmaterialien ebenso wie bei anderen Matrixmaterialien noch

- 2 -

Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Effizienz und die Lebensdauer der Vorrichtung.

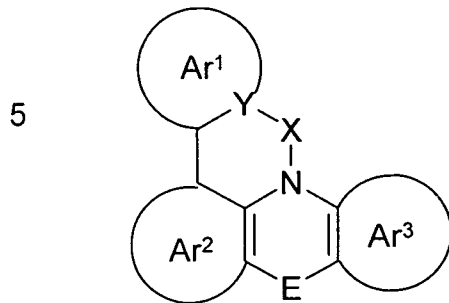
5 Gemäß dem Stand der Technik werden weiterhin Carbazolderivate, z. B. gemäß WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851, und Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt. Diese weisen den Nachteil auf, dass sie häufig sehr oxidationsempfindlich sind, was die Herstellung, Reinigung und Lagerung der
10 Materialien sowie die Langzeitstabilität von Lösungen enthaltend die Materialien beeinträchtigt. Hier sind weitere Verbesserungen wünschenswert, ebenso wie in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die thermische Stabilität der Materialien.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden OLED, insbesondere einer phosphoreszierenden OLED, eignen, beispielsweise als Matrixmaterial oder als Lochtransport-/Elektronenblockiermaterial bzw. Exzitonenblockiermaterial oder als
20 Elektronentransport- bzw. Lochblockiermaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzustellen, welche sich für grün und rot phosphoreszierende OLEDs eignen.

25 Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Verbindungen diese Aufgabe lösen und zu deutlichen Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und der Betriebsspannung. Dies gilt insbesondere für rot und grün phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen, vor allem bei Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial. Die Materialien zeichnen sich
30 weiterhin durch hohe Oxidationsstabilität in Lösung sowie durch eine hohe Temperaturstabilität aus. Elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.
35

- 3 -

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1),



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- 15 X ist C=O, C(R)₂, NR, O, S, C=S, C=NR, C=C(R)₂, Si(R)₂, BR, PR, P(=O)R, SO oder SO₂;
- Y ist C, wenn Ar¹ eine 6-Ring-Aryl- oder Heteroarylgruppe darstellt, bzw. ist C oder N, wenn Ar¹ eine 5-Ring-Heteroarylgruppe darstellt;
- 20 E ist eine Einfachbindung, C(R)₂, NR, O, S, C=O, C=S, C=NR, C=C(R)₂, Si(R)₂, BR, PR, P(=O)R, SO oder SO₂;
- Ar¹ ist zusammen mit der Gruppe Y und dem explizit dargestellten Kohlenstoffatom ein aromatisches oder heteroaromatisches Ring-
 25 system mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- Ar², Ar³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder
 30 heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus
 35 der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar⁴)₂,

- 4 -

$N(R^1)_2$, $C(=O)Ar^4$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(Ar^4)_2$, einer geradkettigen Alkyl-,
 Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer
 verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe
 mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2
 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1
 5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte
 CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$,
 $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^1$, $P(=O)(R^1)$, SO , SO_2 , NR^1 , O , S oder
 $CONR^1$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome
 durch D , F , Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem
 10 aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80,
 bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit
 einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, einer
 Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen
 Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert
 15 sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional
 zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches
 oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder hetero-
 aromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder
 mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus
 der Gruppe bestehend aus H , D , F , Cl , Br , I , CN , NO_2 , $N(Ar^4)_2$,
 $N(R^2)_2$, $C(=O)Ar^4$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(Ar^4)_2$, einer geradkettigen Alkyl-,
 Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer
 verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe
 mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2
 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2
 25 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte
 CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$,
 $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S oder
 $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome
 durch D , F , Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem
 aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60
 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren
 30 Resten R^2 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryl-
 35

- 5 -

oxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

Ar^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar^4 , welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^2)$, $C(R^2)_2$ oder O, miteinander verbrückt sein;

R^2 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können.

Eine elektronische Vorrichtung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei aber auch anorganische Materialien enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solar-

- 6 -

zellen (O-SCs), organischen farbstoffsensibilisierten Solarzellen (O-DSSC), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“ (D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* **2008**, 1-4), bevorzugt aber organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), besonders bevorzugt phosphoreszierenden OLEDs.

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 80 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit, wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung

- 7 -

verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind.

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die 1 bis 40 C-Atome enthalten kann, und in der auch
10 einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl
15 verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy
20 verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio,
25 Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine
30 oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

35

- 8 -

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 80 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R² oder einem Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die

5 abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydro-

10 pyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzo-

15 thiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin,

20 Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatri-

25 phenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-

carbolin, 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-

30 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 oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht X für C=O, CR₂, SiR₂, P(=O)R oder SO₂, besonders bevorzugt für C=O, SiR₂ oder SO₂.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht E für eine Einfachbindung, CR₂, C=O, NR, O oder S, besonders bevorzugt für

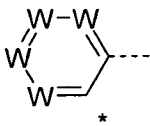
35 eine Einfachbindung, CR₂, C=O oder NR, ganz besonders bevorzugt für

- 9 -

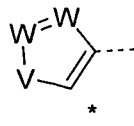
eine Einfachbindung, CR_2 oder $C=O$, insbesondere für eine Einfachbindung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Ar^1 für eine Gruppe der folgenden Formel (2), (3), (4), (5) oder (6),

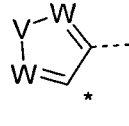
5



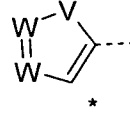
Formel (2)



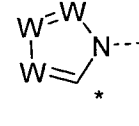
Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)



Formel (6)

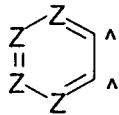
10

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit X andeutet, * die Position der Verknüpfung mit Ar^2 andeutet und weiterhin gilt:

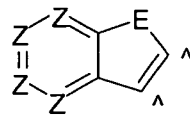
15

W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N; oder zwei benachbarte Gruppen W stehen für eine Gruppe der folgenden Formel (7) oder (8),

20



Formel (7)



Formel (8)

25

wobei E die oben genannte Bedeutung aufweist, jedoch bevorzugt keine Einfachbindung darstellt, Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR oder N steht und ^ die entsprechenden benachbarten Gruppen W in der Formel (2) bis (6) andeuten;

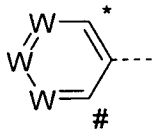
V ist NR, O oder S.

30

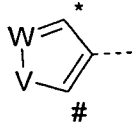
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Ar^2 für eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (9), (10) oder (11),

35

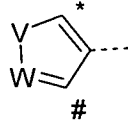
- 10 -



Formel (9)



Formel (10)



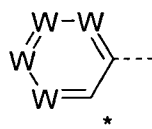
Formel (11)

5

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, # die Position der Verknüpfung mit E andeutet, * die Verknüpfung mit Ar¹ andeutet und W und V die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

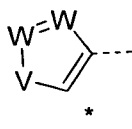
10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Ar³ für eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (12), (13), (14) oder (15),

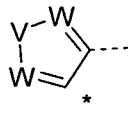


15

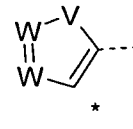
Formel (12)



Formel (13)



Formel (14)



Formel (15)

20

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, * die Verknüpfung mit E andeutet und W und V die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auf. Besonders bevorzugt sind daher Verbindungen gemäß Formel (1), für die gilt:

X ist C=O, CR₂, SiR₂, P(=O)R oder SO₂;

30

E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Einfachbindung, CR₂, C=O, NR, O oder S;

Ar¹ ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (2), (3), (4), (5) oder (6);

35

Ar² ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (9), (10) oder (11);

- 11 -

Ar³ ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (12), (13), (14) oder (15).

5 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gilt für Verbindungen der Formel (1):

X ist C=O, SiR₂ oder SO₂;

10 E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Einfachbindung, CR₂, C=O oder NR, bevorzugt eine Einfachbindung, CR₂ oder C=O, besonders bevorzugt eine Einfachbindung;

15 Ar¹ ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (2), (3), (4), (5) oder (6);

Ar² ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (9), (10) oder (11);

20 Ar³ ist ausgewählt aus den Gruppen der oben genannten Formeln (12), (13), (14) oder (15).

Dabei können die oben genannten bevorzugten Gruppen Ar¹, Ar² und Ar³ beliebig miteinander kombiniert werden. Geeignete Kombinationen sind also die folgenden:

25

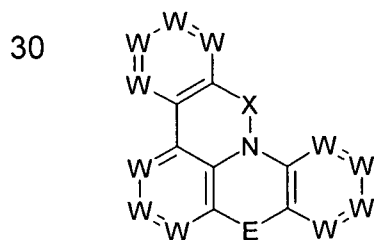
Ar ¹	Ar ²	Ar ³
Formel (2)	Formel (9)	Formel (12)
Formel (2)	Formel (9)	Formel (13)
Formel (2)	Formel (9)	Formel (14)
Formel (2)	Formel (9)	Formel (15)
30 Formel (2)	Formel (10)	Formel (12)
Formel (2)	Formel (10)	Formel (13)
Formel (2)	Formel (10)	Formel (14)
Formel (2)	Formel (10)	Formel (15)
Formel (2)	Formel (11)	Formel (12)
Formel (2)	Formel (11)	Formel (13)
35 Formel (2)	Formel (11)	Formel (14)
Formel (2)	Formel (11)	Formel (15)

	Formel (2)	Formel (12)	Formel (12)
	Formel (2)	Formel (12)	Formel (13)
	Formel (2)	Formel (12)	Formel (14)
	Formel (2)	Formel (12)	Formel (15)
5	Formel (3)	Formel (9)	Formel (12)
	Formel (3)	Formel (9)	Formel (13)
	Formel (3)	Formel (9)	Formel (14)
	Formel (3)	Formel (9)	Formel (15)
	Formel (3)	Formel (10)	Formel (12)
	Formel (3)	Formel (10)	Formel (13)
	Formel (3)	Formel (10)	Formel (14)
	Formel (3)	Formel (10)	Formel (15)
10	Formel (3)	Formel (11)	Formel (12)
	Formel (3)	Formel (11)	Formel (13)
	Formel (3)	Formel (11)	Formel (14)
	Formel (3)	Formel (11)	Formel (15)
	Formel (3)	Formel (12)	Formel (12)
	Formel (3)	Formel (12)	Formel (13)
15	Formel (3)	Formel (12)	Formel (14)
	Formel (3)	Formel (12)	Formel (15)
	Formel (4)	Formel (9)	Formel (12)
	Formel (4)	Formel (9)	Formel (13)
	Formel (4)	Formel (9)	Formel (14)
	Formel (4)	Formel (9)	Formel (15)
20	Formel (4)	Formel (10)	Formel (12)
	Formel (4)	Formel (10)	Formel (13)
	Formel (4)	Formel (10)	Formel (14)
	Formel (4)	Formel (10)	Formel (15)
	Formel (4)	Formel (11)	Formel (12)
	Formel (4)	Formel (11)	Formel (13)
25	Formel (4)	Formel (11)	Formel (14)
	Formel (4)	Formel (11)	Formel (15)
	Formel (4)	Formel (12)	Formel (12)
	Formel (4)	Formel (12)	Formel (13)
	Formel (4)	Formel (12)	Formel (14)
	Formel (4)	Formel (12)	Formel (15)
30	Formel (5)	Formel (9)	Formel (12)
	Formel (5)	Formel (9)	Formel (13)
	Formel (5)	Formel (9)	Formel (14)
	Formel (5)	Formel (9)	Formel (15)
	Formel (5)	Formel (10)	Formel (12)
	Formel (5)	Formel (10)	Formel (13)
	Formel (5)	Formel (10)	Formel (14)
35	Formel (5)	Formel (10)	Formel (15)
	Formel (5)	Formel (11)	Formel (12)
	Formel (5)	Formel (11)	Formel (13)

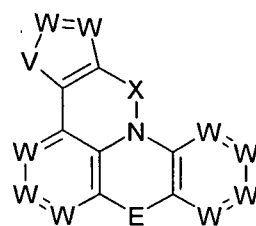
	Formel (5)	Formel (11)	Formel (14)
	Formel (5)	Formel (11)	Formel (15)
	Formel (5)	Formel (12)	Formel (12)
	Formel (5)	Formel (12)	Formel (13)
	Formel (5)	Formel (12)	Formel (14)
	Formel (5)	Formel (12)	Formel (15)
5	Formel (6)	Formel (9)	Formel (12)
	Formel (6)	Formel (9)	Formel (13)
	Formel (6)	Formel (9)	Formel (14)
	Formel (6)	Formel (9)	Formel (15)
	Formel (6)	Formel (10)	Formel (12)
	Formel (6)	Formel (10)	Formel (13)
10	Formel (6)	Formel (10)	Formel (14)
	Formel (6)	Formel (10)	Formel (15)
	Formel (6)	Formel (11)	Formel (12)
	Formel (6)	Formel (11)	Formel (13)
	Formel (6)	Formel (11)	Formel (14)
	Formel (6)	Formel (11)	Formel (15)
15	Formel (6)	Formel (12)	Formel (12)
	Formel (6)	Formel (12)	Formel (13)
	Formel (6)	Formel (12)	Formel (14)
	Formel (6)	Formel (12)	Formel (15)

20 Besonders bevorzugt stehen mindestens zwei der Gruppen Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 für eine 6-Ring-Aryl- oder eine 6-Ring-Heteroarylgruppe. Besonders bevorzugt steht also Ar^1 für eine Gruppe der Formel (2) und gleichzeitig steht Ar^2 für eine Gruppe der Formel (9), oder Ar^1 steht für eine Gruppe der Formel (2) und gleichzeitig steht Ar^3 für eine Gruppe der Formel (12), oder Ar^2 steht für eine Gruppe der Formel (9) und gleichzeitig steht Ar^3 für eine Gruppe der Formel (12).

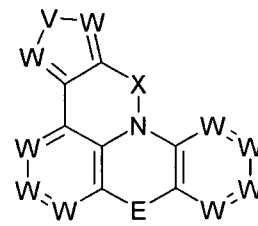
Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind daher die Verbindungen der folgenden Formeln (16) bis (25),



Formel (16)

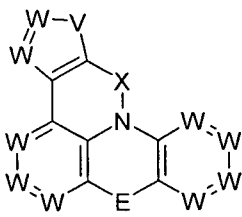


Formel (17)



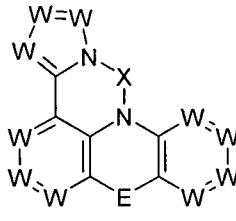
Formel (18)

35

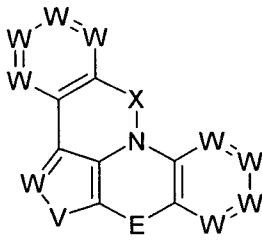


Formel (19)

5

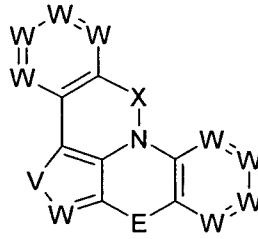


Formel (20)

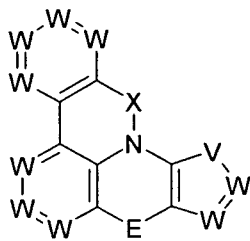


Formel (21)

10

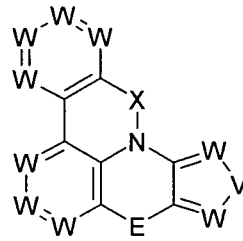


Formel (22)

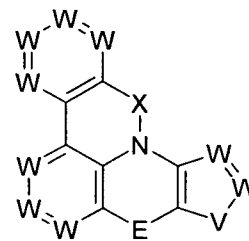


Formel (23)

20



Formel (24)



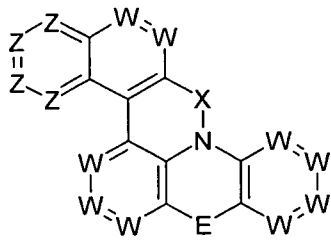
Formel (25)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

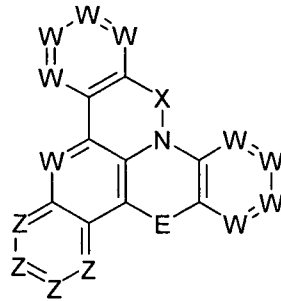
Wie oben bereits ausgeführt, können zwei benachbarte Gruppen W auch für eine Gruppe der oben genannten Formel (7) oder (8) stehen. Wenn zwei benachbarte Gruppen W für eine Gruppe der oben genannten Formel (7) stehen, erhält man Strukturen, wie exemplarisch durch die folgenden Formeln (26) bis (31) dargestellt. Diese Strukturen der Formeln (26) bis (30) leiten sich von der oben genannten Formel (16) ab und die Struktur der Formel (31) leitet sich von der oben genannten Formel (25) ab. Ganz analog lassen sich weitere entsprechende Strukturen von den oben genannten Formeln (17) bis (25) ableiten.

35

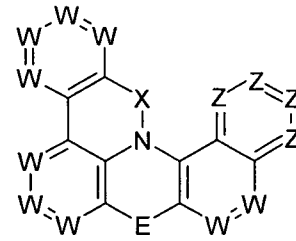
5



Formel (26)

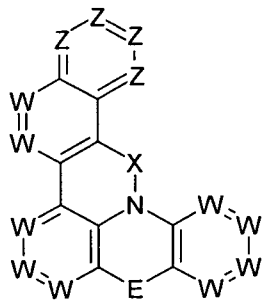


Formel (27)

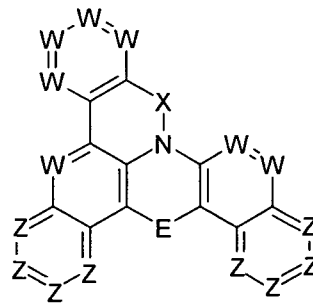


Formel (28)

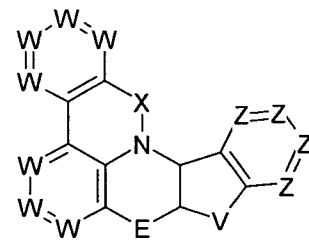
10



Formel (29)



Formel (30)



Formel (31)

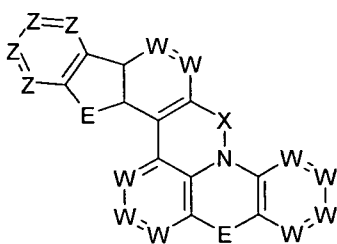
15

Dabei haben die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen.

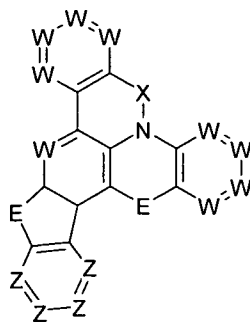
20

Wenn zwei benachbarte Gruppen W für eine Gruppe der oben genannten Formel (8) stehen, erhält man Strukturen, wie exemplarisch durch die folgenden Formeln (32) bis (37) dargestellt. Diese Strukturen leiten sich von der oben genannten Formel (16) ab. Ganz analog lassen sich entsprechende Strukturen von den oben genannten Formeln (17) bis (25) ableiten.

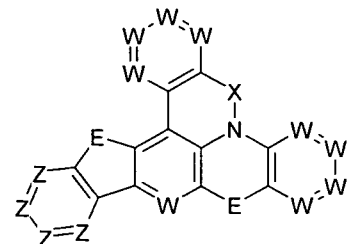
25



Formel (32)



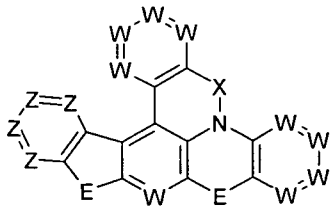
Formel (33)



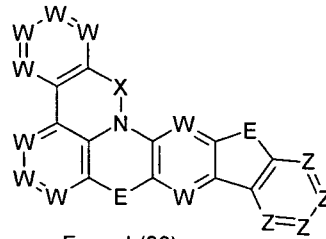
Formel (34)

30

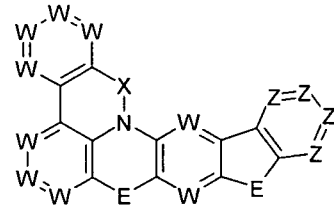
35



Formel (35)



Formel (36)



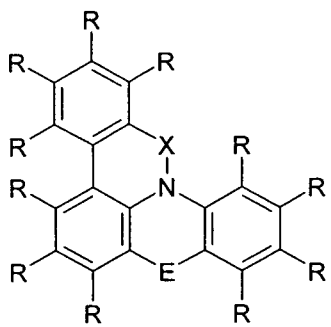
Formel (37)

5

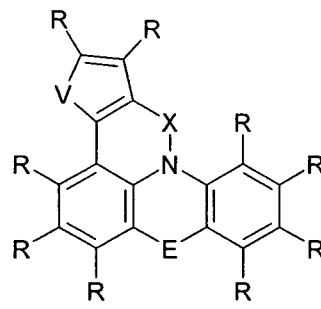
Dabei haben die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (16) bis (25) steht pro Cyclus insgesamt maximal ein Symbol W für N, und die verbleibenden Symbole W, die nicht für eine Gruppe der Formel (7) oder (8) stehen, stehen für CR. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Symbole W, die nicht für eine Gruppe der Formel (7) oder (8) stehen, für CR. Besonders bevorzugt sind daher die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (16a) bis (25a),

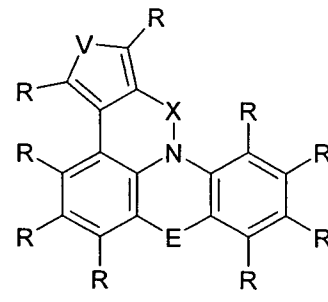
20



Formel (16a)

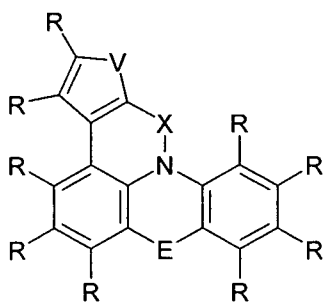


Formel (17a)

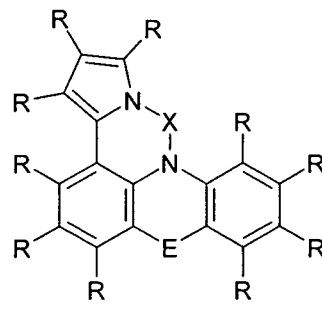


Formel (18a)

25



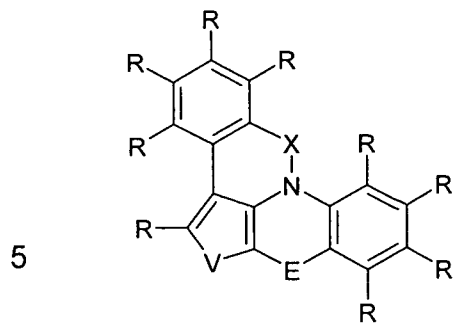
Formel (19a)



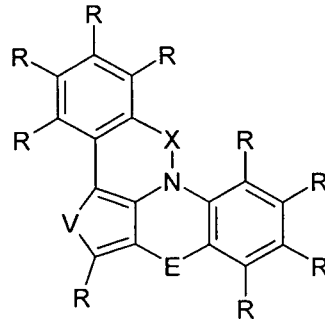
Formel (20a)

30

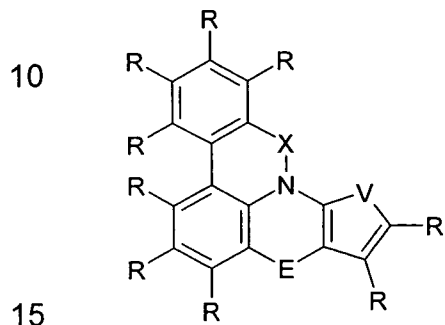
35



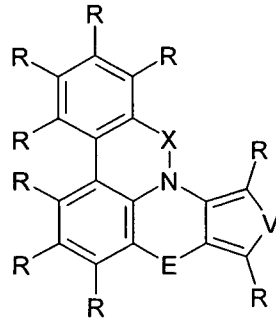
Formel (21a)



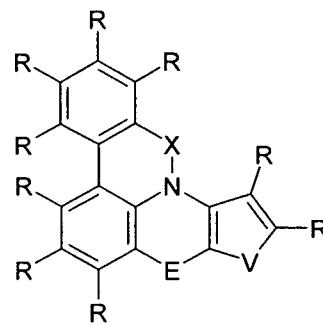
Formel (22a)



Formel (23a)



Formel (24a)

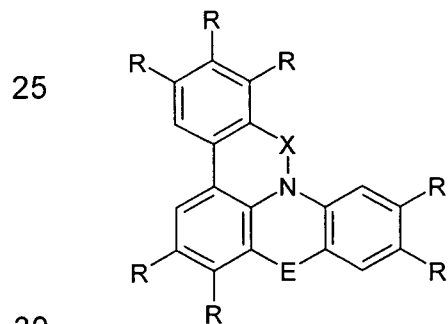


Formel (25a)

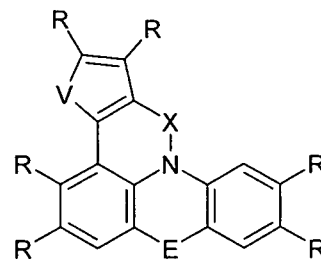
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

20

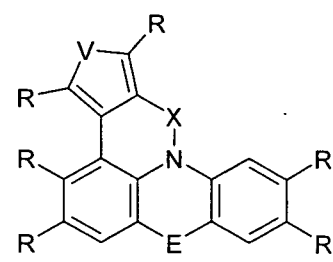
Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (16b) bis (25b),



Formel (16b)

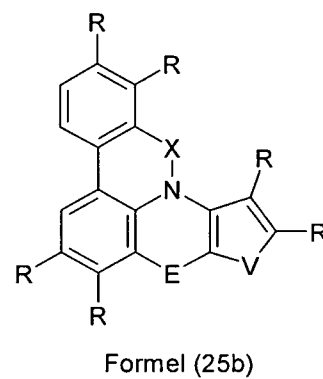
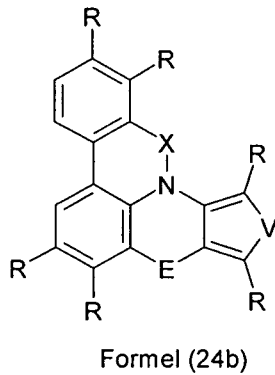
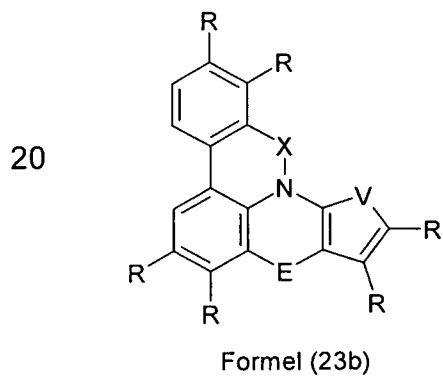
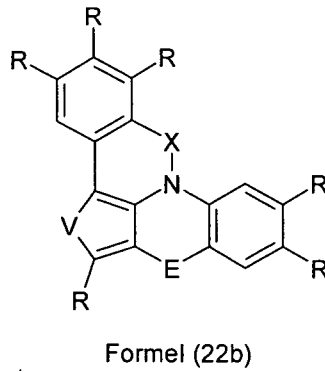
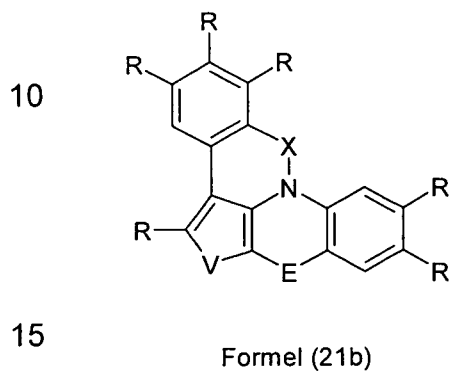
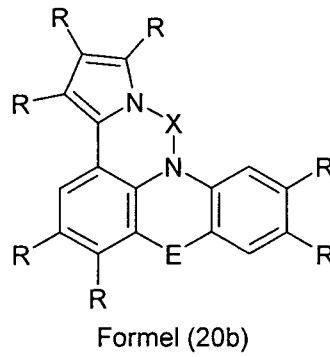
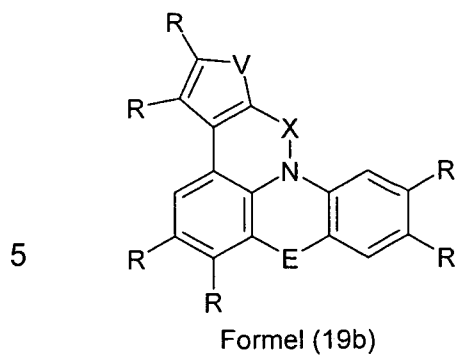


Formel (17b)



Formel (18b)

35



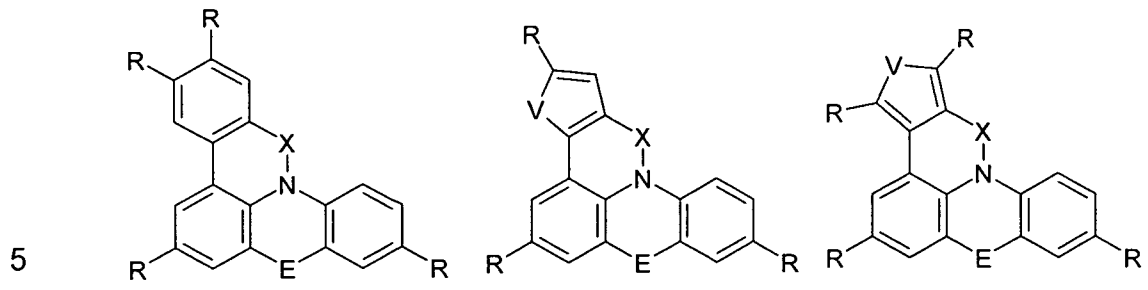
25

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

30

Insbesondere bevorzugt sind die Strukturen der Formeln (16c) bis (25c),

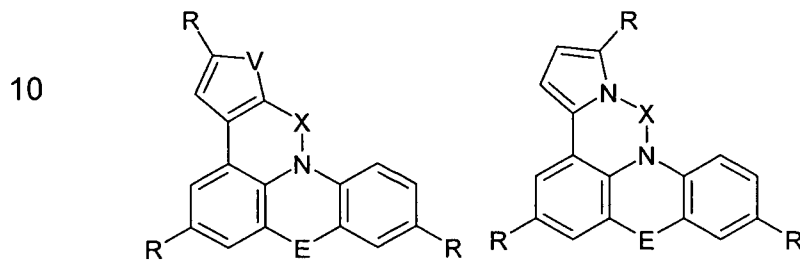
35



Formel (16c)

Formel (17c)

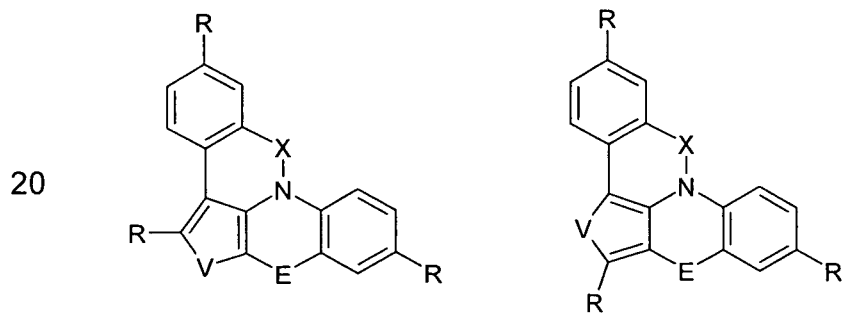
Formel (18c)



15

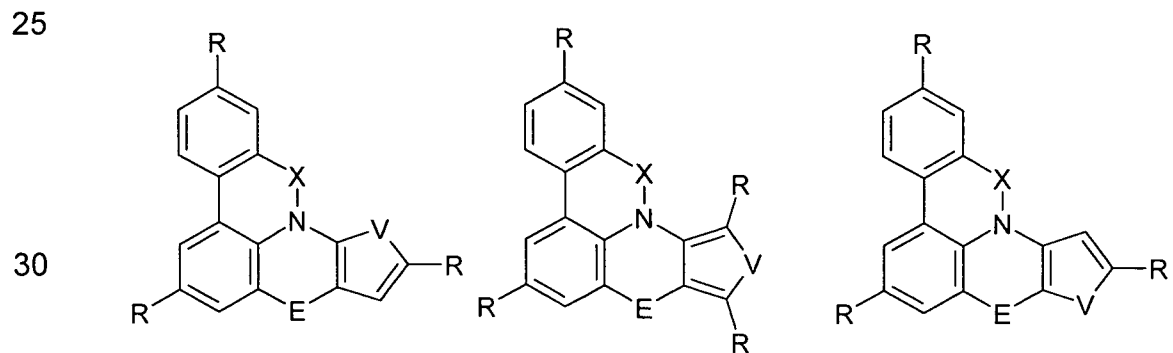
Formel (19c)

Formel (20c)



Formel (21c)

Formel (22c)



Formel (23c)

Formel (24c)

Formel (25c)

35

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

5 Dabei steht in den Formeln (16) bis (25), (16a) bis (25a), (16b) bis (25b) und (16c) bis (25c) X bevorzugt für C=O, CR₂, SiR₂ oder SO₂.

Weiterhin steht in den Formeln (16) bis (25), (16a) bis (25a), (16b) bis (25b) und (16c) bis (25c) E bevorzugt für eine Einfachbindung, CR₂, NR, O oder S.

10 Besonders bevorzugt steht in den Formeln (16) bis (25), (16a) bis (25a), (16b) bis (25b) und (16c) bis (25c) X für C=O, CR₂, SiR₂ oder SO₂ und gleichzeitig E für eine Einfachbindung, CR₂, NR, O oder S.

15 Besonders bevorzugte Kombinationen der Symbole X, E und V in den Verbindungen der Formeln (16) bis (25), (16a) bis (25a), (16b) bis (25b) und (16c) bis (25c) sind daher die folgenden Kombinationen:

X	E	V
C=O	Einfachbindung	N-R
C=O	Einfachbindung	O
C=O	Einfachbindung	S
C=O	CR ₂	N-R
C=O	CR ₂	O
C=O	CR ₂	S
C=O	C=O	N-R
C=O	C=O	O
C=O	C=O	S
C=O	N-R	N-R
C=O	N-R	O
C=O	N-R	S
CR ₂	Einfachbindung	N-R
CR ₂	Einfachbindung	O
CR ₂	Einfachbindung	S
CR ₂	CR ₂	N-R
CR ₂	CR ₂	O
CR ₂	CR ₂	S
CR ₂	C=O	N-R
CR ₂	C=O	O
CR ₂	C=O	S
CR ₂	N-R	N-R

- 21 -

	CR ₂	N-R	O
	CR ₂	N-R	S
	SiR ₂	Einfachbindung	N-R
	SiR ₂	Einfachbindung	O
	SiR ₂	Einfachbindung	S
5	SiR ₂	CR ₂	N-R
	SiR ₂	CR ₂	O
	SiR ₂	CR ₂	S
	SiR ₂	C=O	N-R
	SiR ₂	C=O	O
	SiR ₂	C=O	S
	SiR ₂	N-R	N-R
10	SiR ₂	N-R	O
	SiR ₂	N-R	S
	SO ₂	Einfachbindung	N-R
	SO ₂	Einfachbindung	O
	SO ₂	Einfachbindung	S
	SO ₂	CR ₂	N-R
15	SO ₂	CR ₂	O
	SO ₂	CR ₂	S
	SO ₂	C=O	N-R
	SO ₂	C=O	O
	SO ₂	C=O	S
	SO ₂	N-R	N-R
20	SO ₂	N-R	O
	SO ₂	N-R	S

Weiterhin ist es bevorzugt, falls zwei benachbarte Gruppen W für eine Gruppe der Formel (7) oder (8) stehen, dass dann maximal eine Gruppe Z für N steht. Besonders bevorzugt stehen alle Gruppen Z für CR. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn zwei benachbarte Gruppen W für eine Gruppe der Formel (8) stehen, dass dann in der Gruppe der Formel (8) E für CR₂, C=O oder NR steht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R in den oben genannten Formeln gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, N(Ar¹)₂, C(=O)Ar¹, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein

- 22 -

5 kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring-system mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryl-
oxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R in den oben genannten Formeln gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere
15 H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme.

20 Wenn die Verbindungen der Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen als Elektronentransportmaterial verwendet werden, ist es bevorzugt, wenn die Gruppe X für C=O oder SO₂ steht und/oder wenn mindestens einer der Reste R für ein aromatisches Ringsystem oder ein
elektronenarmes heteroaromatisches Ringsystem steht. Elektronenarme Heterocyclen sind erfindungsgemäß Fünfringheterocyclen mit mindestens
25 zwei Heteroatomen oder Sechsringheterocyclen, an die jeweils noch ein oder mehrere aromatische oder heteroaromatische Gruppen ankondensiert sein können.

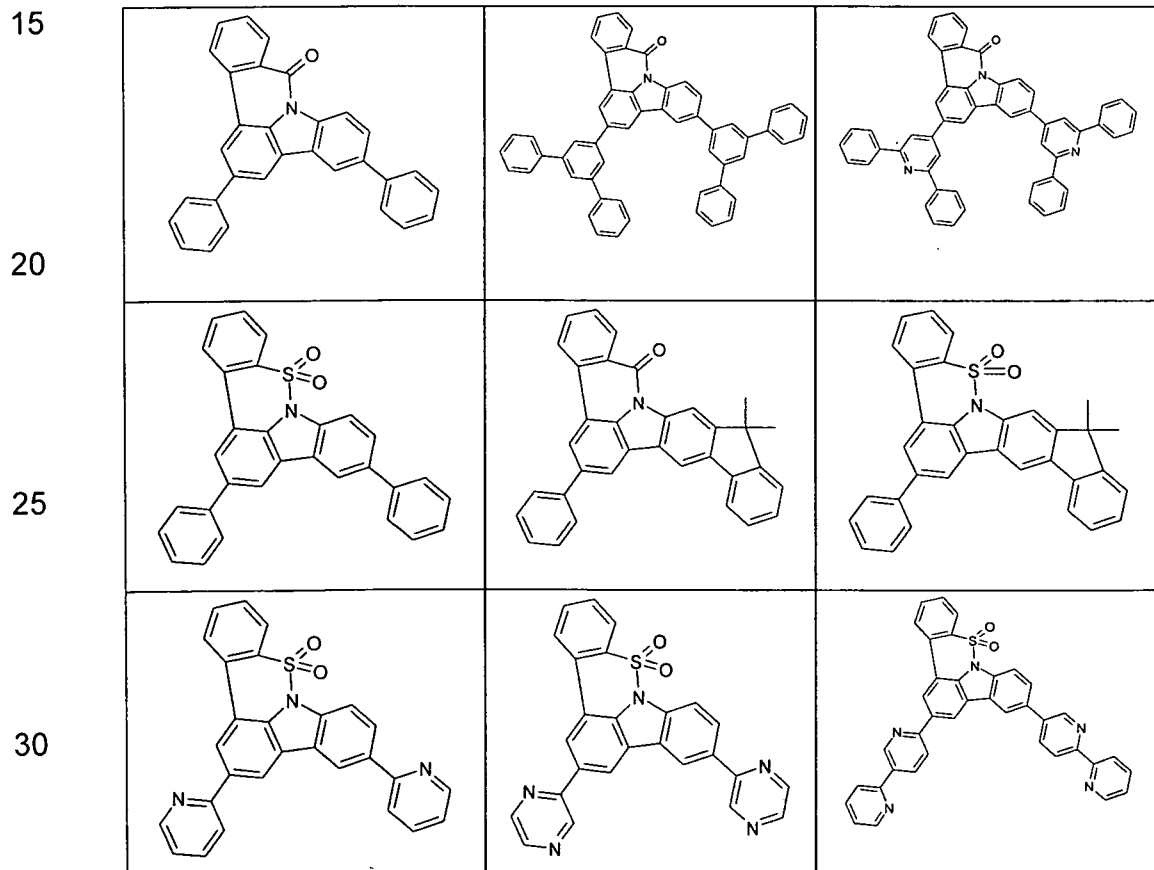
30 Wenn die Verbindungen der Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter verwendet werden, ist es bevorzugt, wenn die Gruppe X für C=O steht und/oder wenn mindestens einer der Reste R für ein substituiertes oder
unsubstituiertes Carbazol, Indenocarbazol oder Indolocarbazol steht,
35

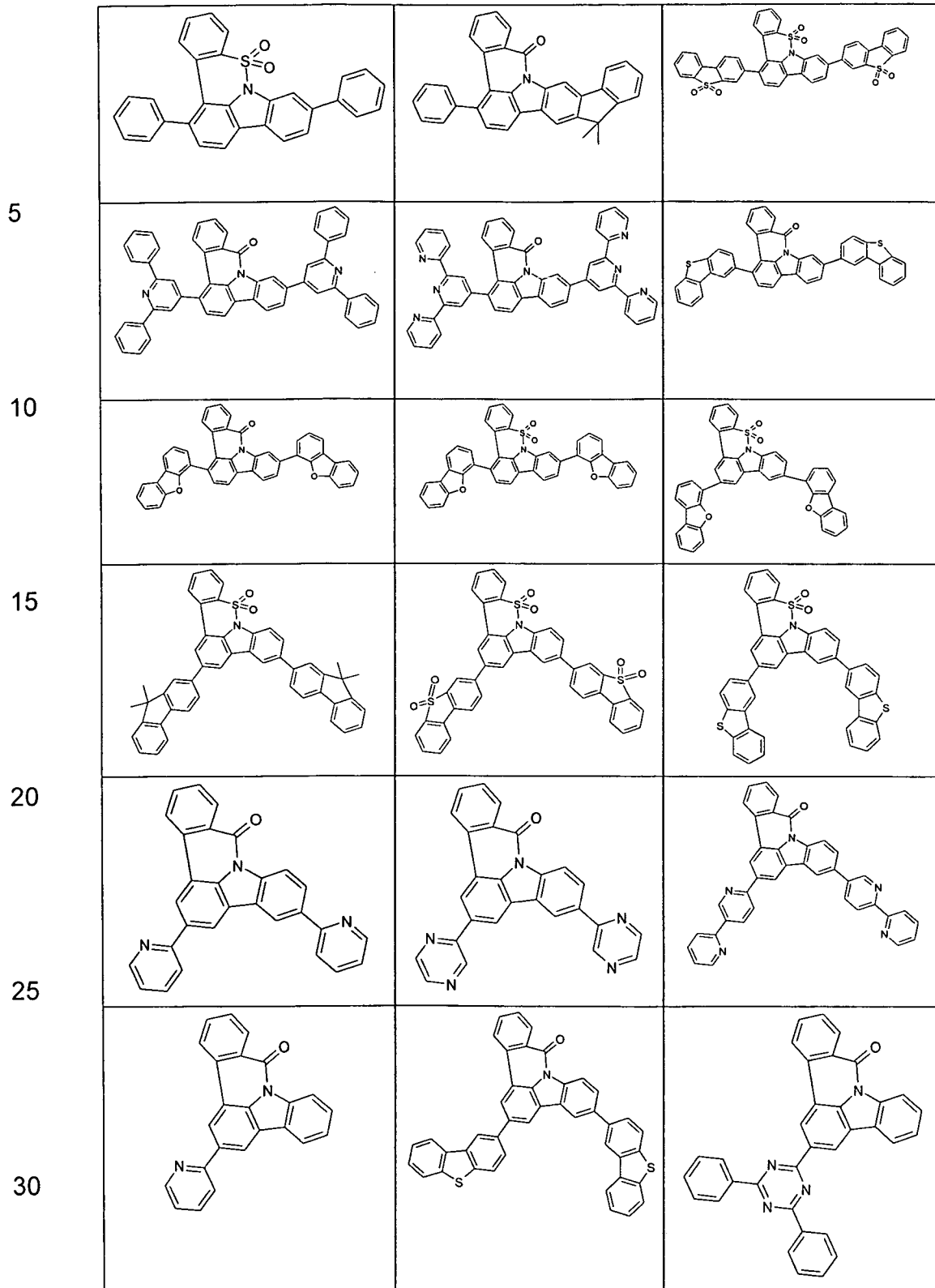
- 23 -

welches jeweils über ein Kohlenstoffatom oder ein Stickstoffatom gebunden sein kann.

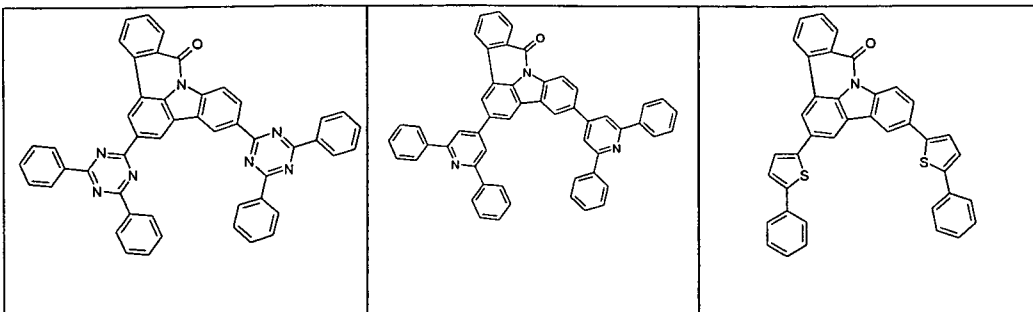
Dabei haben für Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, die Alkylgruppen bevorzugt nicht mehr als fünf C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 C-Atome, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 1 C-Atom. Für Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, eignen sich auch Verbindungen, die mit Alkylgruppen mit bis zu 10 C-Atomen substituiert sind oder die mit Oligoarylgruppen, beispielsweise ortho-, meta-, para- oder verzweigten Terphenylgruppen, substituiert sind.

Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen sind die Verbindungen der folgenden Strukturen.

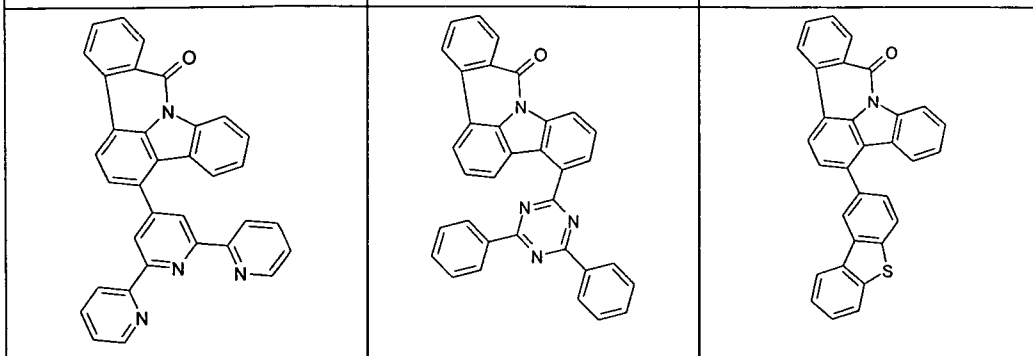




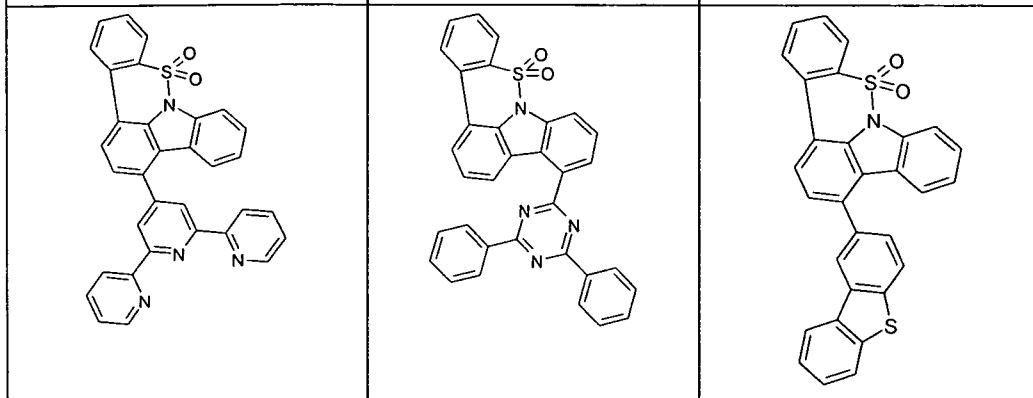
5



10

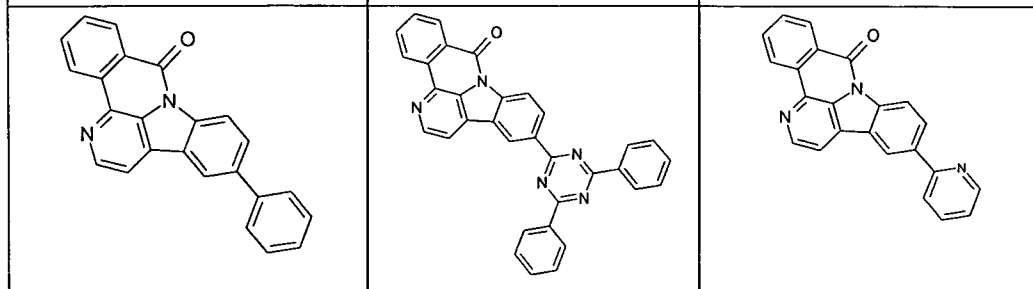


15

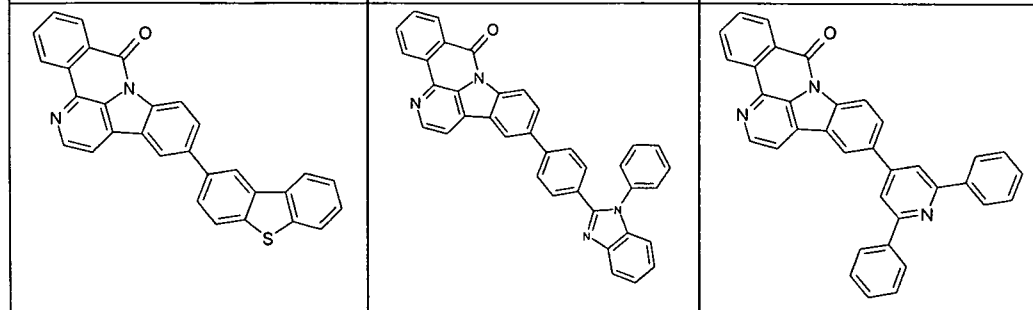


20

25

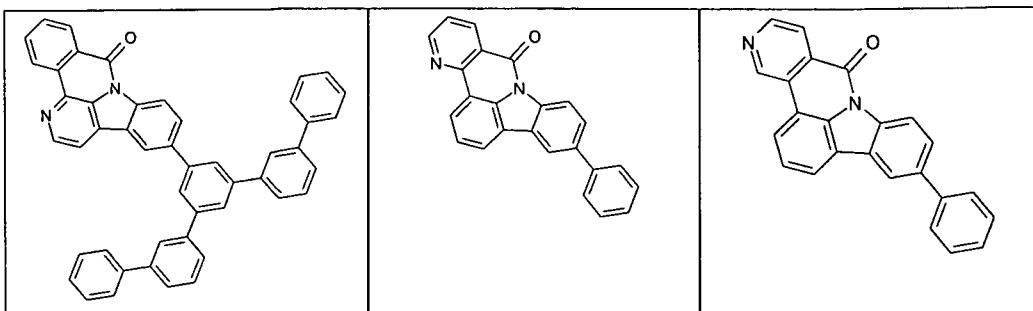


30

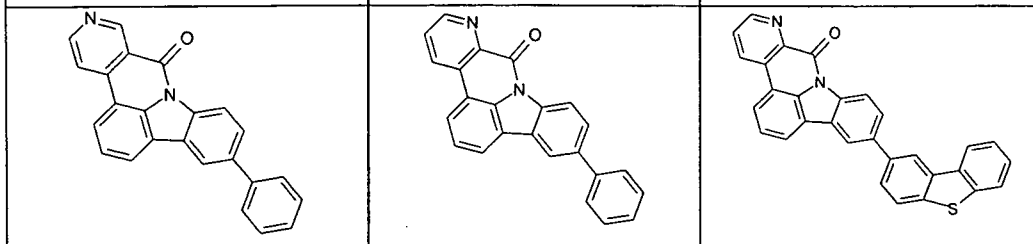


35

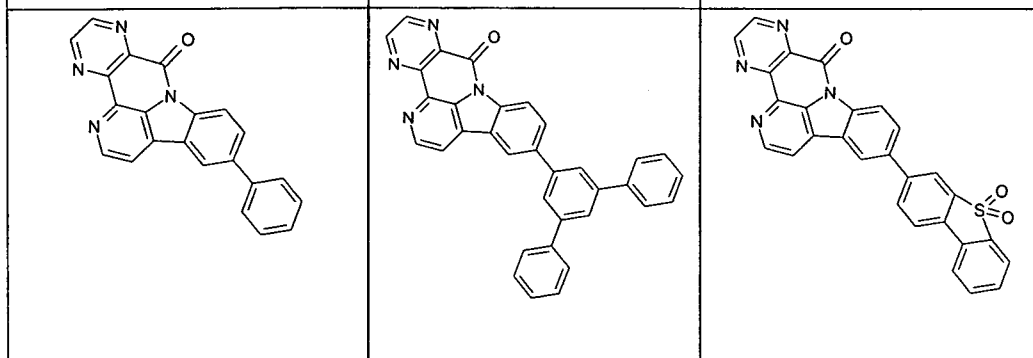
5



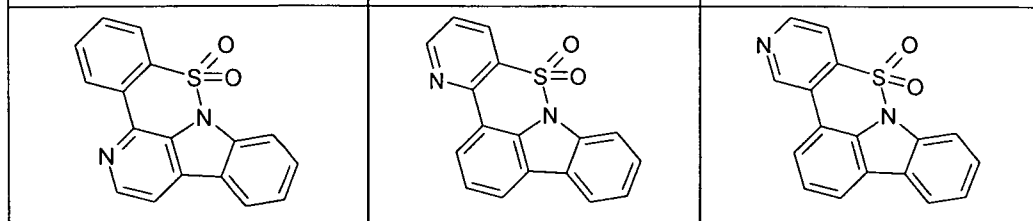
10



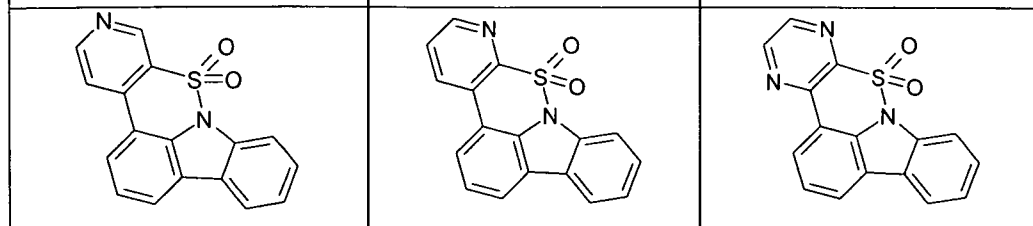
15



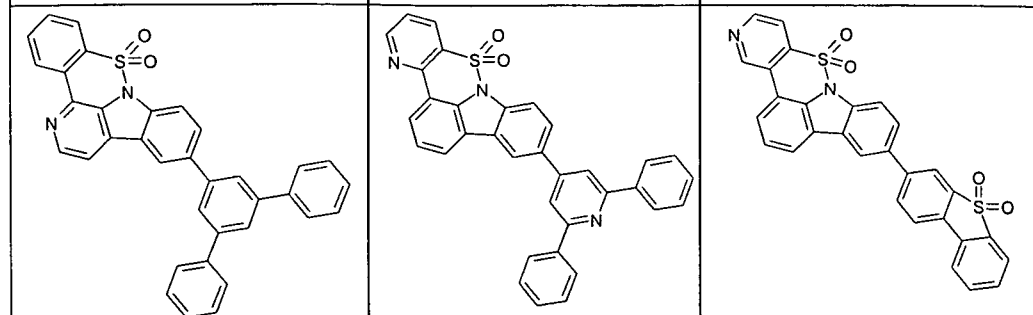
20



25

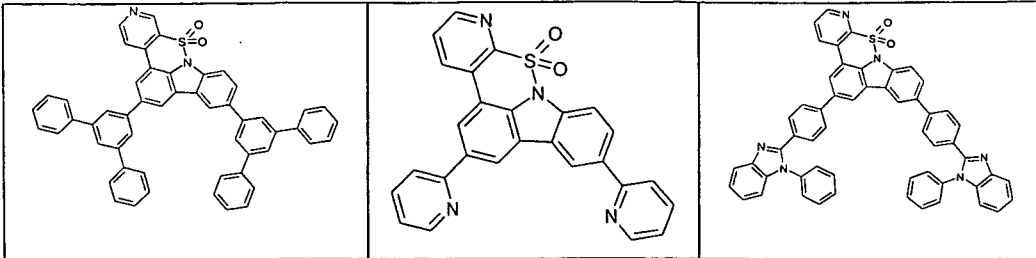


30

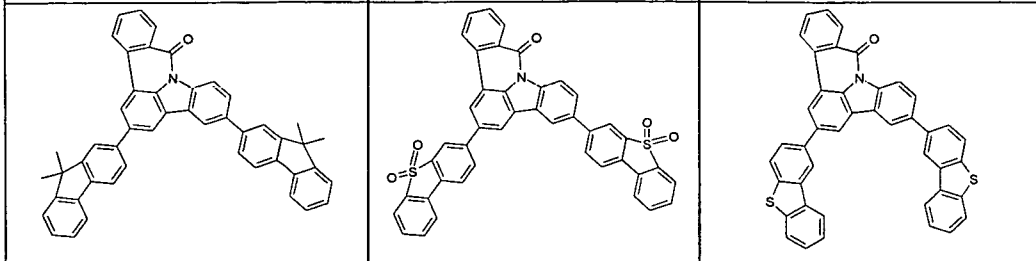


35

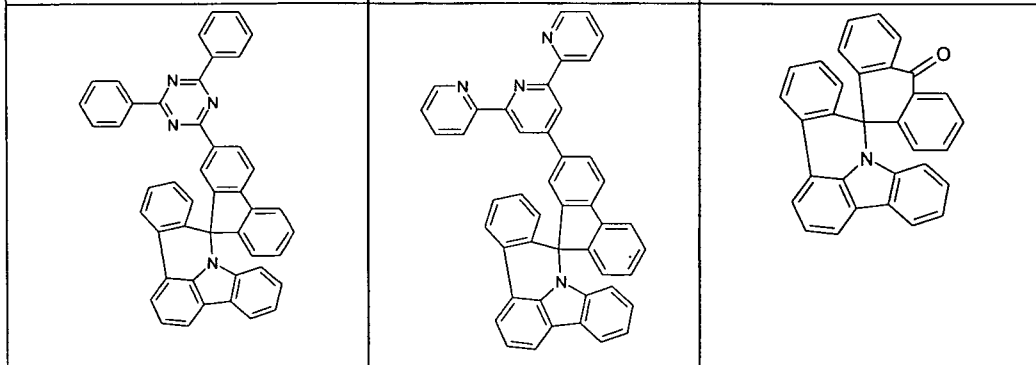
5



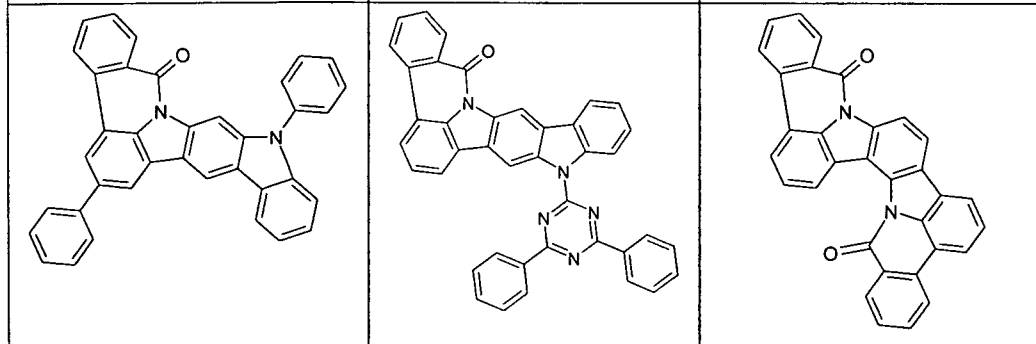
10



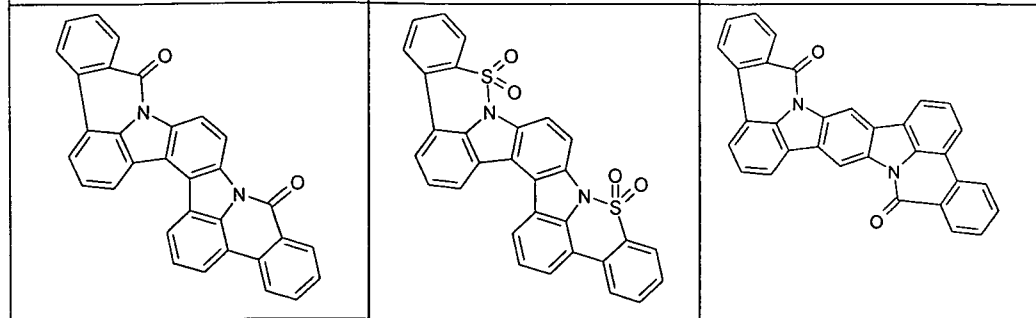
15



20



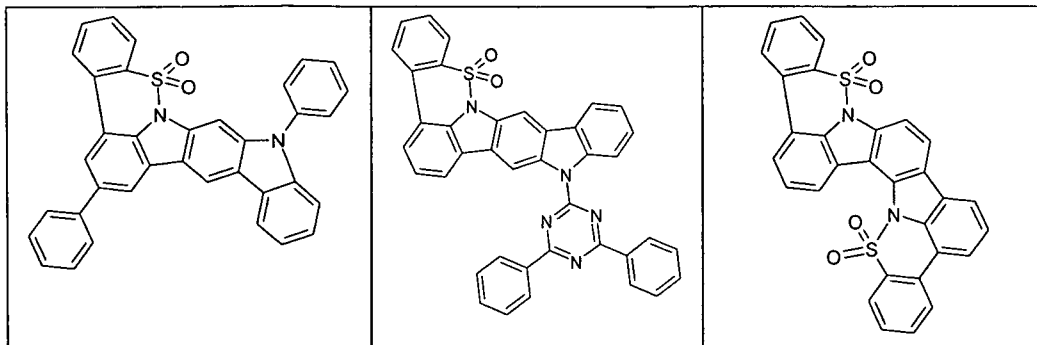
25



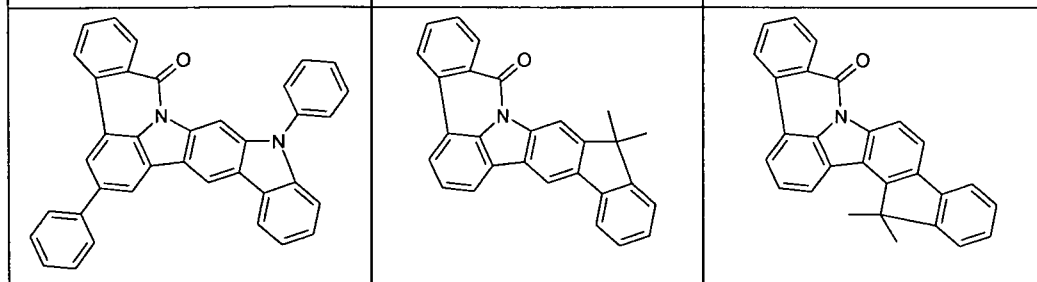
30

35

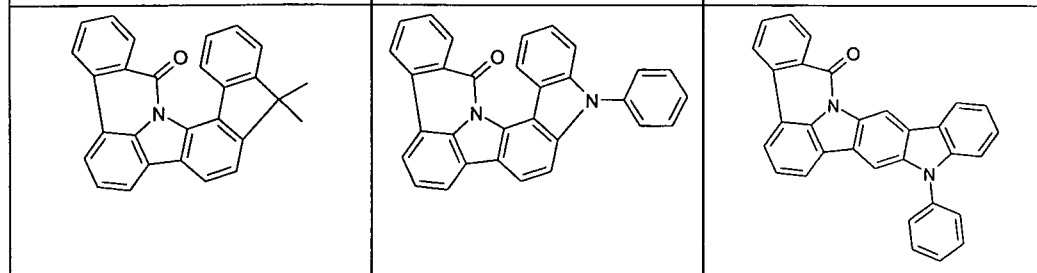
5



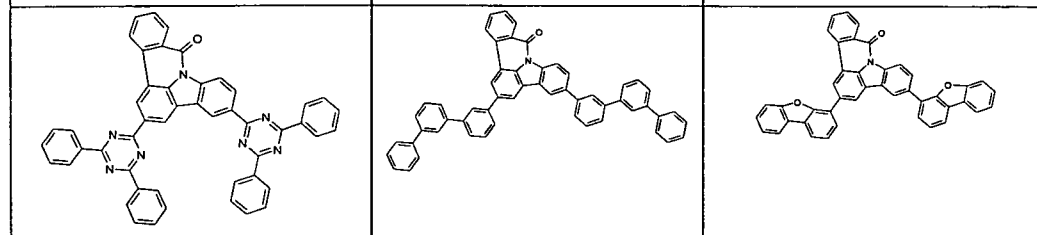
10



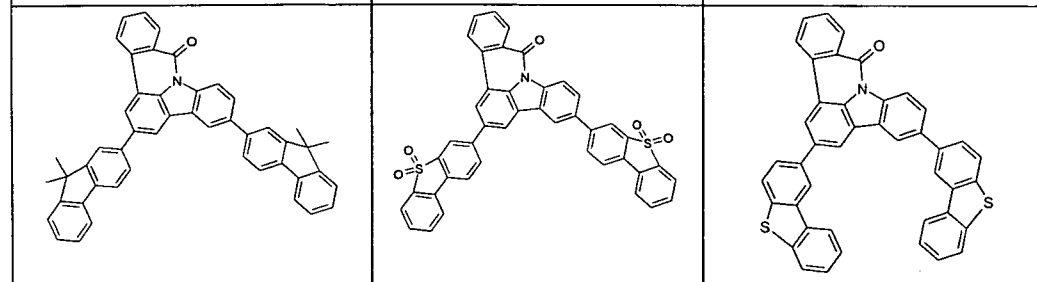
15



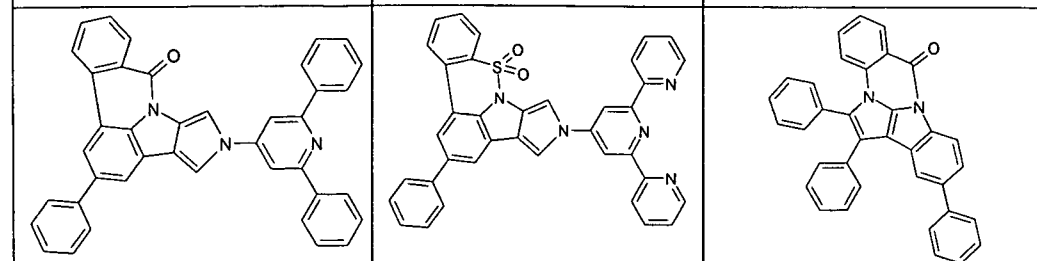
20



25

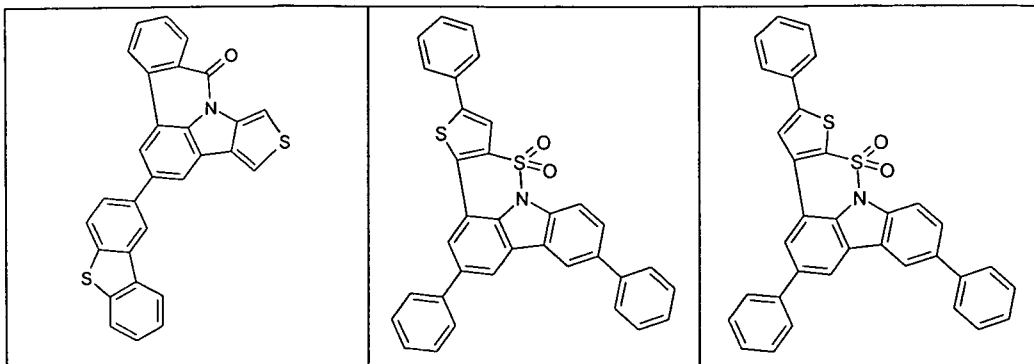


30

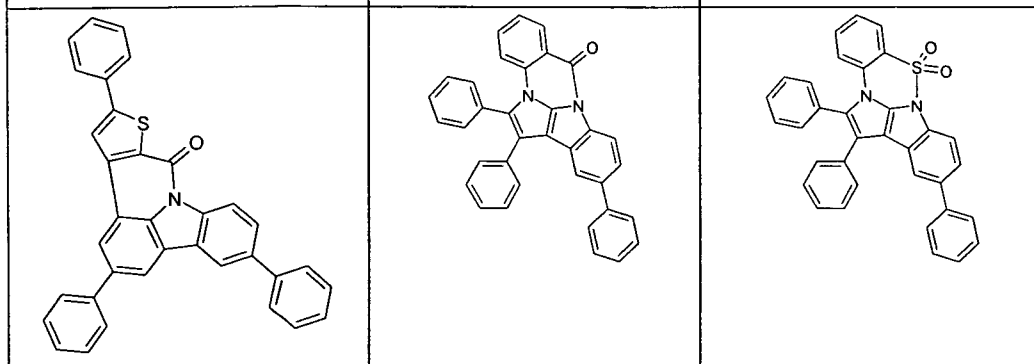


35

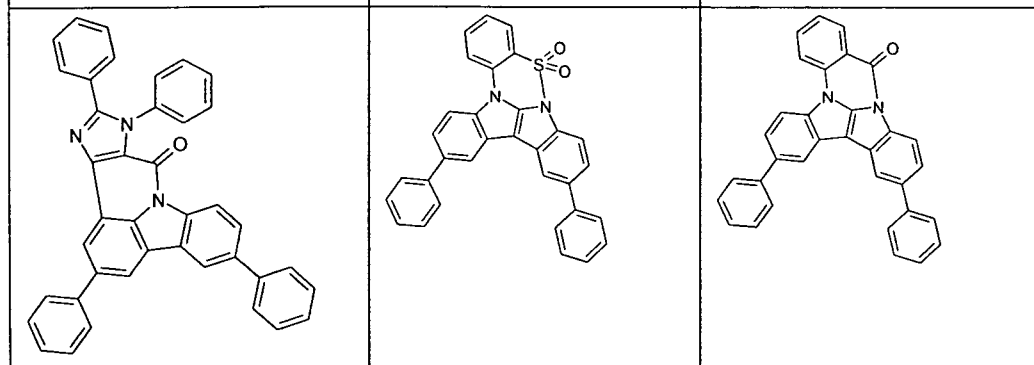
5



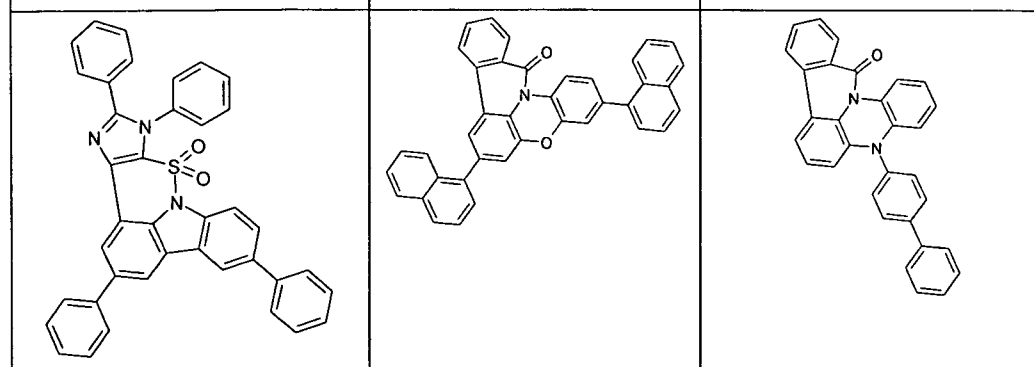
10



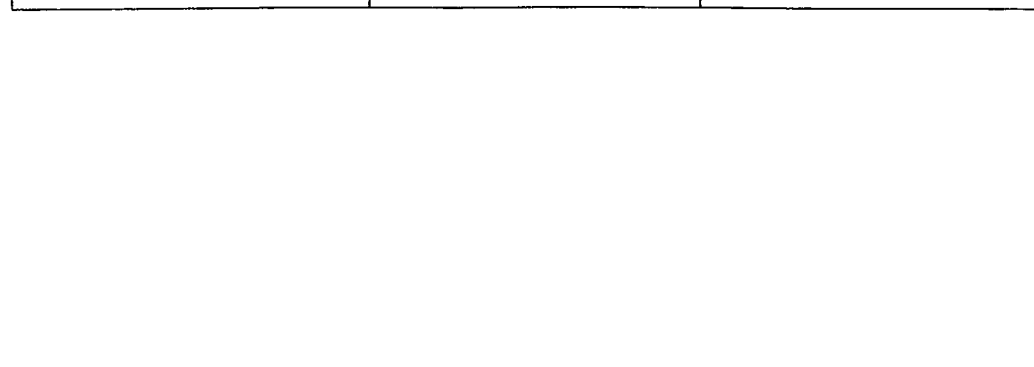
15



20



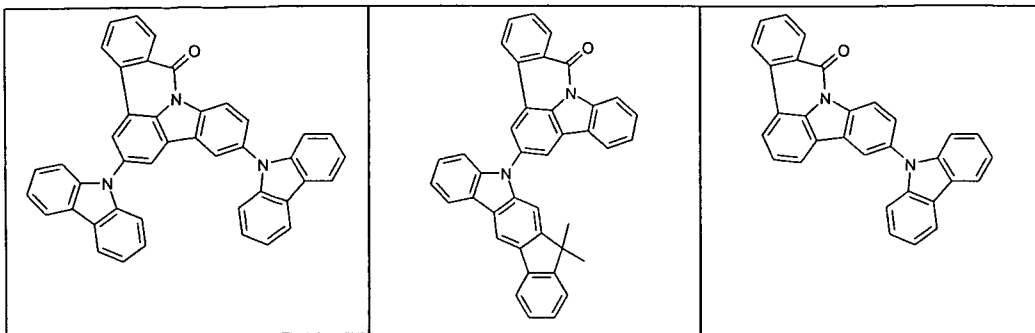
25



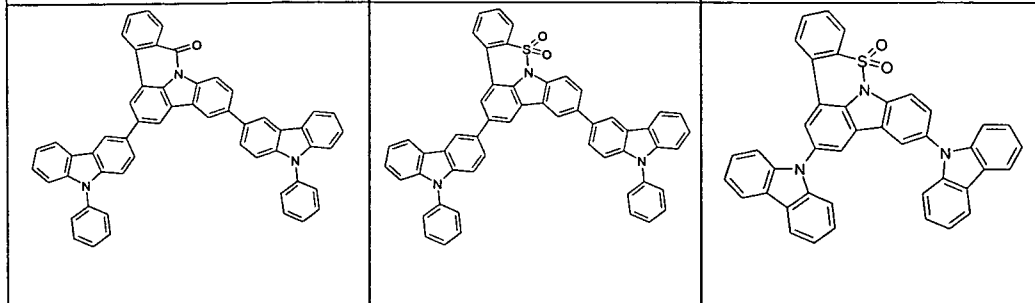
30

35

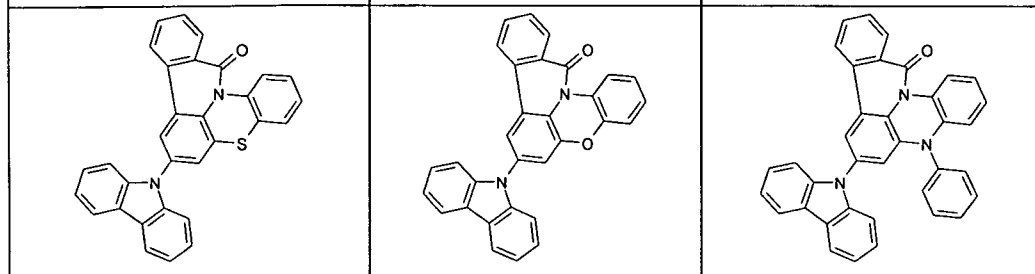
5



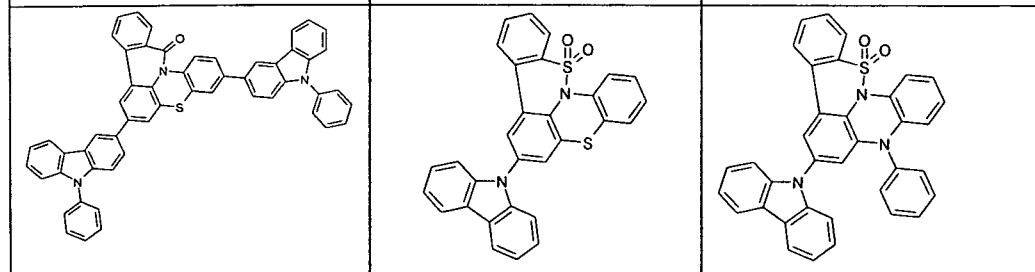
10



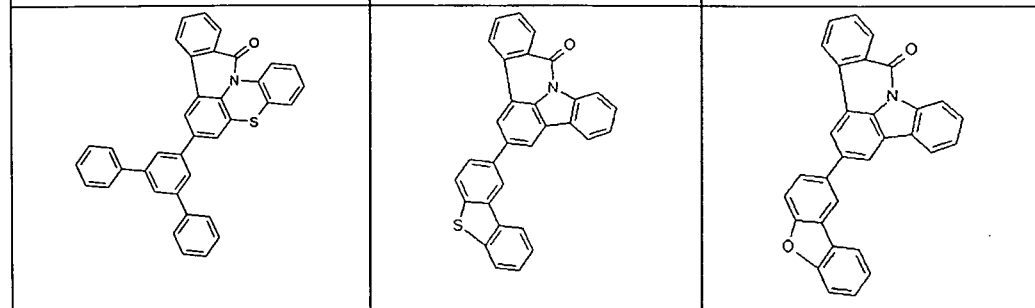
15



20



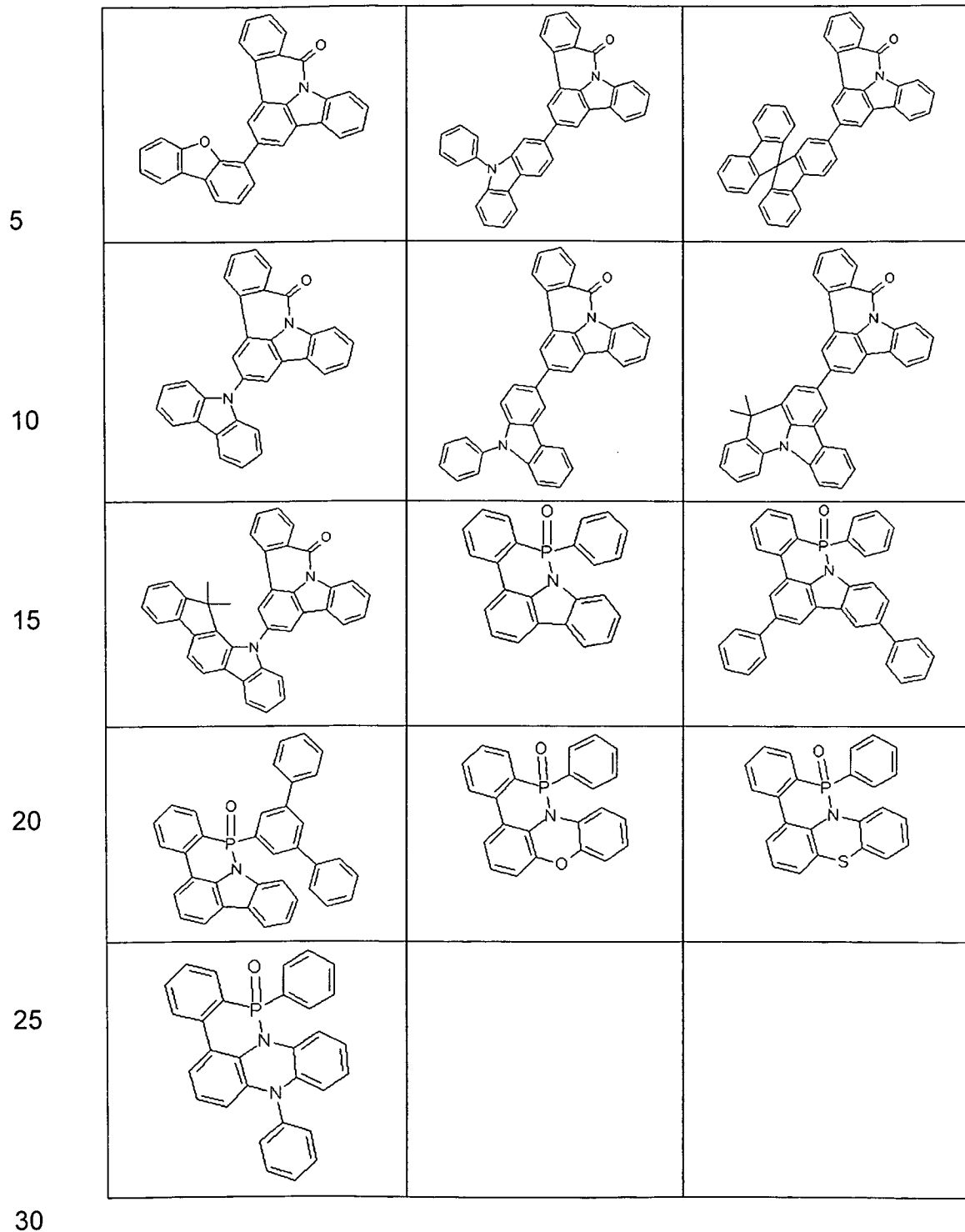
25



30

35

- 31 -



Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten,

Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013).

Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht, je nach genauer Substitution.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen in einer optischen Auskopplungsschicht. Unter einer optischen Auskopplungsschicht wird dabei eine Schicht verstanden, die nicht zwischen der Anode und der Kathode liegt, sondern die außerhalb der eigentlichen Vorrichtung auf eine Elektrode aufgebracht wird, beispielsweise zwischen einer Elektrode und einem Substrat, um die optische Auskopplung zu verbessern.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung, insbesondere für eine phosphoreszierende Verbindung, in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial enthält.

10

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Tripletzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Komplexe mit Übergangsmetallen oder Lanthaniden, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

15

20

Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. der oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. der oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

25

30

35

- 34 -

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. der oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial.

5 Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. der oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder
10 WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO
15 2010/136109 oder WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754, WO 2008/056746, WO
20 2010/015306 oder den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 102009053382.6, DE 102009053644.2 oder DE 102009053645.0, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, verbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen DE
25 102009048791.3 und DE 102009053836.4. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein.

30 Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten, insbesondere ein
35 Metall mit dieser Ordnungszahl. Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium,

- 35 -

Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten.

5 Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373 und
10 US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem
15 Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochinjektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockierschicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht grenzt direkt an die Lochinjektionsschicht oder die Anode an, und/
20 oder die emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder die Elektroneninjectionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 2005/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metallkomplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht
25 als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 2009/030981 beschrieben.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransport- oder Elektroneninjectionsschicht eingesetzt. Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein. Wenn die Verbindung als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, kann es bevorzugt sein, wenn sie dotiert ist, beispielsweise mit Alkalimetallkomplexen, wie z. B. LiQ (Lithiumhydroxychinolinat).
35

In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen in einer Lochblockierschicht eingesetzt. Unter einer Lochblockierschicht wird eine Schicht verstanden, die auf Kathodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt.

5

Es ist weiterhin möglich, die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen sowohl in einer Lochblockierschicht bzw. Elektronentransportschicht als auch als Matrix in einer emittierenden Schicht zu verwenden.

10

In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen in einer Lochtransportschicht bzw. in einer Elektronenblockierschicht bzw. Exzitonenblockierschicht eingesetzt.

15

In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. den oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen einsetzen.

20

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist aber auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

25

30

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägertgasublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien

35

- 37 -

bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301).

5

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck, LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck) oder Nozzle Printing, hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden. Diese Verfahren eignen sich insbesondere auch für Oligomere, Dendrimere und Polymere.

10

15

Weiterhin sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere weitere Schichten aufgedampft werden.

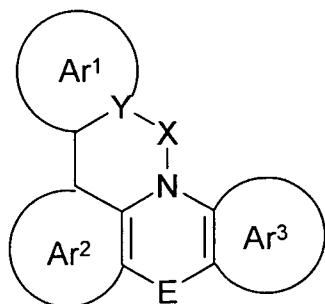
20

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt werden.

25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die oben als bevorzugt aufgeführten Verbindungen der folgenden Formel (1'),

30



35

Formel (1')

- 38 -

wobei die Verbindung mit mindestens einem Rest R substituiert ist, welcher ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem darstellt, und wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- 5 X ist C=O, C(R)₂, NR, O, S, C=S, C=NR, C=C(R)₂, Si(R)₂, BR, PR, P(=O)R, SO oder SO₂;
- 10 Y ist C, wenn Ar¹ eine 6-Ring-Aryl- oder Heteroarylgruppe darstellt, bzw. ist C oder N, wenn Ar¹ eine 5-Ring-Heteroarylgruppe darstellt;
- E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Einfachbindung, C(R)₂, NR, O, S, C=O, C=S, C=NR, C=C(R)₂, Si(R)₂, BR, PR, P(=O)R, SO oder SO₂;
- 15 Ar¹ ist zusammen mit der Gruppe Y und dem explizit dargestellten Kohlenstoffatom ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- 20 Ar² ist zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann; wenn Ar² für ein aromatisches Ringsystem mit mindestens einem Stickstoffatom steht, welches mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Rest R substituiert ist, dann enthält dieser Rest R mehr als 6 aromatische C-Atome;
- 25
- 30 Ar³ ist zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- 35 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar⁴)₂,

- 39 -

$N(R^1)_2$, $C(=O)Ar^4$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(Ar^4)_2$, einer geradkettigen Alkyl-,
 Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer
 verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe
 mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2
 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1
 5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte
 CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$,
 $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^1$, $P(=O)(R^1)$, SO , SO_2 , NR^1 , O , S oder
 $CONR^1$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome
 durch D , F , Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem
 10 aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80,
 bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit
 einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, einer
 Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen
 Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert
 15 sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional
 zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches
 oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder hetero-
 aromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder
 mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus
 der Gruppe bestehend aus H , D , F , Cl , Br , I , CN , NO_2 , $N(Ar^4)_2$,
 $N(R^2)_2$, $C(=O)Ar^4$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(Ar^4)_2$, einer geradkettigen Alkyl-,
 Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer
 verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe
 mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2
 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2
 25 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte
 CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$,
 $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S oder
 $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome
 durch D , F , Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem
 aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60
 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren
 30 Resten R^2 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryl-
 35

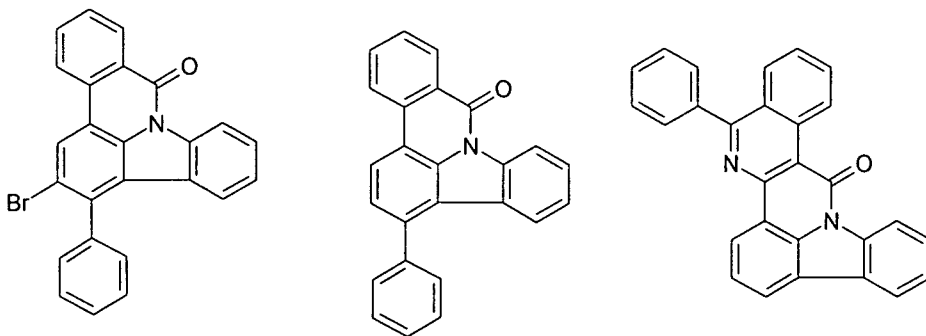
- 40 -

oxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

Ar^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar^4 , welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^2)$, $C(R^2)_2$ oder O, miteinander verbrückt sein;

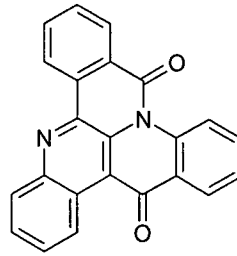
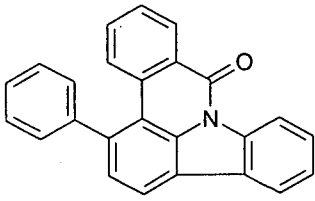
R^2 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:

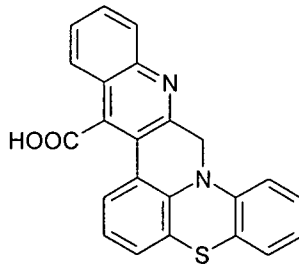
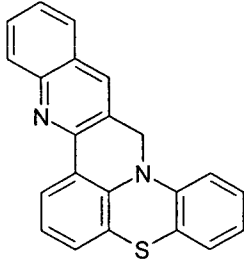


35

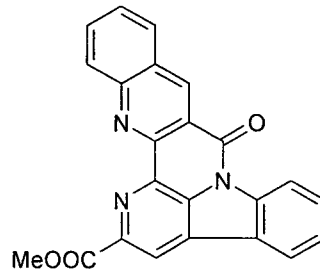
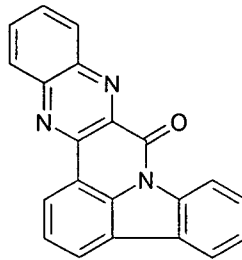
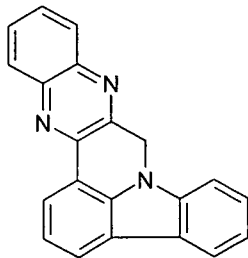
- 41 -



5

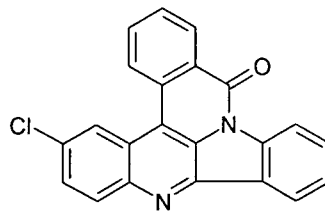
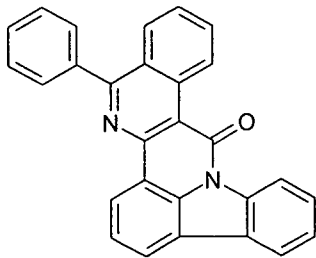


10



15

20



25

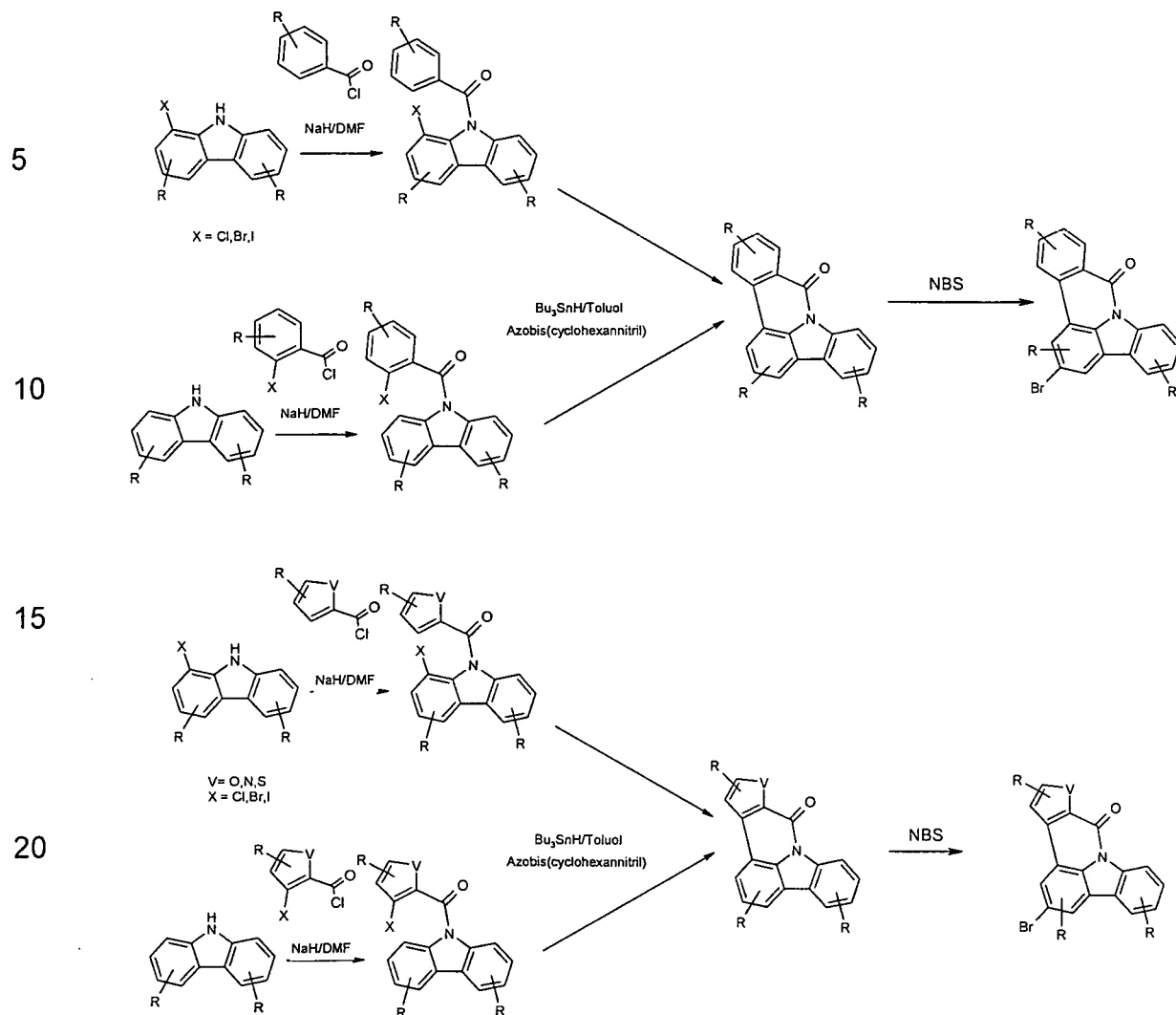
Für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1') gelten dieselben Bevorzugungen, wie oben für die Verbindungen der Formel (1) angegeben.

30

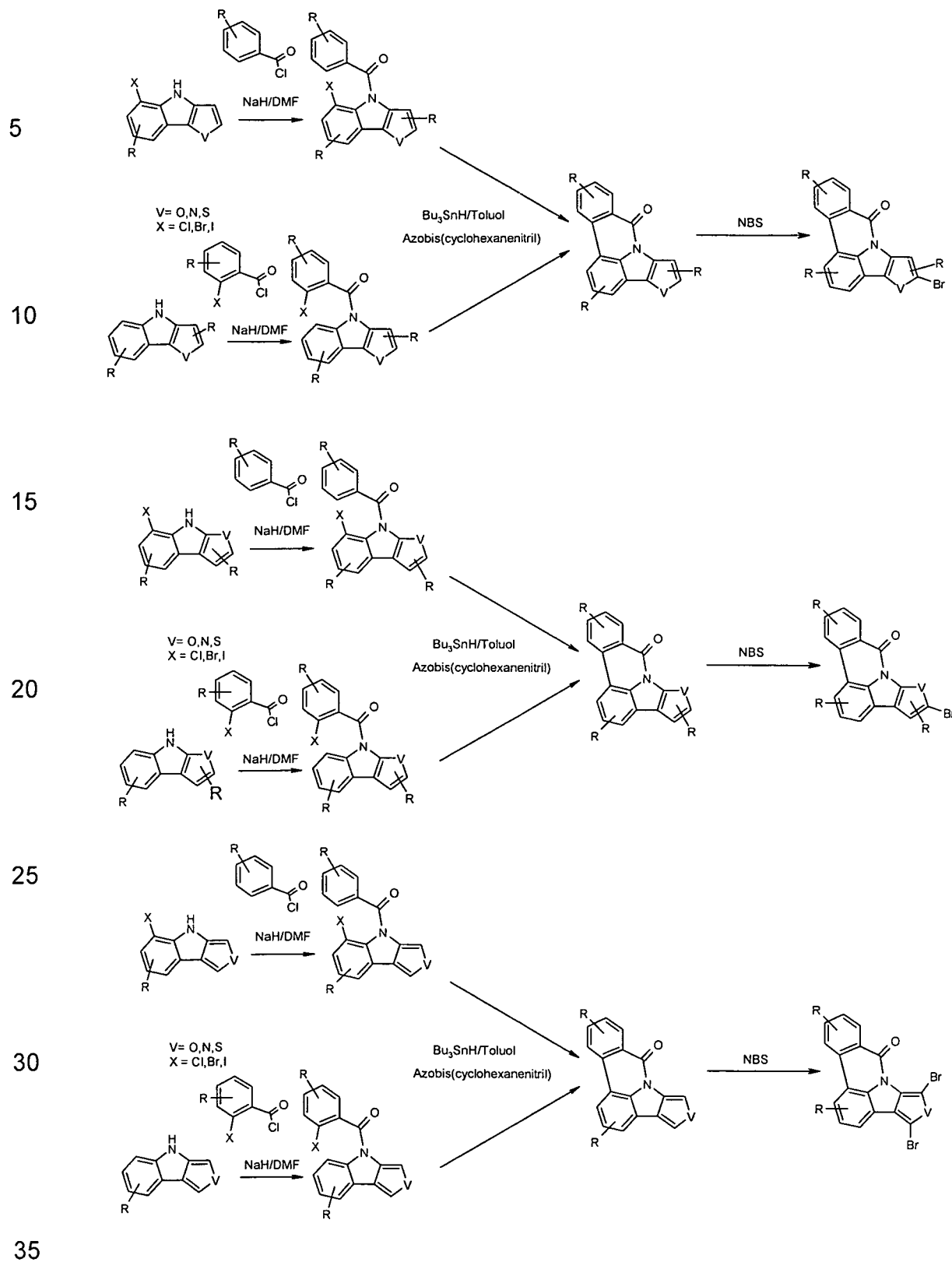
Die Verbindungen der Formel (1) bzw. (1') bzw. die bevorzugten Ausführungsformen können nach dem Fachmann bekannten Syntheseschritten dargestellt werden, wie in Schema 1 bis 3 schematisch dargestellt.

35

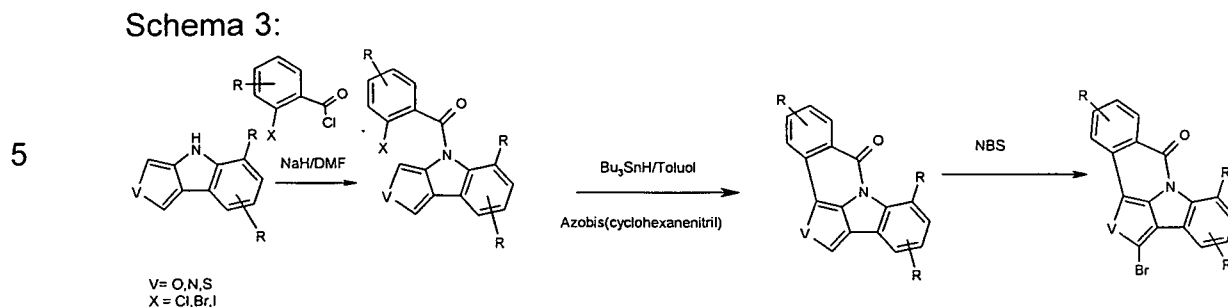
Schema 1:



Schema 2:



- 44 -



10 Die funktionalisierten, insbesondere bromierten Verbindungen stellen den zentralen Baustein für die weitere Funktionalisierung dar, wie in Schema 1 bis 3 dargestellt. So lassen sich diese funktionalisierten Verbindungen leicht durch Suzuki-Kupplung oder Kupplung mit Diarylaminen nach Hartwig-Buchwald mit Carbazol-Derivaten oder Triarylamin-Derivaten zu

15 Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1') umsetzen.

Die bromierten Verbindungen können weiterhin lithiiert und durch Reaktion mit Elektrophilen wie Benzonitril und anschließender saurer Hydrolyse zu

20 Ketonen oder mit Chlordiphenylphosphinen und anschließender Oxidation zu Phosphinoxiden umgesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Formel (1'), umfassend die Reaktionsschritte:

- 25 a) Synthese des Grundgerüsts, welches statt der Gruppe R eine reaktive Abgangsgruppe trägt; und
- b) Einführung der Gruppe R, bevorzugt durch eine Kupplungsreaktion, beispielsweise Suzuki-Kupplung oder Hartwig-Buchwald-Kupplung.

30 Dabei ist die reaktive Abgangsgruppe bevorzugt ausgewählt aus Cl, Br, I, Boronsäure bzw. Boronsäurederivaten, Triflat oder Tosylat oder V steht für NH, d. h. die reaktive Abgangsgruppe ist Wasserstoff, wenn eine Bindung zwischen N und R geknüpft wird.

35

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, oder mit reaktiven, polymerisierbaren Gruppen, wie Olefinen oder Oxetanen, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität bzw. über die polymerisierbare Gruppe. Es ist weiterhin möglich, die Polymere über derartige Gruppen zu vernetzen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Polymere können als vernetzte oder unvernetzte Schicht eingesetzt werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der oben aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen, wobei eine oder mehrere Bindungen der erfindungsgemäßen Verbindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind. Je nach Verknüpfung der erfindungsgemäßen Verbindung bildet diese daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder ist in der Hauptkette verknüpft. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. Für die Wiederholeinheiten der erfindungsgemäßen Verbindungen in Oligomeren, Dendrimern und Polymeren gelten dieselben Bevorzungen, wie oben beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Bevorzugt sind Homopolymere oder Copolymere, wobei die Einheiten gemäß Formel (1') bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen zu 0.01 bis 99.9 mol%, bevorzugt 5 bis 90 mol%, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol% vorhanden sind. Geeignete und bevorzugte Comonomere, welche das Polymergrundgerüst bilden, sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 2006/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B.

gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO
2005/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO
2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß
WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder
WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere,
5 Oligomere und Dendrimere können noch weitere Einheiten enthalten,
beispielsweise Lochtransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf
Triarylaminen, und/oder Elektronentransporteinheiten. Außerdem können
die Polymere entweder einpolymerisiert oder als Blend eingemischt
Triplett-Emitter enthalten. Gerade die Kombination von Einheiten gemäß
10 Formel (1') bzw. der oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen
mit Triplett-Emittern führt zu besonders guten Ergebnissen.

Weiterhin können die Verbindungen gemäß Formel (1') bzw. die oben
ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen auch weiter funktionalisiert
15 werden und so zu erweiterten Strukturen umgesetzt werden. Hier ist als
Beispiel die Umsetzung mit Arylboronsäuren gemäß Suzuki oder mit
primären oder sekundären Aminen gemäß Hartwig-Buchwald zu nennen.
So können die Verbindungen gemäß Formel (1') bzw. die oben ausge-
führten bevorzugten Ausführungsformen auch direkt an phosphores-
20 zierende Metallkomplexe oder auch an andere Metallkomplexe gebunden
werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die
Verwendung der oben ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen
25 gemäß Formel (1') in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in
einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die erfindungsgemäßen
organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch
30 folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Verbindungen gemäß
Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungs-
formen, eingesetzt als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phos-
35 phoreszierende Emitter, führen zu sehr hohen Effizienzen sowie zu

- 47 -

langen Lebensdauern. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial für einen rot oder grün phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.

- 5
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine hohe thermische Stabilität auf.
- 10
3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatzspannungen.
- 15
4. Auch bei Verwendung als Elektronentransportmaterial führen die erfindungsgemäßen Verbindungen zu sehr guten Eigenschaften in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die Betriebsspannung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

20

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen die Erfindung im gesamten offenbarten Bereich ausführen und ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen und diese in elektronischen Vorrichtungen verwenden bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

25

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR (Palladium(II)acetat, Tri-*o*-tolylphosphin, Anorganika, Lösemittel) bezogen werden. Die Synthese von 3-Phenyl-4-(phenylsulfonyl)-4H-Furo[3,4-*b*]indol kann gemäß der Literatur (Journal of Organic Chemistry 2002, 67(3), 1001-1003) erfolgen. Ebenso sind die Synthesen von 11,12-Dihydro-11-phenyl-indolo[2,3-*a*]carbazol (WO 2009/136595) sowie 2,12-Dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-

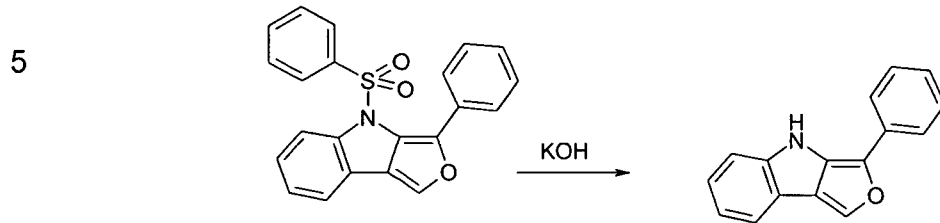
30

35

- 48 -

indeno[2,1-b]fluoren (nicht offen gelegte Anmeldung DE 102009023155.2) aus der Literatur bekannt.

Beispiel 1a: 3-Phenyl-4H-furo[3,4-b]indol



10 45 g (123 mmol) 3-Phenyl-4-(phenylsulfonyl)-4H-furo[3,4-b]indol und 48 g (856 mmol) Kaliumhydroxid in 65 ml DMSO und 21 ml Wasser werden 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird auf Raumtemperatur gekühlt, mit 1M HCl-Lösung neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Heptan/Essigsäureethylester 10:1). Ausbeute: 22,4 g (96 mmol), 80 %.

15

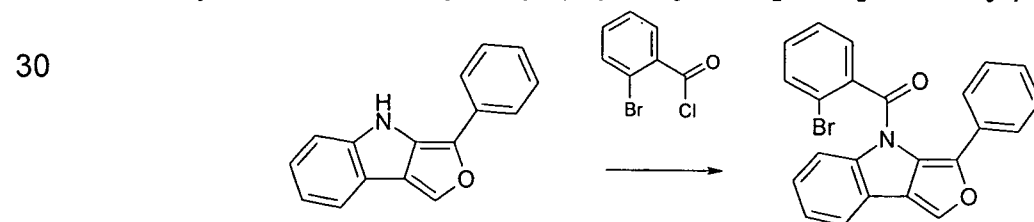
Analog wird die folgende Verbindung erhalten:

20

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
1b	<p>Journal of Organic Chemistry (1992), 57(22), 5878-91.</p>		81 %

25

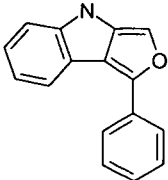
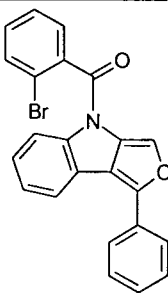
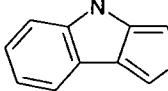
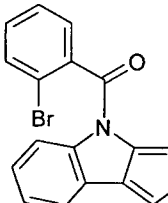
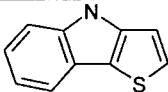
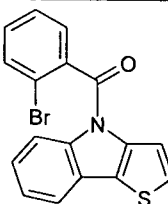
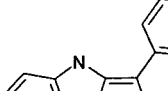
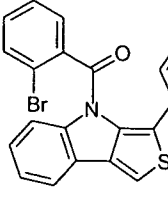
Beispiel 2a: 2-Brom-phenyl-(3-phenyl-furo[3,4-b]indol-4-yl)methanon



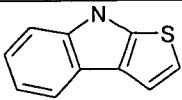
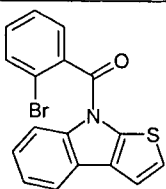
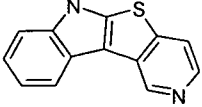
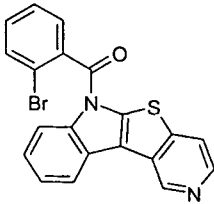
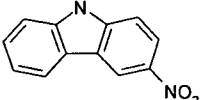
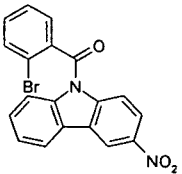
35 2.1 g (52.5 mmol) NaH (60 %ig in Mineralöl) werden in 500 mL THF unter Schutzgasatmosphäre gelöst. 11.5 g (50mmol) 3-Phenyl-4H-furo[3,4-

5
 10
 b) Indol und 11.5 g (52.5 mmol) 15-Krone-5, gelöst in 200 ml THF, werden zugegeben. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 12 g (55 mmol) 2-Brombenzoylchlorid in 250 ml THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeignet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol / n-Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 12 g (60 %).

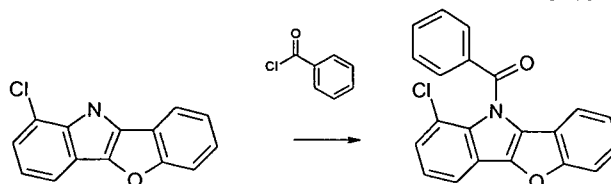
10 Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
15 2b			57 %
20 2c	 Journal of Organic Chemistry (1998), 63(22), 7680-7686.		58 %
25 2d	 Organic Letters (2004), 6(4), 533-535.		61 %
30 2e	 Journal of Heterocyclic Chemistry (1982), 19(2), 227-31.		49%

- 50 -

2f	 Bioorganic & Medicinal Chemistry, 14(3), 714-723; 2006		64%
5 2g	 Bulletin de la Societe Chimique de France, (1), 193-8; 1987		43%
10 2h	 		46%

Beispiel 2i : (1-Chlor-benzo[4,5]furo[3,2-b]indol-10-yl)phenylmethanon

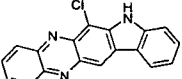
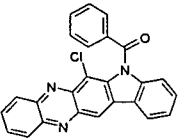


20 2.1 g (52.5 mmol) NaH (60%ig in Mineralöl) werden in 500 mL THF unter Schutzgasatmosphäre gelöst. 12.6 g (50mmol) 3-Phenyl-4H-furo[3,4-b]indol und 11.5 g (52.5 mmol) 15-Krone-5 gelöst in 200 ml THF werden zugegeben . Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 7.7 g (55 mmol) Benzoylchlorid in 250 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dann 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das

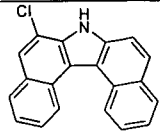
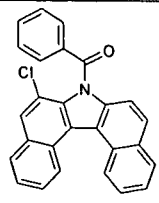
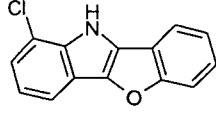
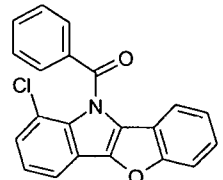
25 Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol / n-Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 12.5 g (69 %).

30

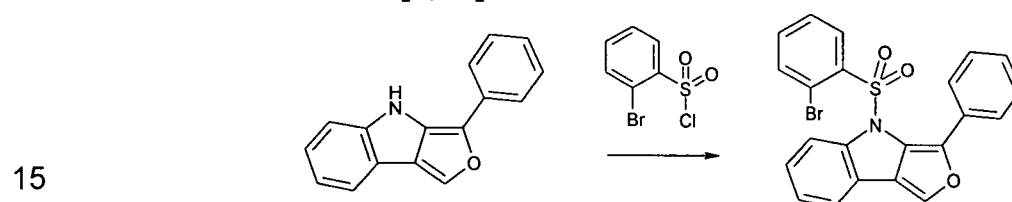
Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
35 2j	 DE 1197462		78 %

- 51 -

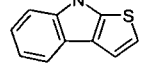
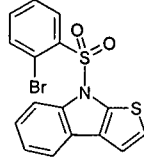
2k	 Journal of Organic Chemistry (1988), 53(4), 794-9.		90%
2l	 WO 2006096030		87%

10 **Beispiel 2m: 4-(2-Bromo-benzenesulfonyl)-3-phenyl-4H-furo[3,4b]indol**

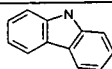
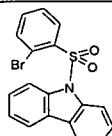


20 2.1 g (52.5 mmol) NaH (60 %ig in Mineralöl) werden in 500 mL THF unter Schutzgasatmosphäre gelöst. 11.5 g (50 mmol) 3-Phenyl-4H-furo[3,4-b]indol und 11.5 g (52.5 mmol) 15-Krone-5 gelöst in 200 ml THF werden zugegeben. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 12.7 g (55 mmol) 2-Brom-benzolsulfonsäurechlorid in 250 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol / n-Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 16 g (75 %).

30 Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

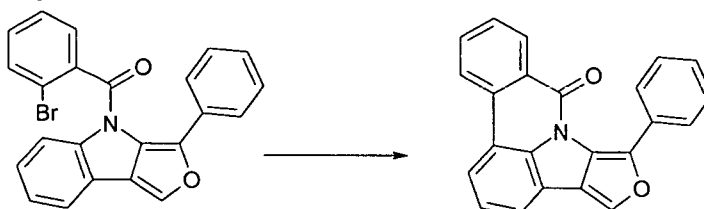
Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
2n			80 %

35

2o			86 %
----	---	---	------

Beispiel 3a: Cyclisierung

5



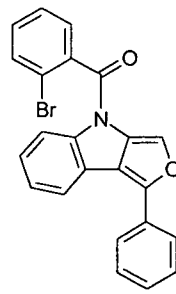
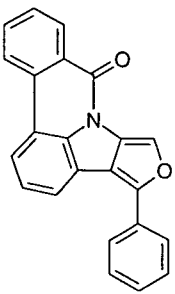
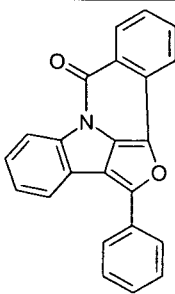
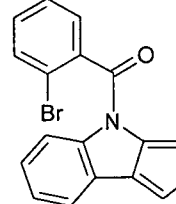
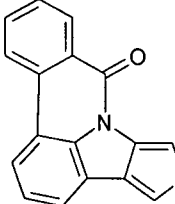
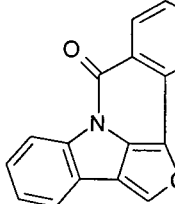
10

Unter Schutzgasatmosphäre werden 43 ml Tributylzinnhydrid (16 mmol) und 30 g (12.5 mmol) 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril) in 600 ml Toluol über einen Zeitraum von 4 h zu einer siedenden Lösung aus 5.2 g (12.5 mmol) 2-Brom-phenyl-(3-phenyl-furo[3,4-b]indol-4-yl)methanon in 600 ml Toluol getropft. Anschließend wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 3.1 g (76 %).

15

20

Analog werden folgende Verbindungen erhalten. Die Isomere können durch Umkristallisieren aus Toluol/Isopropanol getrennt werden.

Bsp.	Edukt 1	Produkt 1	Ausbeute	Bsp.	Produkt 2	Ausbeute
25	3b 		43 %	3c		23%
30	3d 		42 %	3e		21%
35						

5

10

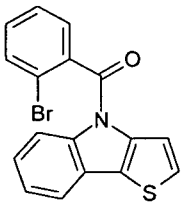
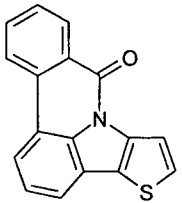
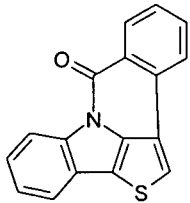
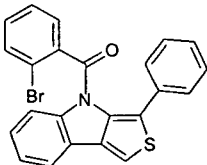
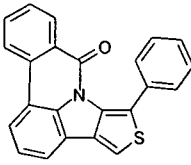
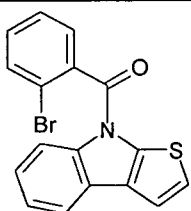
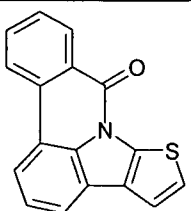
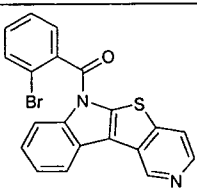
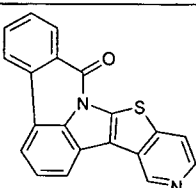
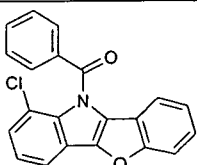
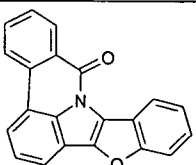
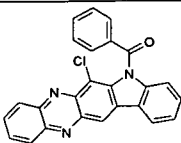
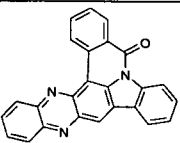
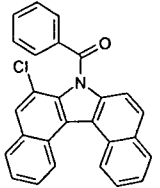
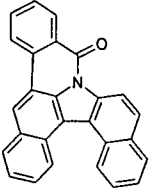
15

20

25

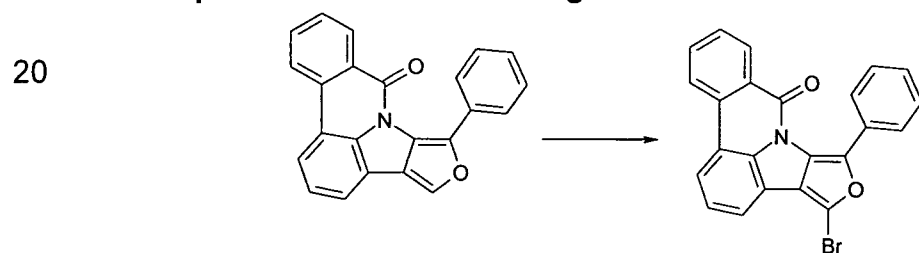
30

35

3f			37 %	3g		24%
3h			69%			
3i			69%			
3j			73%			
3k			73%			
3l			73%			
3m			73%			

- 54 -

5	3n			50%			
	3o			52%			
10	3p			35%			
15	3q			53%			
		349144-33-8					

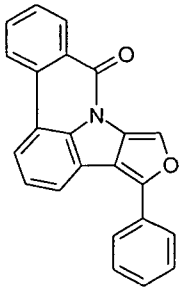
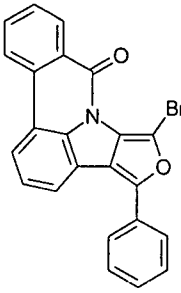
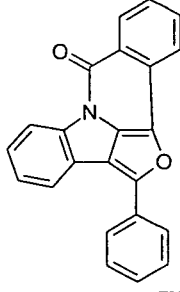
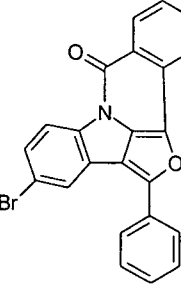
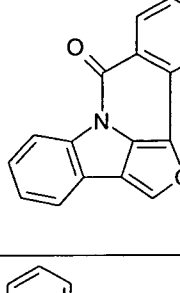
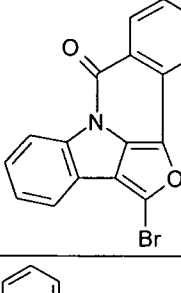
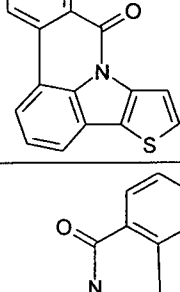
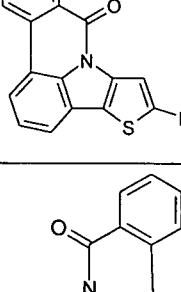
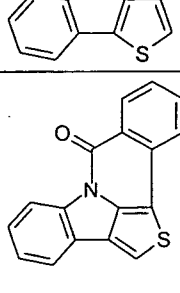
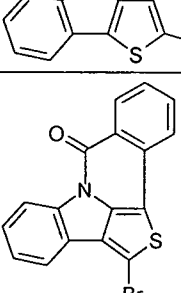


Beispiel 4a: Monobromierung

7.4 g (22.2 mmol) 3a werden in 150 mL CH₂Cl₂ vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei -15 °C eine Lösung aus 4 g (22.5 mmol) NBS in 100 ml Acetonitril zu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h weiter bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 7.3 g (17.7 mmol), 80 % d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 97 %.

30

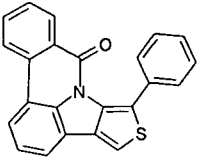
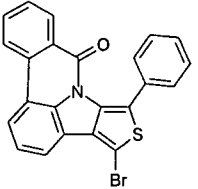
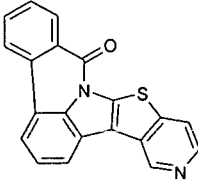
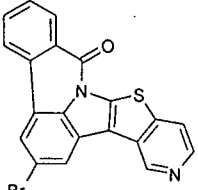
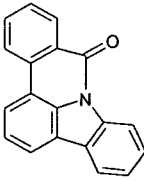
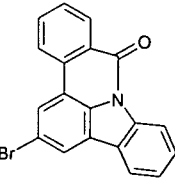
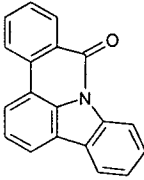
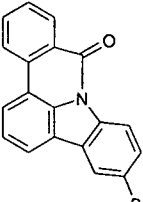
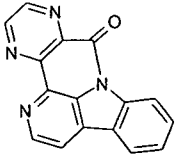
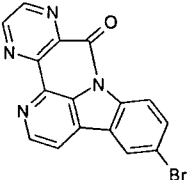
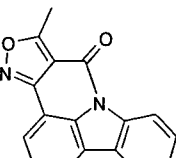
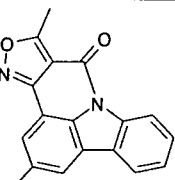
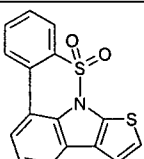
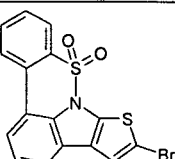
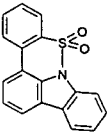
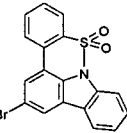
35 Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

- 55 -

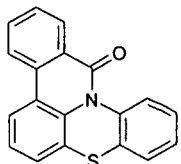
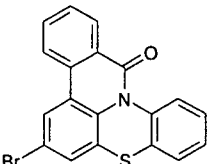
Bsp.	Edukt 1	Produkt 1	Ausbeute
5 4b			65 %
10 4c			83%
15 4d			72 %
20 4e			64 %
25 4f			87 %
30 4g			66%

35

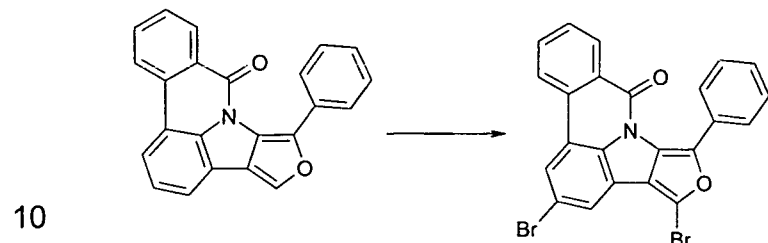
- 56 -

	4h			43%
5	4i			92%
10	4j	 Tetrahedron (1989), 45(12), 3775-86.		48%
15	4k			32%
20	4l	 Journal of Natural Products (2005), 68(11), 1581-1587		64%
25	4m	 International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, 9th, Nov. 1-30, 2005		67%
30	4n			60%
35	4o			79%

- 57 -

4p			49%
----	---	---	-----

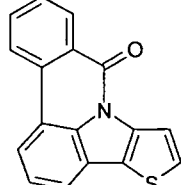
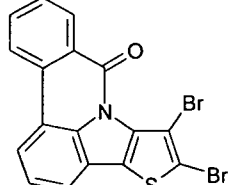
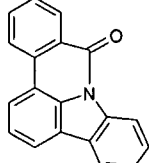
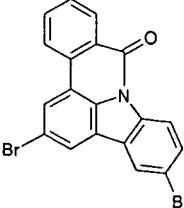
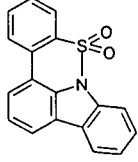
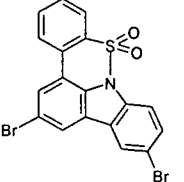
5 **Beispiel 4q: Zweifache Bromierung**



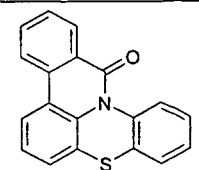
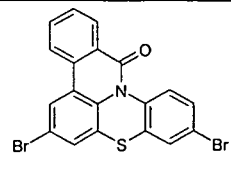
15 7.4 g (22.2 mmol) 3a werden in 150 mL CH₂Cl₂ vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei 60 °C eine Lösung aus 8 g (45.1 mmol) NBS in 100 ml Acetonitril zu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h weiter bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 10.3 g (17.7 mmol), 95 % d. Th., Reinheit nach

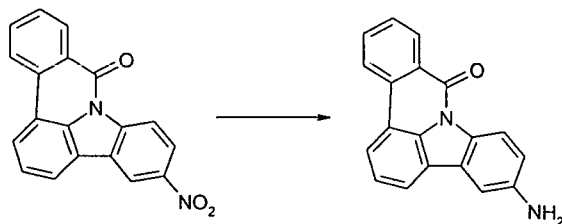
20 ¹H-NMR ca. 97 %.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Produkt 1	Ausbeute
25 4r			79 %
30 4s			85%
35 4t			77 %

- 58 -

4u			84%
----	---	---	-----

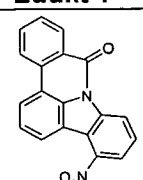
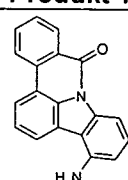
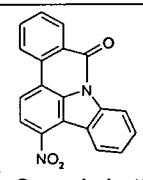
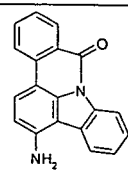
5 **Beispiel 5a: Reduktion**

10

68.8 g (219 mmol) 3m werden in 820 mL EtOH gelöst, bei Raumtemperatur mit 143 g (755 mmol) SnCl₂ versetzt, 6 h unter Rückfluss erhitzt, innerhalb 1 h auf Raumtemperatur kommen gelassen, mit 20 %iger NaOH versetzt. Nach der Phasentrennung wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt. Die Ausbeute beträgt 43 g (151 mmol), entsprechend 70 %.

15

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Produkt 1	Ausbeute
20 5b	 Organic Letters, 6(17), 2993-2996; 2004		81%
25 5c	 Organic Letters, 6(17), 2993-2996; 2004		77%

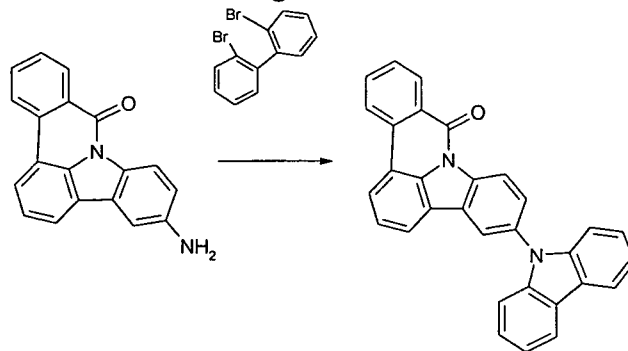
30

35

- 59 -

Beispiel 6a: Carbazolbildung

5



10

6.5 g (23 mmol) 5-Amino-7b-aza-benzo[e]acephenanthrylen-8-on, 7.1 g (23 mmol) 2,2'-Dibromdiphenyl, 16 g (72 mmol) NaOtBu, 1.4 g (1.58

mmol) Pd₂dba₃ und 6.3 ml (6.3 mmol) t-Bu₃P werden in 150 ml Toluol unter Schutzgasatmosphäre 36 h bei 110 °C erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser und Ethanol

15

gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert,

aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

Die Ausbeute beträgt nach Sublimation 7 g (16 mmol, 71 %) mit einer Reinheit von 99.9 %.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

20

Bsp.	Edukt 1	Produkt 1	Ausbeute
6b			62 %
6c			65%

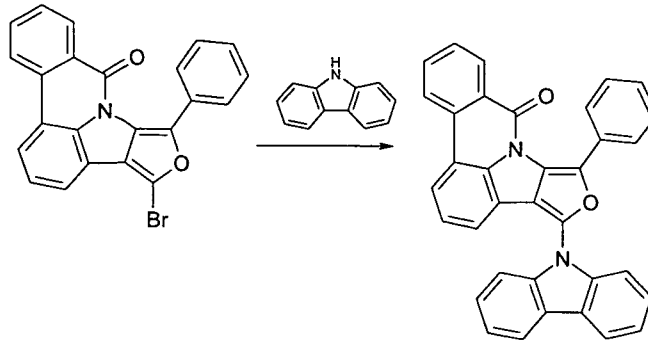
30

35

- 60 -

Beispiel 7a: Hartwig-Buchwald-Reaktion

5



10

13.9 g (33.7 mmol) 4a, 4.2 g (37.6 mmol) Carbazol und 23.34 g Rb_2CO_3 werden in 200 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.76 g (3.4 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 10.1 ml einer 1M Tri-tert-butylphosphin-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %. Ausbeute: 12.6 g (25 mmol), 75 % der Theorie.

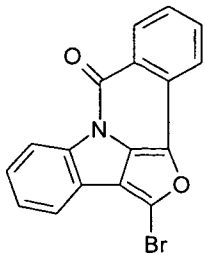
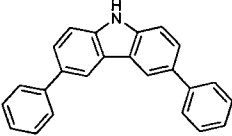
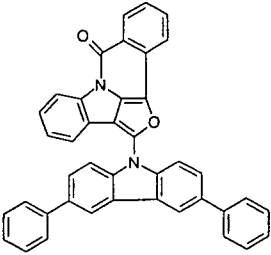
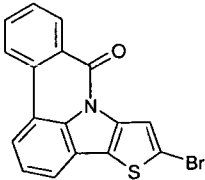
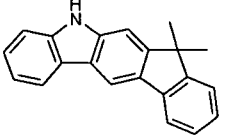
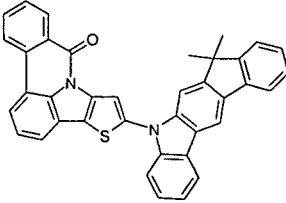
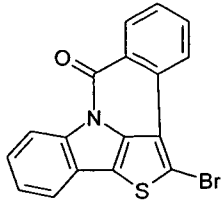
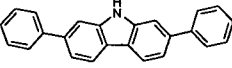
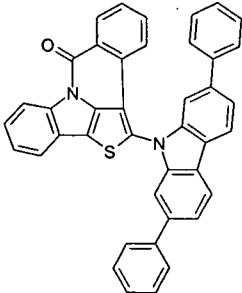
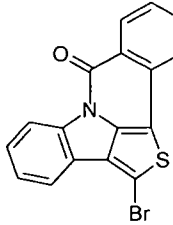
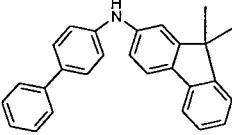
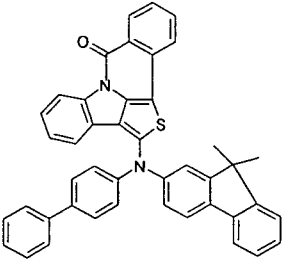
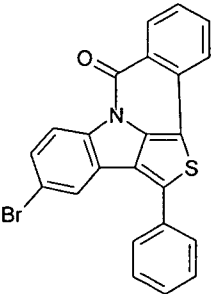
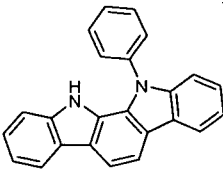
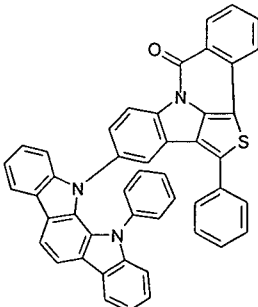
15

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

20

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute.
7b				63 %
7c				56%

35

5	7d				72 %
10	7e				67 %
15	7f				59 %
20	7g				65 %
30	7h				79 %

5

10

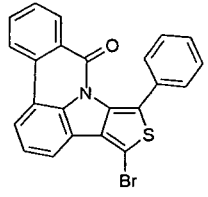
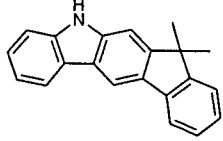
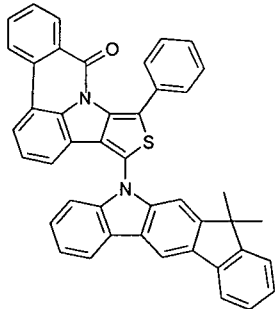
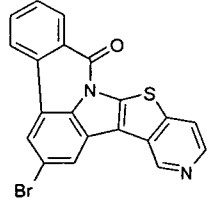
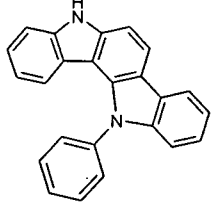
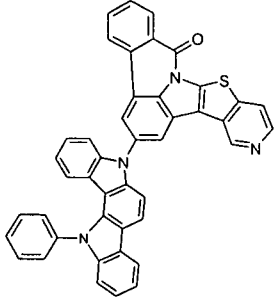
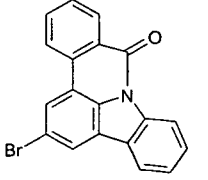
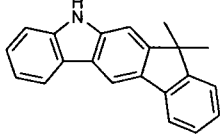
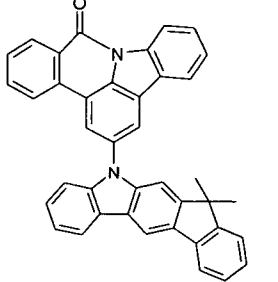
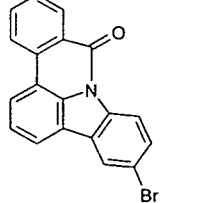
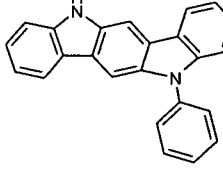
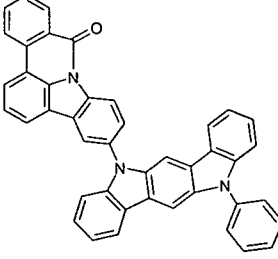
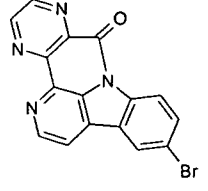
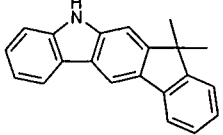
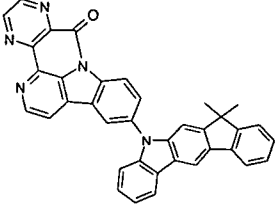
15

20

25

30

35

7i				80 %
7j				83%
7k				67 %
7l				77 %
7m				69 %

5

10

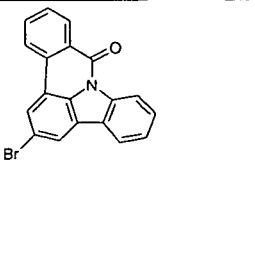
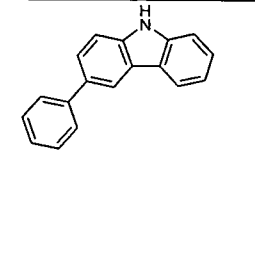
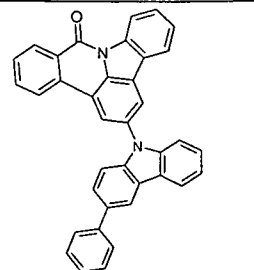
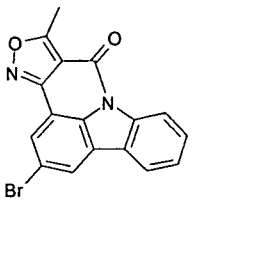
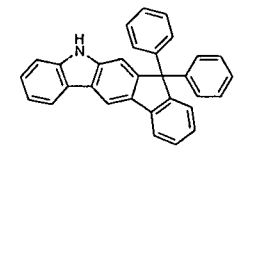
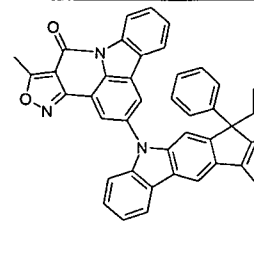
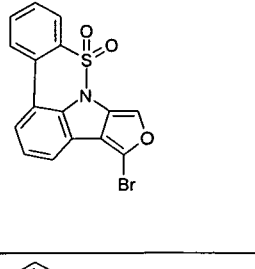
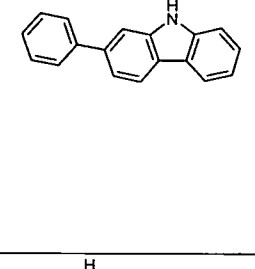
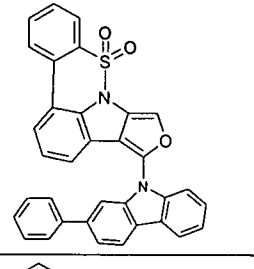
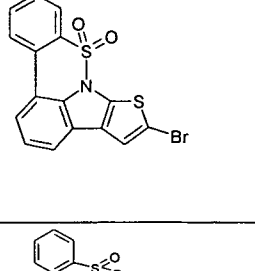
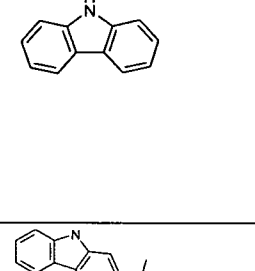
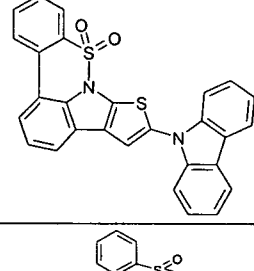
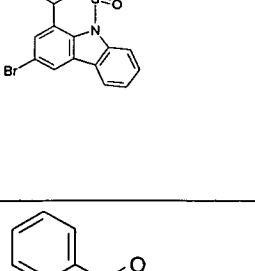
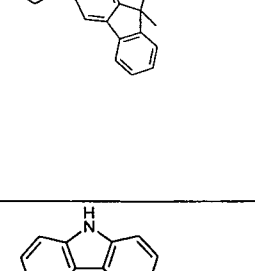
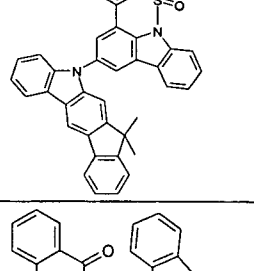
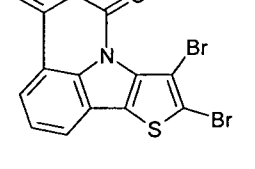
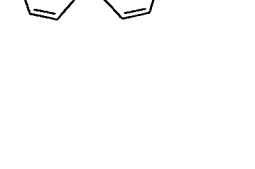
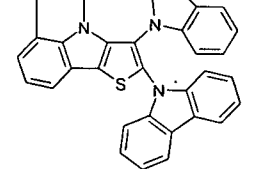
15

20

25

30

35

7n				69 %
7o				67%
7p				59%
7q				57%
7r				58%
7s				58%

5

10

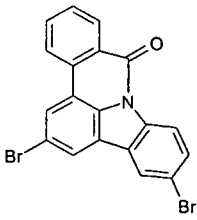
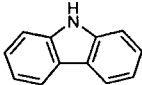
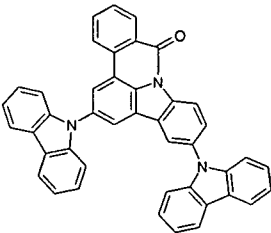
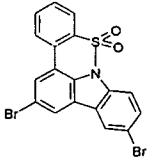
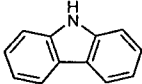
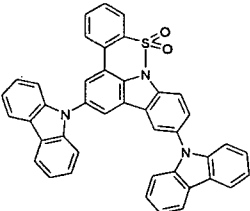
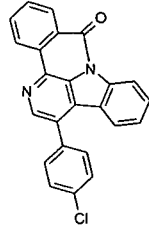
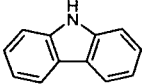
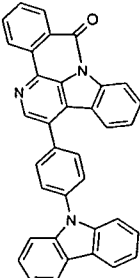
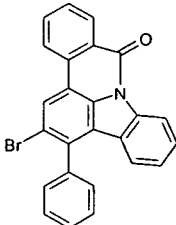
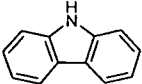
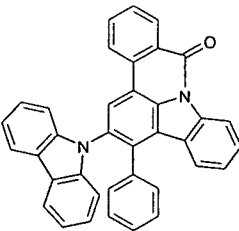
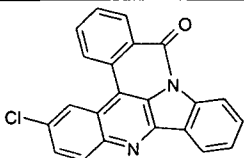
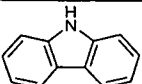
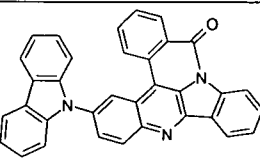
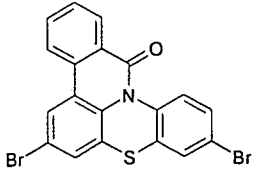
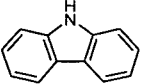
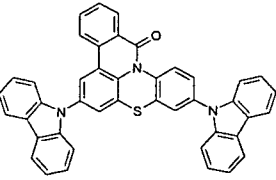
15

20

25

30

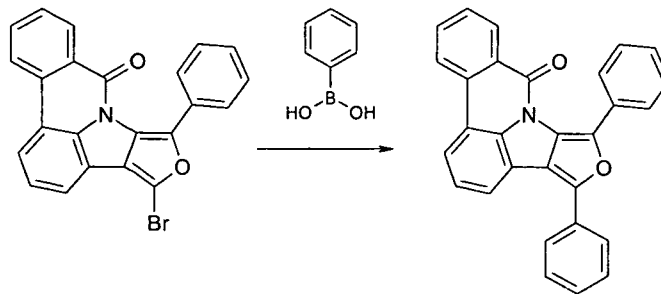
35

7t				67%
7u				83%
7v	 904503-77-1			82%
7w	 Australian Journal of Chemistry (1970), 23(1), 185-91.			70%
7y	 Helvetica Chimica Acta (1949), 32 1214-27.			73%
7z				

- 65 -

Beispiel 8a: Suzuki-Reaktion

5



10

13.3 g (110.0 mmol) Phenylboronsäure, 45 g (110.0 mmol) 4a und 44.6 g (210.0 mmol) Trikaliumphosphat werden in 500 mL Toluol, 500 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)-acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan / *iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 37 g (90 mmol), entsprechend 83 % der Theorie.

15

20

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

25

30

35

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute.
8b				70 %
8c				75%

5

10

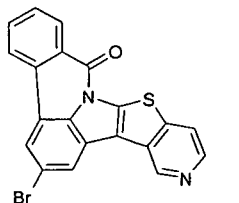
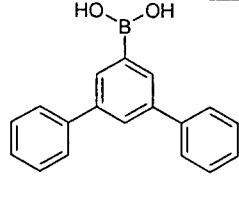
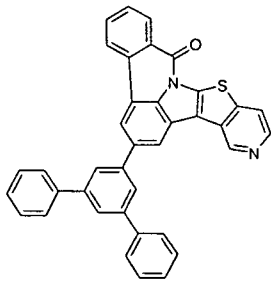
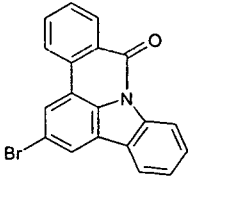
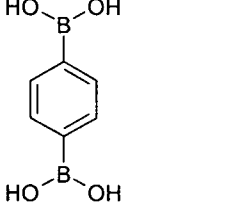
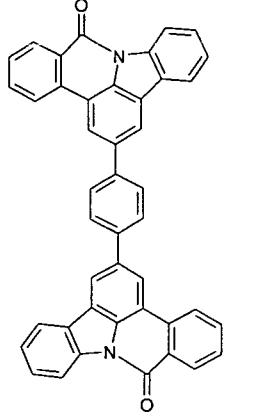
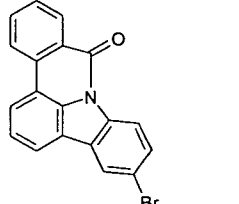
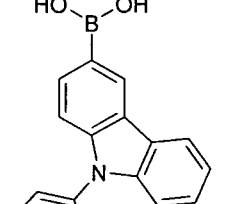
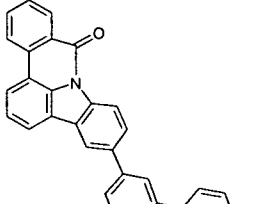
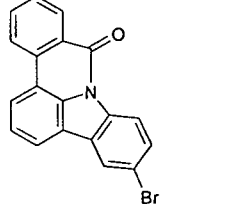
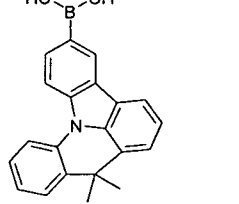
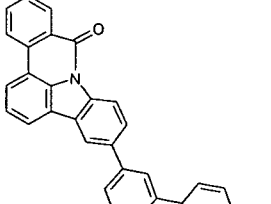
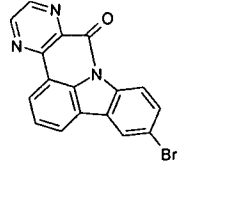
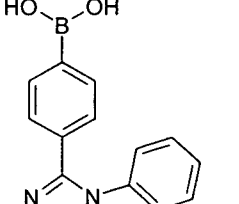
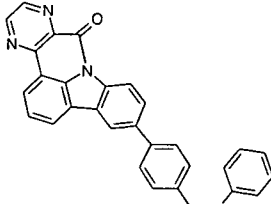
15

20

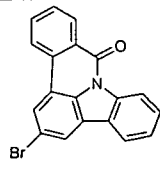
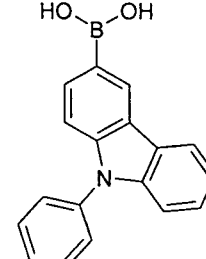
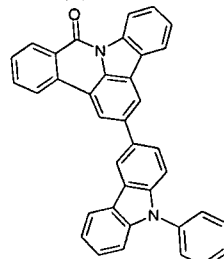
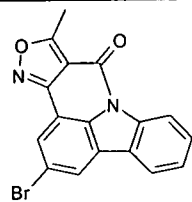
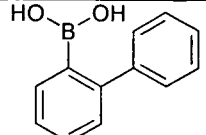
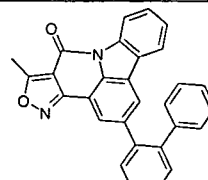
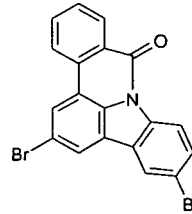
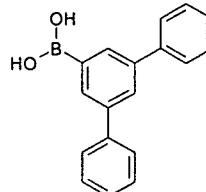
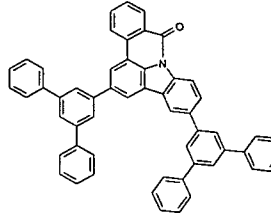
25

30

35

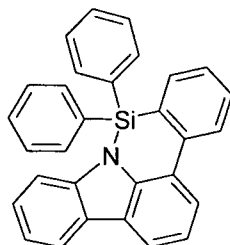
8j				84%
8k				64 %
8l				76 %
8m				74 %
8n				89 %

- 68 -

5	8o				76 %
10	8p				59%
15	8q				68%

Beispiel 9a:

20



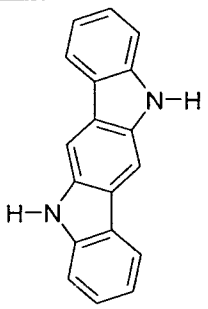
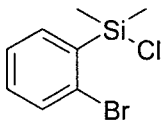
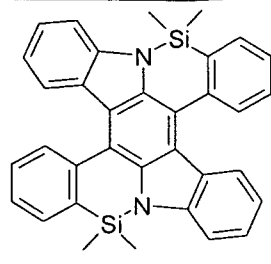
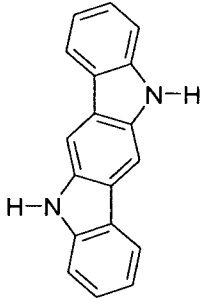
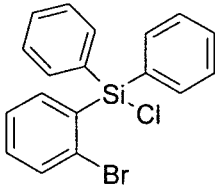
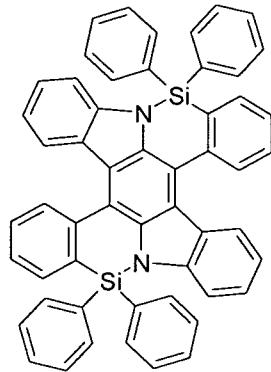
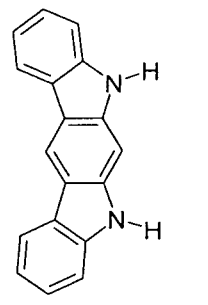

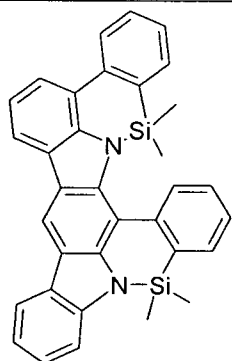
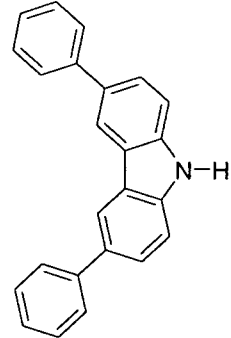
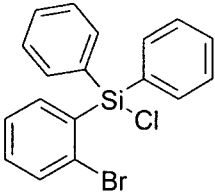
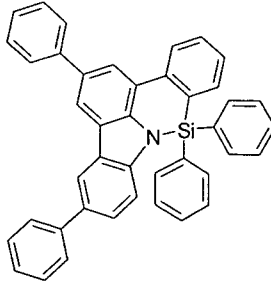
25

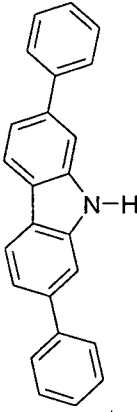
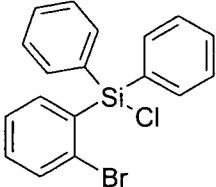
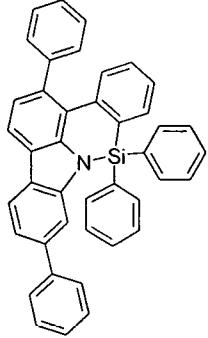
30

Eine Suspension von 16.7 (100 mmol) Carbazol [86-74-8], 41.1 g (110 mmol) (2-Bromphenyl)-diphenyl-chlorsilan (dargestellt in Analogie zu (2-Bromphenyl)-dimethylchlorsilan aus 1,2-Dibrombenzol und Dichlor-diphenylsilan nach Kawachi et al., *Organometallics* (2007), 26(19), 4697), 22.2 g (200 mmol) Natriumcarbonat, 449 mg (2 mmol) Palladium(II)acetat, 1.6 g (6 mmol) Triphenylphosphin und 100 g Glasperlen (3 mm Durchmesser) in 500 ml Xylol wird unter gutem Rühren 16 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend filtriert man von den Glaskugeln und den Salzen über Celite ab, engt die organische Phase ein, kristallisiert den Rückstand fünfmal aus DMF um und sublimiert zweimal im Hochvakuum. Die Ausbeute beträgt 17.4 g (41 mmol), entsprechend 41 % der Theorie.

35

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 9b	 <p>60511-85-5 50 mmol</p>			29 %
10 9c	 <p>6336-32-9 50 mmol</p>			27 %
20 9d	 <p>111296-90-3 50 mmol</p>			34 %
25 30 9e	 <p>56525-79-2</p>			40 %

9f				35 %
	42448-04-4			

5

10

Beispiel 10: Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst wird.

15

In den folgenden Beispielen E1 bis E37 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 150 nm beschichtet sind werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / optionale Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) / optionale Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Eine Bezeichnung wie „3a“ bezieht sich hierbei auf die in den Tabellen oben zu dem Beispiel 3a gezeigten Materialien. Die weiteren zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

20

25

30

35

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie ST1:9a:TEG1 (30%:60%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material ST1 in einem Volumenanteil von 30%, 9a in einem Volumenanteil von 60% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektrum werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m² erreicht werden. EQE1000 schließlich ist die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m².

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Im Folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der in Tabelle 2 gezeigten Daten darstellt.

30 **Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Elektronentransportmaterialien**

Bei Einsatz von erfindungsgemäßen Materialien in der Elektronentransportschicht erhält man gute Spannungen, Effizienzen und Lebensdauern. In Kombination mit dem blau fluoreszierenden Dotanden D1 erhält man z.B. eine Spannung von 4.9 V (Beispiel E5). Bei Verwendung einer Misch-

5 schicht des Materials 8n mit LiQ erhält man eine externe Quanteneffizienz von 5.3 % (Beispiel E6). OLEDs gemäß Beispiels E4 zeigen bei Betrieb mit konstantem Strom einen Abfall der Helligkeit von 6000 auf 3000 cd/m² („LT50“) nach einer Betriebsdauer von etwa 170 h, was einen sehr guten Wert darstellt. Dies entspricht einer Lebensdauer von etwa 6000h bei 1000 cd/m².

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

10 Bei Verwendung von erfindungsgemäßen Materialien als Matrix für phosphoreszente Emitter erhält man ebenfalls sehr gute Leistungsdaten.

15 Mit der Verbindung 8o z.B. erhält man in Kombination mit dem grün emittierenden Material TEG1 eine sehr gute externe Quanteneffizienz von 15.2 %, was in Verbindung mit der geringen Spannung von 3.5 V zu einer sehr guten Leistungseffizienz von 49 lm/W führt (Beispiel E16). Die entsprechenden OLEDs zeigen bei Betrieb mit konstantem Strom einen Abfall der Helligkeit von 4000 auf 3200 cd/m² innerhalb von etwa 340 h („LT80“). Bei Verwendung von erfindungsgemäßen Materialien als zweite Matrixkomponenten erhält man noch bessere LT80 Werte von bis zu 20 420 h bei einer Starthelligkeit von 4000 cd/m² (Beispiel E18).

25 In Kombination mit dem rot emittierenden Dotanden TER1 ergeben sich ebenfalls gute Leistungsdaten. So erhält man z.B. mit Verbindung 7t als Matrix eine externe Quanteneffizienz von 13.6 %, was mit der Spannung von 4.6 V eine Leistungseffizienz von 5.9 lm/W ergibt. Für diese Kombination erhält man einen LT80 Wert von ca. 410 h bei einer Starthelligkeit von 4000 cd/m² (Beispiel E35). Noch bessere Lebensdauern lassen sich bei Einsatz der Verbindungen 7k bzw. 7l erzielen. Man erhält hiermit LT80 30 Werte von etwa 520 bzw. 460 h (Beispiele E29, E30).

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Dotand in blau fluoreszierenden OLEDs

35 Die Verbindung 3l lässt sich als blau fluoreszierender Dotand einsetzen. Man erhält hierbei tiefblaue Farbkoordinaten mit CIE x/y = 0.14/0.14 sowie

eine externe Quanteneffizienz von 4.7% bei einer Spannung von 4.4 V (Beispiel E20).

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HIL Dicke	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke	
5	E1	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	NPB 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	3j 20nm	LiQ 3nm
	E2	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	NPB 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	7m 20nm	LiQ 3nm
	E3	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	NPB 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	8d 20nm	LiQ 3nm
10	E4	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	NPB 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	8e 20nm	LiF 1.5nm
	E5	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	NPB 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	8i 20nm	LiQ 3nm
	E6	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	NPB 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	8n:LiQ (50%:50%) 20nm	---
15	E7	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	3h:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E8	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	6a:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E9	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	6c:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
20	E10	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	7n:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E11	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	7o:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E12	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	7w:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
25	E13	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	8k:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E14	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	8l:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E15	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	8m:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
30	E16	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	8o:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E17	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	8q:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E18	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	ST1:9a:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
35	E19	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	ST1:9e:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---

5
10
15
20
25
30

					30nm			
E20	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	NPB 20nm	M1:3I (95%:5%) 30nm	---	ST1 35nm	LiQ 3nm
E21	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	3a:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E22	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	6b:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E23	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7a:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E24	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7b:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E25	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7e:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E26	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7f:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E27	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7g:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E28	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7j:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E29	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7k:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E30	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7l:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E31	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7p:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E32	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7q:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E33	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7r:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E34	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7s:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E35	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7t:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E36	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	7v:TER1 (85%:15%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E37	---	SpA1 160nm	HATCN 5nm	NPB 20nm	ST1:9f:TER1 (30%:60%:10%) 35nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 35nm	---

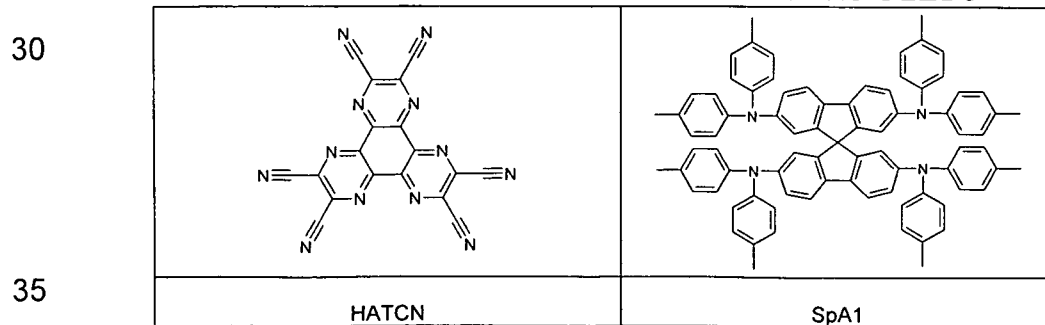
Tabelle 2: Daten der OLEDs

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²
E1	5.9	4.8	2.6	4.0%	0.14/0.15
E2	6.3	4.5	2.2	3.7%	0.14/0.15
E3	5.8	5.5	3.0	4.5%	0.14/0.15

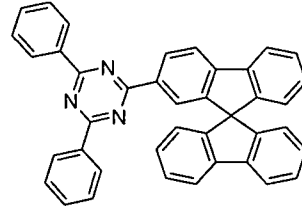
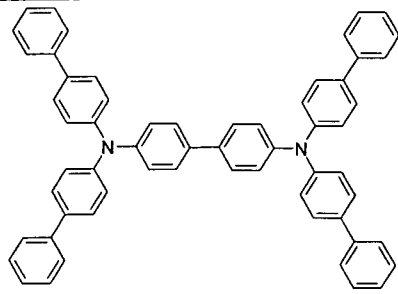
35

5	E4	5.5	5.8	3.3	4.8%	0.14/0.15
	E5	4.9	6.3	4.0	5.2%	0.14/0.15
	E6	5.1	6.4	3.9	5.3%	0.14/0.15
	E7	4.3	46	34	12.7%	0.37/0.61
	E8	4.0	43	33	11.9%	0.37/0.61
	E9	3.9	49	39	13.7%	0.37/0.60
	E10	3.6	39	34	10.8%	0.36/0.59
	E11	3.5	44	40	12.3%	0.37/0.60
	E12	3.9	51	42	14.2%	0.36/0.60
	E13	4.1	48	37	13.4%	0.37/0.60
10	E14	3.5	41	37	11.5%	0.37/0.61
	E15	3.8	36	30	10.1%	0.37/0.61
	E16	3.5	55	49	15.2%	0.37/0.60
	E17	3.7	44	38	12.2%	0.37/0.61
	E18	3.7	49	42	13.6%	0.37/0.61
	E19	3.8	46	38	12.9%	0.37/0.61
	E20	4.4	5.1	3.6	4.7%	0.14/0.14
	E21	4.7	7.3	4.9	11.5%	0.69/0.31
	E22	5.3	7.0	4.1	10.9%	0.69/0.31
	E23	5.1	5.9	3.6	9.3%	0.69/0.31
15	E24	5.4	5.5	3.2	8.6%	0.69/0.31
	E25	4.5	6.2	4.3	9.7%	0.69/0.31
	E26	5.1	6.7	4.1	10.4%	0.69/0.31
	E27	4.9	6.4	4.1	10.1%	0.69/0.31
	E28	4.3	7.2	5.3	11.5%	0.69/0.31
	E29	4.7	8.3	5.6	13.0%	0.69/0.31
	E30	4.4	7.8	5.6	12.2%	0.69/0.31
	E31	6.3	5.5	2.7	8.6%	0.69/0.31
	E32	5.9	5.3	2.8	8.3%	0.69/0.31
	E33	5.3	6.1	3.6	9.6%	0.69/0.31
20	E34	4.8	7.2	4.7	11.3%	0.69/0.31
	E35	4.6	8.6	5.9	13.6%	0.69/0.31
	E36	4.9	6.8	4.3	10.7%	0.69/0.31
	E37	4.1	7.5	5.8	11.9%	0.69/0.31

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs



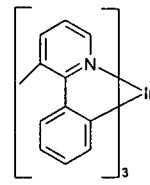
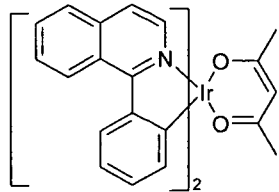
5



10

BPA1

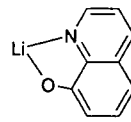
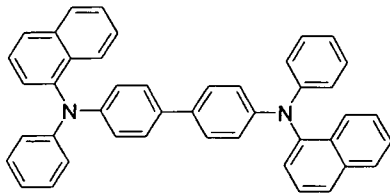
ST1



15

TER1

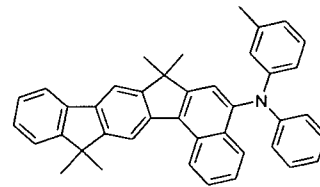
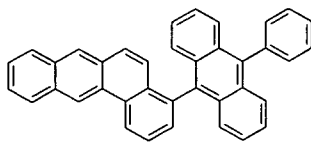
TEG1



20

NPB

LiQ



25

M1

D1

30

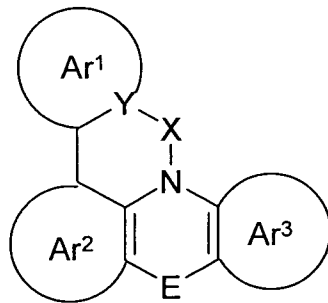
35

Patentansprüche

1. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1),

5

10



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

15

X ist C=O, C(R)₂, NR, O, S, C=S, C=NR, C=C(R)₂, Si(R)₂, BR, PR, P(=O)R, SO oder SO₂;

20

Y ist C, wenn Ar¹ eine 6-Ring-Aryl- oder Heteroarylgruppe darstellt, bzw. ist C oder N, wenn Ar¹ eine 5-Ring-Heteroarylgruppe darstellt;

E ist eine Einfachbindung, C(R)₂, NR, O, S, C=O, C=S, C=NR, C=C(R)₂, Si(R)₂, BR, PR, P(=O)R, SO oder SO₂;

25

Ar¹ ist zusammen mit der Gruppe Y und dem explizit dargestellten Kohlenstoffatom ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

30

Ar², Ar³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

35

- 78 -

5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar⁴)₂, N(R¹)₂, C(=O)Ar⁴, C(=O)R¹, P(=O)(Ar⁴)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

25 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar⁴)₂, N(R²)₂, C(=O)Ar⁴, C(=O)R², P(=O)(Ar⁴)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60

5 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryl-oxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder einer Kombi-
nation dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benach-
barte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches,
aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem
bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2
substituiert sein kann;

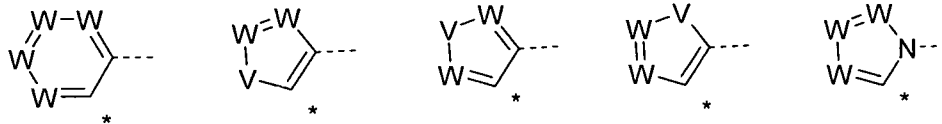
10 Ar^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches
oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen
Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen
Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar^4 ,
welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine
15 Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^2)$, $C(R^2)_2$
oder O, miteinander verbrückt sein;

R^2 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem
20 aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5
bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-
Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei
zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 miteinander ein
25 mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder
heteroaromatisches Ringsystem bilden können.

2. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1, ausgewählt aus der
Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen,
30 organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-
Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen licht-
emittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen
farbstoffsensibilisierten Solarzellen, organischen optischen Detektoren,
organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices,
lichtemittierenden elektrochemischen Zellen, organischen Laserdioden
35 und „organic plasmon emitting devices“.

3. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ar^1 für eine Gruppe gemäß Formel (2), (3), (4), (5) oder (6) steht,

5



Formel (2)

Formel (3)

Formel (4)

Formel (5)

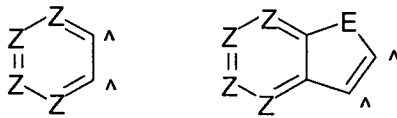
Formel (6)

10

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit X andeutet, * die Position der Verknüpfung mit Ar^2 andeutet und weiterhin gilt:

W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N; oder zwei benachbarte Gruppen W stehen für eine Gruppe der Formel (7) oder (8),

15



Formel (7)

Formel (8)

20

wobei E die in Anspruch 1 genannte Bedeutung aufweist, Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR oder N steht und ^ die entsprechenden benachbarten Gruppen W in der Formel (2) bis (6) andeuten;

25

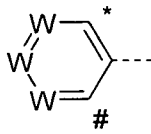
V ist NR, O oder S.

30

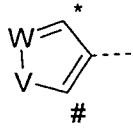
4. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ar^2 für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (9), (10) oder (11) steht,

35

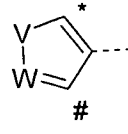
- 81 -



Formel (9)



Formel (10)



Formel (11)

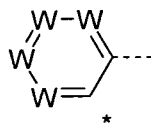
5

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, # die Position der Verknüpfung mit E andeutet, * die Verknüpfung mit Ar¹ andeutet und W und V die in Anspruch 3 genannten Bedeutungen aufweisen.

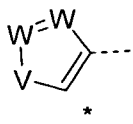
10

5. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ar³ für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (12), (13), (14) oder (15) steht,

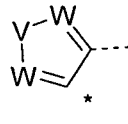
15



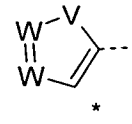
Formel (12)



Formel (13)



Formel (14)



Formel (15)

20

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit N andeutet, * die Verknüpfung mit E andeutet und W und V die in Anspruch 3 genannten Bedeutungen aufweisen.

25

6. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass für die Verbindungen gemäß Formel (1) gilt:

X ist C=O, CR₂, SiR₂, P(=O)R oder SO₂;

30

E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Einfachbindung, CR₂, C=O, NR, O oder S;

Ar¹ ist ausgewählt aus den Gruppen der Formeln (2), (3), (4), (5) oder (6) gemäß Anspruch 3;

35

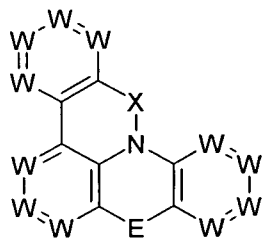
Ar^2 ist ausgewählt aus den Gruppen der Formeln (9), (10) oder (11) gemäß Anspruch 4;

Ar^3 ist ausgewählt aus den Gruppen der Formeln (12), (13), (14) oder (15) gemäß Anspruch 5.

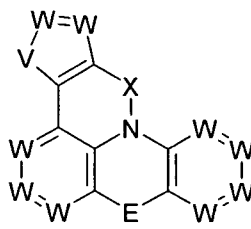
5

7. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (16) bis (25),

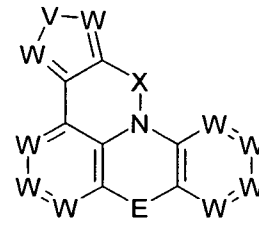
10



Formel (16)

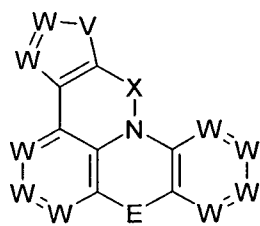


Formel (17)

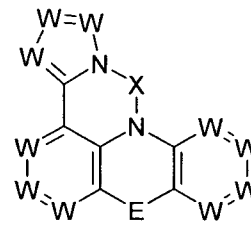


Formel (18)

15



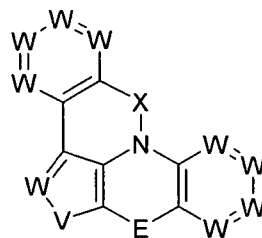
Formel (19)



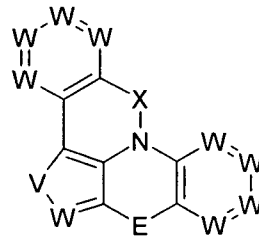
Formel (20)

20

25



Formel (21)

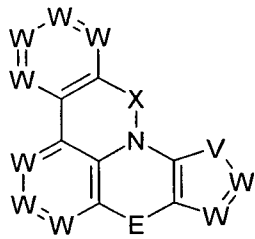


Formel (22)

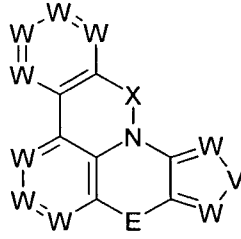
30

35

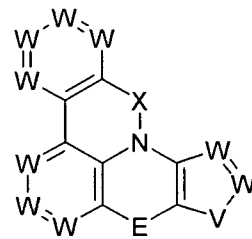
5



Formel (23)



Formel (24)



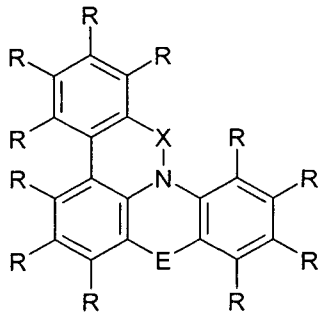
Formel (25)

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 und 3 genannten Bedeutungen aufweisen.

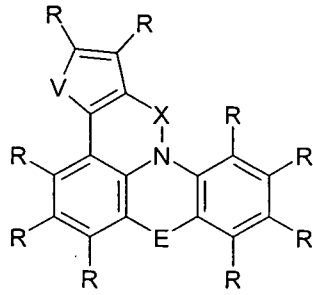
10

8. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (16a) bis (25a),

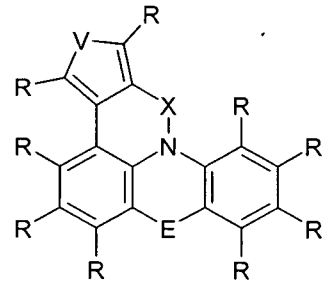
15



Formel (16a)



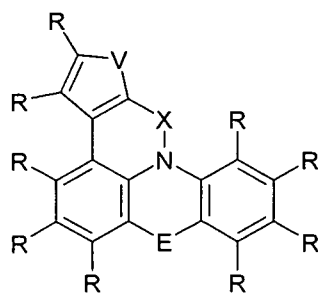
Formel (17a)



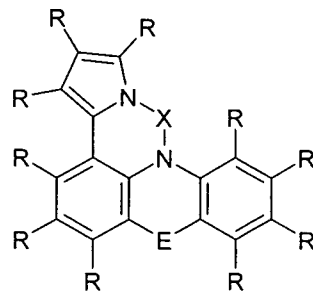
Formel (18a)

20

25



Formel (19a)

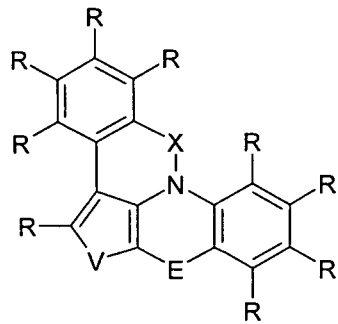


Formel (20a)

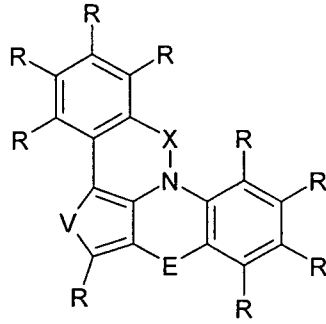
30

35

5

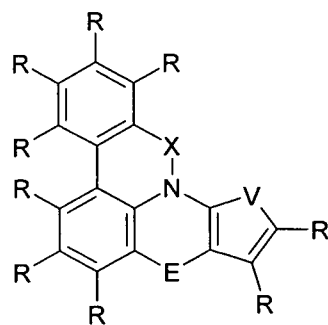


Formel (21a)

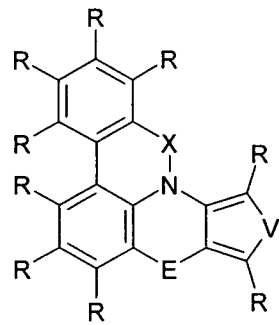


Formel (22a)

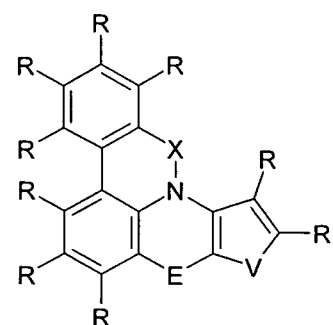
10



Formel (23a)



Formel (24a)



Formel (25a)

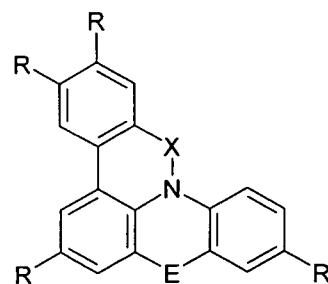
15

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 und 3 genannten Bedeutungen aufweisen.

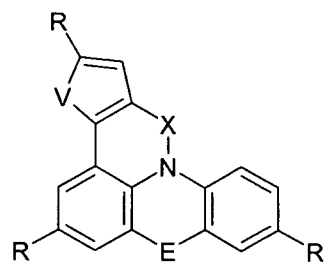
20

9. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (16c) bis (25c),

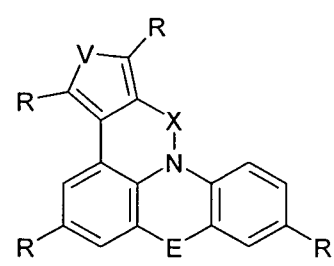
25



Formel (16c)



Formel (17c)

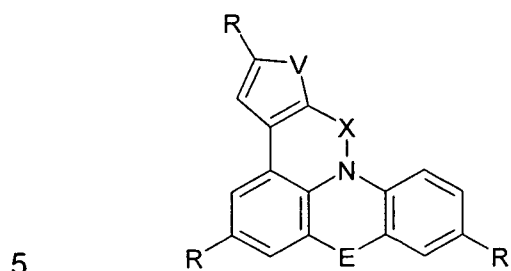


Formel (18c)

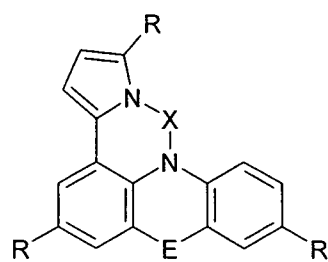
30

35

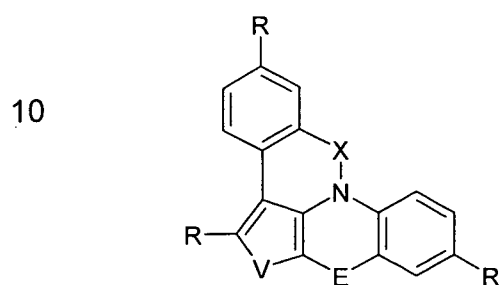
- 85 -



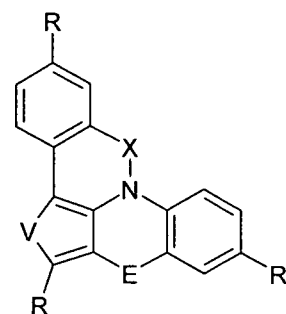
Formel (19c)



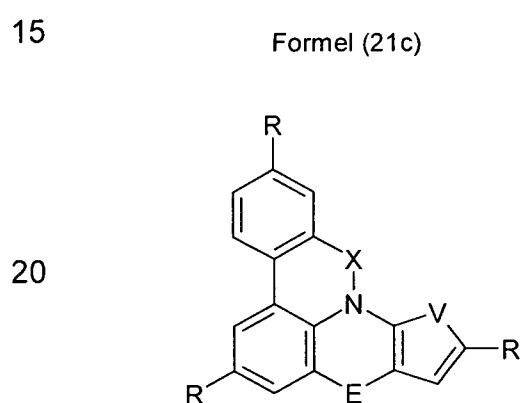
Formel (20c)



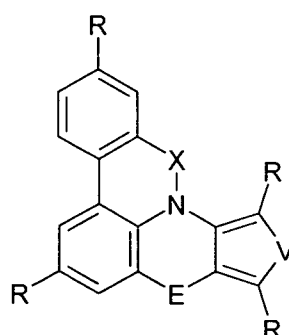
Formel (21c)



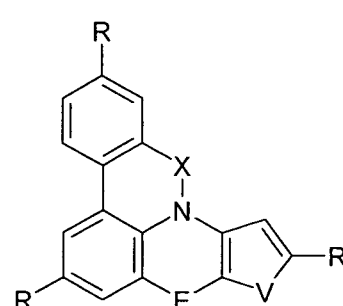
Formel (22c)



Formel (23c)



Formel (24c)



Formel (25c)

25

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 und 3 genannten Bedeutungen aufweisen.

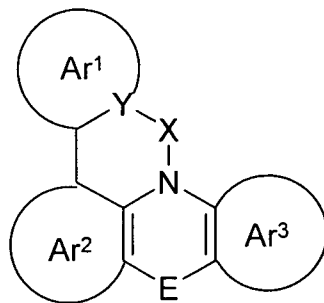
- 30
10. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, N(Ar¹)₂, C(=O)Ar¹, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit
- 35

- 86 -

5 einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring-
 system mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem
 oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder
 Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die mit
 einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einer
 Kombination dieser Systeme.

10 11. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine organische
 Elektrolumineszenzvorrichtung handelt und die Verbindung gemäß
 Formel (1) als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphores-
 15 zierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter,
 und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronen-
 transportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw.
 exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht
 und/oder in einer optischen Auskopplungsschicht eingesetzt wird.

20 12. Verbindung gemäß Formel (1'),



Formel (1')

30 wobei die Verbindung mit mindestens einem Rest R substituiert ist,
 welcher ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem
 darstellt, und wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

35

- 87 -

- X ist C=O, C(R)₂, NR, O, S, C=S, C=NR, C=C(R)₂, Si(R)₂, BR, PR, P(=O)R, SO oder SO₂;
- 5 Y ist C, wenn Ar¹ eine 6-Ring-Aryl- oder Heteroarylgruppe darstellt, bzw. ist C oder N, wenn Ar¹ eine 5-Ring-Heteroarylgruppe darstellt;
- E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Einfachbindung, C(R)₂, NR, O, S, C=O, C=S, C=NR, C=C(R)₂, Si(R)₂, BR, PR, P(=O)R, SO oder SO₂;
- 10 Ar¹ ist zusammen mit der Gruppe Y und dem explizit dargestellten Kohlenstoffatom ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- 15 Ar² ist zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann; wenn Ar² für ein aromatisches Ringsystem mit mindestens einem Stickstoffatom steht, welches mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Rest R substituiert ist, dann enthält dieser Rest R mehr als 6 aromatische C-Atome;
- 20 Ar³ ist zusammen mit den explizit dargestellten Kohlenstoffatomen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- 25 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar⁴)₂, N(R¹)₂, C(=O)Ar⁴, C(=O)R¹, P(=O)(Ar⁴)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹
- 30
- 35

- 88 -

5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

15

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar⁴)₂, N(R²)₂, C(=O)Ar⁴, C(=O)R², P(=O)(Ar⁴)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem

35

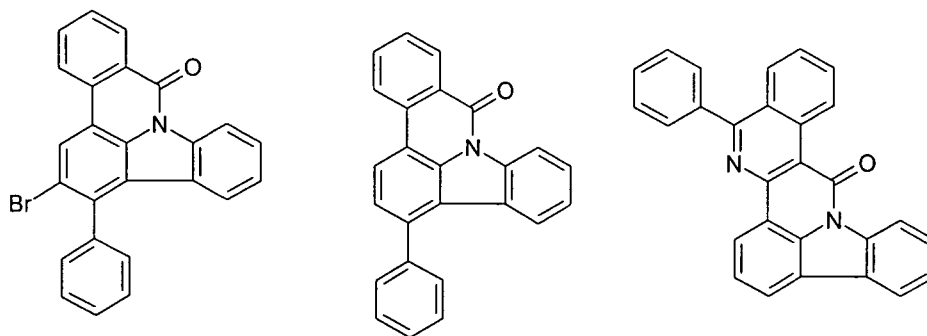
- 89 -

bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

5 Ar^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar^4 , welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^2)$, $C(R^2)_2$ oder O, miteinander verbrückt sein;

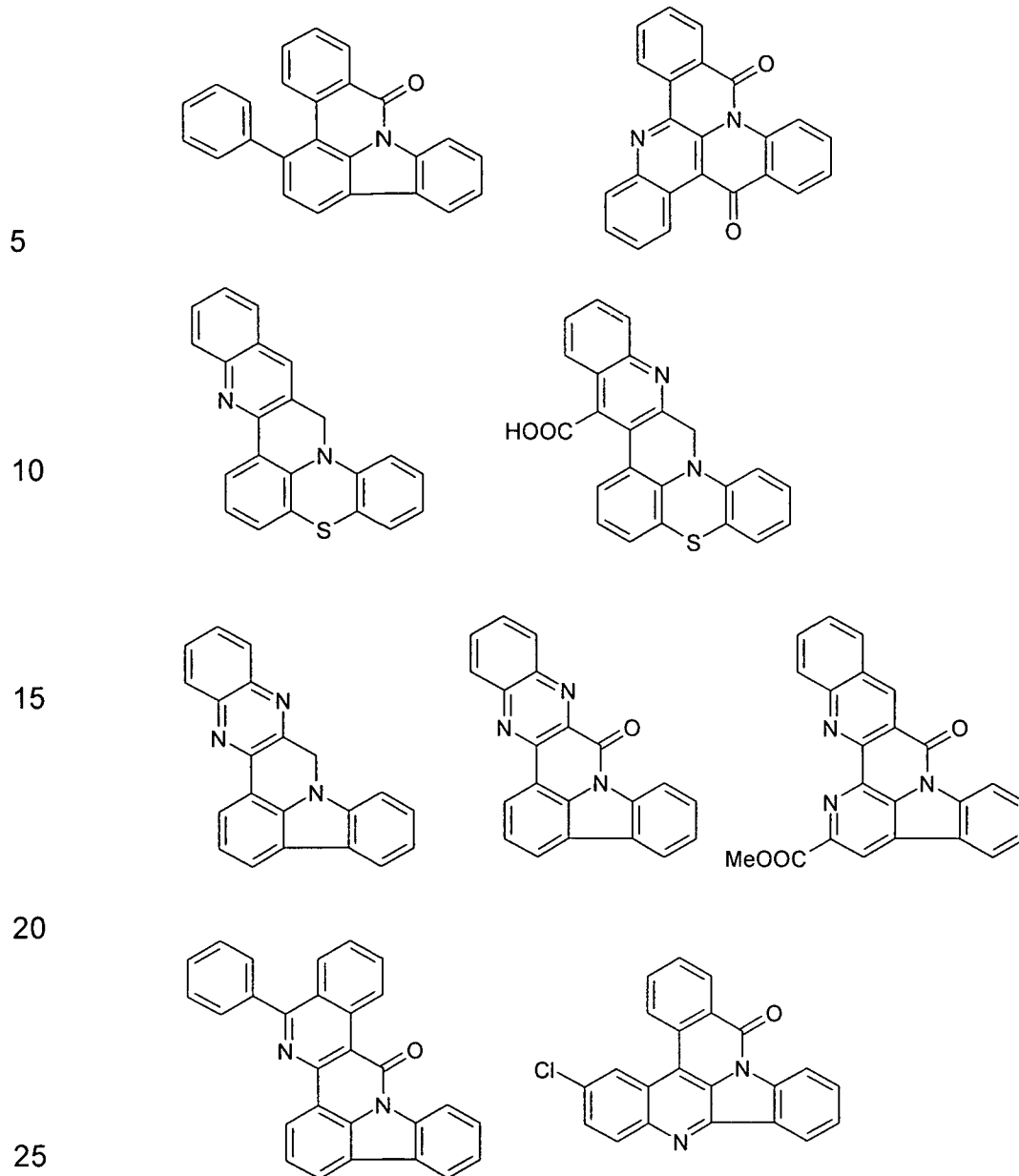
10 R^2 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

20 dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:



35

- 90 -



13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Anspruch 12, umfassend die Reaktionsschritte:

- 30
- Synthese des Grundgerüsts, welches statt der Gruppe R eine reaktive Abgangsgruppe trägt; und
 - Einführung der Gruppe R, bevorzugt durch eine Kupplungsreaktion, beispielsweise Suzuki-Kupplung oder Hartwig-Buchwald-Kupplung.

35

14. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen nach Anspruch 12, wobei eine oder mehrere Bindungen

- 91 -

der erfindungsgemäßen Verbindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind.

5 15. Verwendung einer Verbindung nach Anspruch 12 in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/001573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C07D471/04	C07D471/14
	C07D495/14	C07D513/04
		C07D471/16
		C07D513/14
		C07D471/22
		C07D513/16
		C07D487/04
		C09K11/06
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)		
C07D C09K		
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 practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009 033067 A (MITSUI CHEMICALS INC) 12 February 2009 (2009-02-12) page 17; compound 40 page 18; compound 41 page 22; compound 57 page 24; compounds 67,68 page 25; compounds 69,70 paragraph [0078] paragraph [0086]	1-15
X	JP 2008 270395 A (MITSUI CHEMICALS INC) 6 November 2008 (2008-11-06) page 35; compound 113 paragraph [0097] paragraph [0105]	1-15
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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		Date of mailing of the international search report
13 May 2011		25/05/2011
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 Cortés, José

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/001573

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/097272 A2 (UNIV WAKE FOREST [US]) 14 August 2008 (2008-08-14) claims 1,12	1-15
X	----- US 2005/121068 A1 (SAGER BRIAN M [US] ET AL) 9 June 2005 (2005-06-09) paragraph [0002] paragraph [0091] claims 1,2,18	1-15
X	----- XIE, RUI-HUA; BRYANT, GARNETT W.; SUN, GUANGYU; KAR, TAPAS; CHEN, ZHONGFANG; SMITH, VEDENE H., JR. ET AL: "Tuning spectral properties of fullerenes by substitutional doping", PHYSICAL REVIEW B: CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS, vol. 69, no. 20, 2004, pages 201403-1-201403-4, XP002636359, ISSN: 0163-1829 abstract pages 201403-2; table 1; compounds pages 201403-3; compounds	1-15
X	----- TACHIKAWA, TATSUYA; TOKITA, SUMIO: "The calculation of electronic spectra of protonated benzodixanthene analogs", JOURNAL OF PHOTOPOLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 15, no. 1, 2002, pages 111-114, XP002636360, ISSN: 0914-9244 page 111, paragraph 1 page 114; compounds 5i,5j	1-15
X	----- WO 96/26186 A1 (HOECHST AG [DE]) 29 August 1996 (1996-08-29) page 2, paragraph 5 example 3 claim 10	1-15
X	----- NOURRY, ARNAUD; LEGOUPY, STEPHANIE; HUET, FRANCOIS: "Synthesis of new lavendamycin analogues", TETRAHEDRON, vol. 64, no. 9, 2008, pages 2241-2250, XP002636361, ISSN: 0040-4020 page 2242; compounds 3,4 page 2242; figure 1; compounds III, IV page 2243; compounds 18,31 page 2244; compound 41 ----- -/--	12,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/001573

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FRANZ, ADAM W.; ROMINGER, FRANK; MUELLER, THOMAS J. J.: "Synthesis and Electronic Properties of Sterically Demanding N-Arylphenothiazines and Unexpected Buchwald-Hartwig Aminations", JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 73, no. 5, 2008, pages 1795-1802, XP002636362, DOI: 10.1021/jo702389v page 1797; compound 4 -----	12,13
X	GOMEZ-LOR, BERTA; ECHAVARREN, ANTONIO M.: "Synthesis of a Triaza Analogue of Crushed-Fullerene by Intramolecular Palladium-Catalyzed Arylation", ORGANIC LETTERS, vol. 6, no. 17, 2004, pages 2993-2996, XP002543593, DOI: 10.1021/o1048760s page 2994; compound 3 page 2995; compound 13 -----	12-14
X	ZHANG, HAIMING; LAROCK, RICHARD C.: "Synthesis of Annulated gamma-Carbolines and Heteropolycycles by the Palladium-Catalyzed Intramolecular Annulation of Alkynes", JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 68, no. 13, 2003, pages 5132-5138, XP009148028, DOI: 10.1021/jo0343228 page 5134; table 1; compounds 4n, 4r -----	12,13
X	KELLY, T. ROSS; XU, WEI; SUNDARESAN, JAYASHREE: "MAXONINE: STRUCTURE CORRECTION AND SYNTHESIS", TETRAHEDRON LETTERS, vol. 34, no. 39, 1993, pages 6173-6176, XP002636363, DOI: 10.1016/S0040-4039(00)73702-6 page 6175; compound 22 -----	12,13
X	DE DIESBACH, HENRI ET AL: "Etude des dérivés de l'indigo IX", HELVETICA CHIMICA ACTA, vol. 32, 1949, pages 1214-1227, XP002636364, DOI: 10.1002/hlca.19490320408 page 1216; compound IX -----	12,13
X,P	WO 2010/104047 A1 (UNIV KYOTO [JP]) 16 September 2010 (2010-09-16) page 1, paragraph [0001] page 42 - page 43; examples 13,14 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/001573

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2009033067	A	12-02-2009	NONE	

JP 2008270395	A	06-11-2008	NONE	

WO 2008097272	A2	14-08-2008	EP 2050151 A2 US 2011041895 A1	22-04-2009 24-02-2011

US 2005121068	A1	09-06-2005	NONE	

WO 9626186	A1	29-08-1996	NONE	

WO 2010104047	A1	16-09-2010	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/001573

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07D471/04 C07D471/14 C07D471/16 C07D471/22 C07D487/04 C07D495/14 C07D513/04 C07D513/14 C07D513/16 C09K11/06 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07D C09K Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2009 033067 A (MITSUI CHEMICALS INC) 12. Februar 2009 (2009-02-12) Seite 17; Verbindung 40 Seite 18; Verbindung 41 Seite 22; Verbindung 57 Seite 24; Verbindungen 67,68 Seite 25; Verbindungen 69,70 Absatz [0078] Absatz [0086]	1-15
X	JP 2008 270395 A (MITSUI CHEMICALS INC) 6. November 2008 (2008-11-06) Seite 35; Verbindung 113 Absatz [0097] Absatz [0105]	1-15

-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" älteres Dokument, 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 anderen 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. Mai 2011		25/05/2011
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 Cortés, José

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/097272 A2 (UNIV WAKE FOREST [US]) 14. August 2008 (2008-08-14) Ansprüche 1,12	1-15
X	----- US 2005/121068 A1 (SAGER BRIAN M [US] ET AL) 9. Juni 2005 (2005-06-09) Absatz [0002] Absatz [0091] Ansprüche 1,2,18	1-15
X	----- XIE, RUI-HUA; BRYANT, GARNETT W.; SUN, GUANGYU; KAR, TAPAS; CHEN, ZHONGFANG; SMITH, VEDENE H., JR. ET AL: "Tuning spectral properties of fullerenes by substitutional doping", PHYSICAL REVIEW B: CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS, Bd. 69, Nr. 20, 2004, Seiten 201403-1-201403-4, XP002636359, ISSN: 0163-1829 Zusammenfassung Seiten 201403-2; Tabelle 1; Verbindungen Seiten 201403-3; Verbindungen	1-15
X	----- TACHIKAWA, TATSUYA; TOKITA, SUMIO: "The calculation of electronic spectra of protonated benzodioxanthene analogs", JOURNAL OF PHOTOPOLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, Bd. 15, Nr. 1, 2002, Seiten 111-114, XP002636360, ISSN: 0914-9244 Seite 111, Absatz 1 Seite 114; Verbindungen 5i,5j	1-15
X	----- WO 96/26186 A1 (HOECHST AG [DE]) 29. August 1996 (1996-08-29) Seite 2, Absatz 5 Beispiel 3 Anspruch 10	1-15
X	----- NOURRY, ARNAUD; LEGOUPY, STEPHANIE; HUET, FRANCOIS: "Synthesis of new lavendamycin analogues", TETRAHEDRON, Bd. 64, Nr. 9, 2008, Seiten 2241-2250, XP002636361, ISSN: 0040-4020 Seite 2242; Verbindungen 3,4 Seite 2242; Abbildung 1; Verbindungen III, IV Seite 2243; Verbindungen 18,31 Seite 2244; Verbindung 41 ----- -/--	12,13

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FRANZ, ADAM W.; ROMINGER, FRANK; MUELLER, THOMAS J. J.: "Synthesis and Electronic Properties of Sterically Demanding N-Arylphenothiazines and Unexpected Buchwald-Hartwig Aminations", JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 73, Nr. 5, 2008, Seiten 1795-1802, XP002636362, DOI: 10.1021/jo702389v Seite 1797; Verbindung 4 -----	12,13
X	GOMEZ-LOR, BERTA; ECHAVARREN, ANTONIO M.: "Synthesis of a Triaza Analogue of Crushed-Fullerene by Intramolecular Palladium-Catalyzed Arylation", ORGANIC LETTERS, Bd. 6, Nr. 17, 2004, Seiten 2993-2996, XP002543593, DOI: 10.1021/o1048760s Seite 2994; Verbindung 3 Seite 2995; Verbindung 13 -----	12-14
X	ZHANG, HAIMING; LAROCK, RICHARD C.: "Synthesis of Annulated gamma-Carbolines and Heteropolycycles by the Palladium-Catalyzed Intramolecular Annulation of Alkynes", JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 68, Nr. 13, 2003, Seiten 5132-5138, XP009148028, DOI: 10.1021/jo0343228 Seite 5134; Tabelle 1; Verbindungen 4n, 4r -----	12,13
X	KELLY, T. ROSS; XU, WEI; SUNDARESAN, JAYASHREE: "MAXONINE: STRUCTURE CORRECTION AND SYNTHESIS", TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 34, Nr. 39, 1993, Seiten 6173-6176, XP002636363, DOI: 10.1016/S0040-4039(00)73702-6 Seite 6175; Verbindung 22 -----	12,13
X	DE DIESBACH, HENRI ET AL: "Etude des dérivés de l'indigo IX", HELVETICA CHIMICA ACTA, Bd. 32, 1949, Seiten 1214-1227, XP002636364, DOI: 10.1002/hlca.19490320408 Seite 1216; Verbindung IX -----	12,13
X,P	WO 2010/104047 A1 (UNIV KYOTO [JP]) 16. September 2010 (2010-09-16) Seite 1, Absatz [0001] Seite 42 - Seite 43; Beispiele 13,14 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/001573

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2009033067	A	12-02-2009	KEINE
JP 2008270395	A	06-11-2008	KEINE
WO 2008097272	A2	14-08-2008	KEINE
		EP 2050151 A2	22-04-2009
		US 2011041895 A1	24-02-2011
US 2005121068	A1	09-06-2005	KEINE
WO 9626186	A1	29-08-1996	KEINE
WO 2010104047	A1	16-09-2010	KEINE