

(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
15. Oktober 2009 (15.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/124627 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 209/86 (2006.01) *C07C 49/786* (2006.01)
C07D 235/08 (2006.01) *C07C 211/54* (2006.01)
C07D 251/24 (2006.01) *C07F 9/53* (2006.01)
C07D 471/14 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07C 13/567 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07C 25/22 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/001736

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. März 2009 (11.03.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 017 591.9 7. April 2008 (07.04.2008) DE

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

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **STOESSEL, Philipp** [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt am Main (DE). **HEIL, Holger** [DE/DE]; Hallgartenstrasse 61, 60389 Frankfurt (DE). **JOOSTEN, Dominik** [DE/DE]; Am Weingarten, 60487 Frankfurt (DE). **PFLUMM, Christof** [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt (DE). **GERHARD, Anja** [DE/DE]; Im Bruehl 101, 63329 Egelsbach (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2009/124627 A1

(54) **Title:** FLUORINE DERIVATIVES FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES

(54) **Bezeichnung:** FLUORENDERIVATE FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) **Abstract:** The present invention relates to fluorine derivatives and organic electronic devices in which said compounds are used as a matrix material in the emitting layer and/or as a hole transport material, and/or as an electron blocking or exciton blocking material, and/or as an electron transport material.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft die Fluorenderivate und organische elektronische Vorrichtungen, in denen diese Verbindungen als Matrixmaterial in der emittierenden Schicht und/oder als Lochtransportmaterial und/oder als Elektronenblockier- bzw. Excitonenblockiermaterial und/oder als Elektronentransportmaterial verwendet werden.

PLUORENDERIVATE FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

Die vorliegende Erfindung betrifft organische Halbleiter und deren Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen.

5 Organische Halbleiter werden für eine Reihe verschiedenartiger elektronischer Anwendungen entwickelt. Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen diese organischen Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben.

10 Allerdings sind noch weitere Verbesserungen für die Verwendung dieser Vorrichtungen für hochwertige und langlebige Displays wünschenswert. So gibt es insbesondere bei der Lebensdauer und der Effizienz blau emittierender organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen derzeit noch Verbesserungsbedarf. Weiterhin ist es erforderlich, dass die Verbindungen
15 eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen. Insbesondere für Anwendung bei erhöhter Temperatur ist eine hohe Glasübergangstemperatur für die Erreichung hoher Lebensdauern essentiell.

20 Es besteht weiterhin Bedarf an verbesserten Materialien, beispielsweise Hostmaterialien für fluoreszierende und phosphoreszierende Emitter, aber insbesondere auch bei Ladungstransportmaterialien, also Loch- und Elektronentransportmaterialien, und Ladungsblockiermaterialien sind weitere Verbesserungen wünschenswert. Gerade die Eigenschaften dieser
25 Materialien sind häufig limitierende für die Lebensdauer und Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

Überraschend wurde gefunden, dass 9,9-Diphenylfluorenderivate, welche an beiden Phenylgruppen jeweils in 3'- und 5'-Position substituiert sind,
30 sich sehr gut für die Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen und dort zu deutlichen Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik führen. Dies gilt ebenso, wenn statt des Fluorens 9,10-Dihydroanthracenderivate oder entsprechende heterocyclische Derivate verwendet werden. Diese Verbindungen und deren Anwendung in
35 organischen elektronischen Vorrichtungen sind daher der Gegenstand der

- 2 -

vorliegenden Erfindung. Je nach Substitution an den Phenylgruppen eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen insbesondere als Lochtransportmaterialien, Elektronen- bzw. Excitonenblockiermaterialien, Matrixmaterialien für fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindungen, Lochblockiermaterialien und Elektronentransportmaterialien. Mit den erfindungsgemäßen Materialien ist eine Steigerung der Effizienz bei gleicher oder verbesserter Lebensdauer der organischen elektronischen Vorrichtung im Vergleich zu Materialien gemäß dem Stand der Technik möglich. Weiterhin weisen diese Verbindungen eine hohe thermische Stabilität auf. Generell sind diese Materialien sehr gut für die Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen geeignet, da sie eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen. Die entsprechenden erweiterten Strukturen, insbesondere Indenofluorenstrukturen und Indenocarbazolstrukturen, weisen ebenfalls sehr gute Eigenschaften auf.

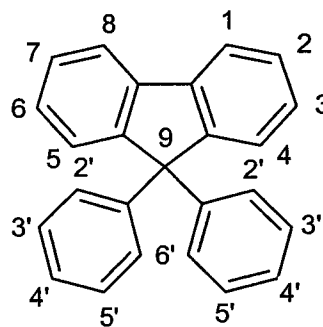
Als nächstliegender Stand der Technik können die US 5,698,740, JP 2005/085599 und JP 2007/049055 genannt werden. In der US 5,698,740 und JP 2005/085588 werden 9,9-Diphenylfluorenderivate offenbart, welche an jeder der beiden Phenylgruppen mit mindestens einer Aminogruppe bzw. mono- oder disubstituierten Aminogruppe substituiert sind. Es sind nur Strukturen explizit offenbart, welche jeweils in der 4'-Position der Phenylgruppen, also para zur Verknüpfung zum Fluoren, durch Aminogruppen substituiert sind. Strukturen, welche an einer Phenylgruppe mit mehreren Aminogruppen substituiert sind, sind nicht offenbart. In der JP 2007/049055 werden 9,9-Diphenylfluorenderivate offenbart, welche eine mindestens einer der beiden Phenylgruppen mit mindestens einer substituierten oder unsubstituierten Pyrrol- oder Benzimidazolgruppe substituiert sind. Es sind nur Strukturen explizit offenbart, welche jeweils in der 4-Position der Phenylgruppen, also para zur Verknüpfung zum Fluoren, durch Aminogruppen substituiert sind. Strukturen, welche an einer Phenylgruppe mit mehreren Pyrrol- oder Benzimidazolgruppe substituiert sind, sind nicht offenbart. Das in diesen Anmeldungen offenbarte Substitutionsmuster führt jedoch nicht zu Verbindungen, welche ausreichend gute Eigenschaften bei Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen aufweisen. Es wurde überraschend gefunden, dass gerade die gleichzeitige Substitution beider Phenylgruppen in jeweils

- 3 -

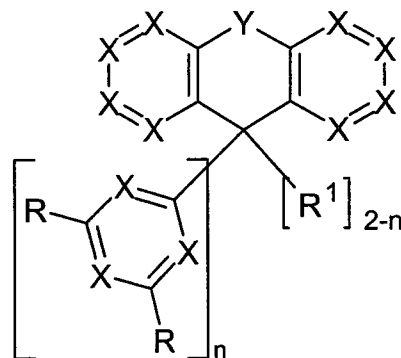
der 3'- und der 5'-Position für die guten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen verantwortlich ist.

Weiterhin wird in der WO 05/053055 ein 9,9-Bis(triazinyl)fluoren, welches an jeder Triazingruppe jeweils in 3,5-Position eine Phenylgruppe trägt, als Lochblockiermaterial in phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen offenbart. Dabei wird der Effekt dieser Verbindung jedoch auf die Anwesenheit der Triazingruppen im Molekül zurückgeführt. Der Anwesenheit von Substituenten in 3,5-Position des Triazins wird keine Bedeutung zugemessen.

Der Übersichtlichkeit halber wird im Folgenden die Struktur und die Nummerierung des 9,9-Diphenylfluorens dargestellt:



Gegenstand der Erfindung sind somit Verbindungen gemäß Formel (1),



Formel (1)

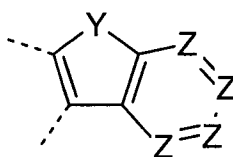
wobei für die verwendeten Symbole gilt:

35

- 4 -

- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N, wobei in jedem Cyclus maximal 3 Gruppen X für N stehen; oder zwei direkt benachbarte Gruppen X stehen für eine Einheit der folgenden Formel (7),

5



Formel (7)

10

wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung der Einheit mit den benachbarten C- bzw. N-Atomen andeutet;

- Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder eine Gruppe ausgewählt aus BR^1 , $C(R^1)_2$, $C(=O)$, $C(=NR^1)$, $C(=C(R^1)_2)$, $Si(R^1)_2$, NR^1 , PR^1 , $P(=O)R^1$, O, S, $S(=O)$, $S(=O)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-NR^1$ oder $CR^1=CR^1$;

- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N, wobei in jedem Cyclus maximal zwei Symbole Z für N stehen;

- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I, Triflat, $B(OR^2)_2$, $B(R^2)_2$, $B(N(R^2)_2)_2$, NAr_2 , $N(R^2)_2$, $SiAr_3$, $Si(R^2)_3$, $C(=O)Ar$, $C(=O)R^2$, OAr , OR^2 , SAr , SR^2 , $S(=O)Ar$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2Ar$, $S(=O)_2R^2$, PAr_2 , $P(R^2)_2$, $P(=O)Ar_2$, $P(=O)(R^2)_2$ oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

- Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar, welche an dasselbe Stickstoff- oder Phosphoratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $B(R^2)$, $C(R^2)_2$,

35

- 5 -

$\text{Si}(\text{R}^2)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{NR}^2$, $\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)_2$, O , S , $\text{S}=\text{O}$, SO_2 , $\text{N}(\text{R}^2)$, $\text{P}(\text{R}^2)$ und $\text{P}(\text{=O})\text{R}^2$, miteinander verknüpft sein;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D , F , Cl , Br , I , CHO , $\text{N}(\text{R}^2)_2$, $\text{N}(\text{Ar})_2$, $\text{C}(\text{=O})\text{Ar}$, $\text{P}(\text{=O})(\text{Ar})_2$, $\text{S}(\text{=O})\text{Ar}$, $\text{S}(\text{=O})_2\text{Ar}$,
 5 $\text{CR}^2=\text{CR}^2\text{Ar}$, CN , NO_2 , $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{B}(\text{OR}^2)_2$, $\text{B}(\text{R}^2)_2$, $\text{B}(\text{N}(\text{R}^2)_2)_2$, OSO_2R^2 ,
 eine geradkettige Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxy-
 gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische
 Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40
 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2
 10 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte
 CH_2 -Gruppen durch $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{Si}(\text{R}^2)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$, $\text{C}=\text{O}$,
 $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{Se}$, $\text{C}=\text{NR}^2$, $\text{P}(\text{=O})(\text{R}^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S oder CONR^2
 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ,
 15 Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches
 oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen
 Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2
 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe
 mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere
 Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser
 20 Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte
 Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches,
 aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D oder ein
 25 aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlen-
 wasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch F
 ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte
 Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches,
 aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

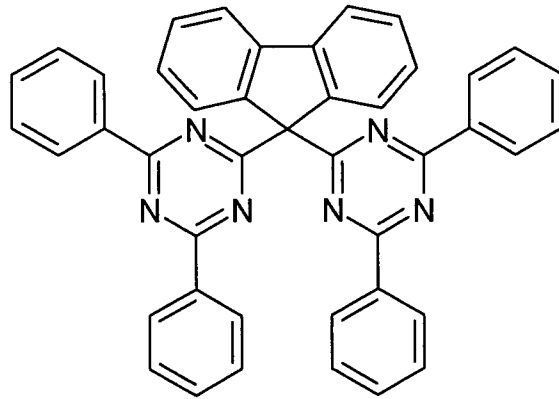
30

n ist 1 oder 2;

dabei ist die folgende Verbindung von der Erfindung ausgenommen:

35

- 6 -



5

10 Bevorzugt weisen die Verbindungen gemäß Formel (1) eine Glasübergangstemperatur T_G von größer als $70\text{ }^\circ\text{C}$ auf, besonders bevorzugt größer als $100\text{ }^\circ\text{C}$, ganz besonders bevorzugt größer als $110\text{ }^\circ\text{C}$.

15 Wie aus der Formel (1) hervorgeht, bedeutet $n = 2$, dass in der Verbindung zwei Arylreste, welche in 3,5-Position substituiert sind, in der 9,9-Position des Fluorens bzw. des entsprechenden Derivats gebunden sind, während $n = 1$ bedeutet, dass ein solcher Arylrest vorhanden ist und weiterhin eine Gruppe R^1 .

20 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 1 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 Aryl-

25 gruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Pyren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

30

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 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

35 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 kurze, nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, Benzophenon, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Ebenso werden unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem Systeme verstanden, in denen mehrere Aryl- bzw. Heteroarylgruppen durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, beispielsweise Biphenyl, Terphenyl oder Bipyridin.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl und 2,2,2-Trifluorethyl verstanden. Unter einer Alkenylgruppe im Sinne dieser Erfindung werden insbesondere Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl und Cyclooctenyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe im Sinne dieser Erfindung werden insbesondere Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Benzanthracen, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen,

Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen,
Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydro-
pyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen,
Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran,
Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol,
5 Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin,
Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin,
Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol,
Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol,
Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol,
10 Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol,
Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-
Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-
Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin,
Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-
15 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-
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.

20

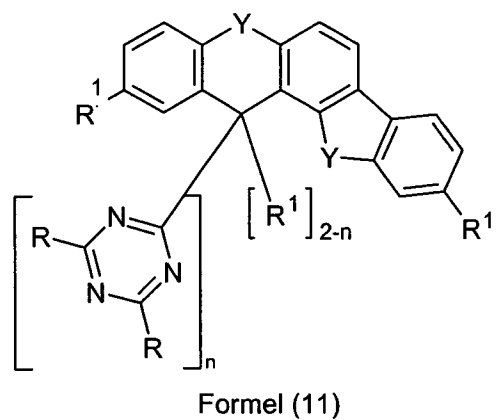
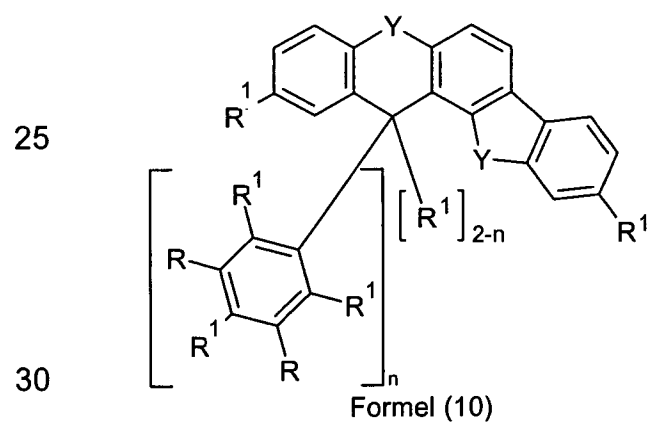
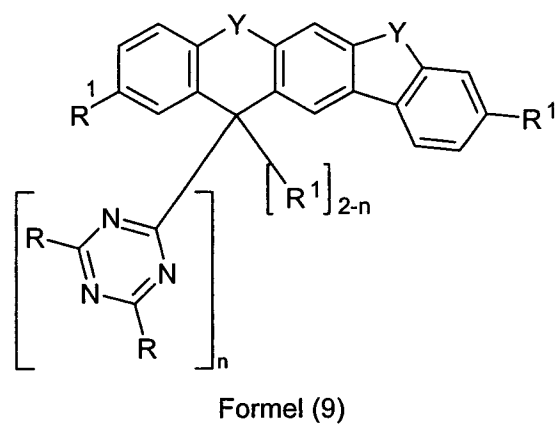
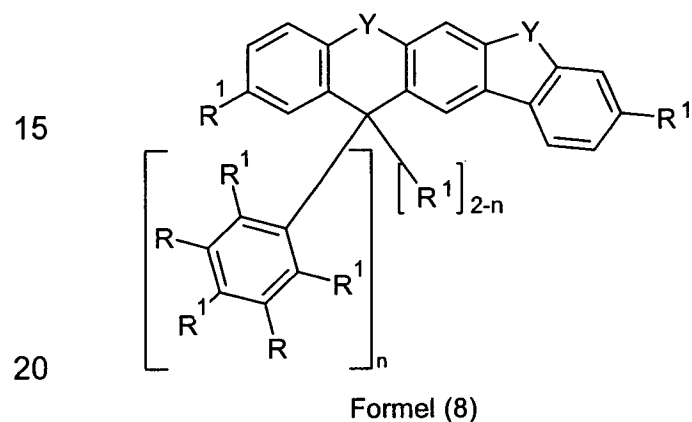
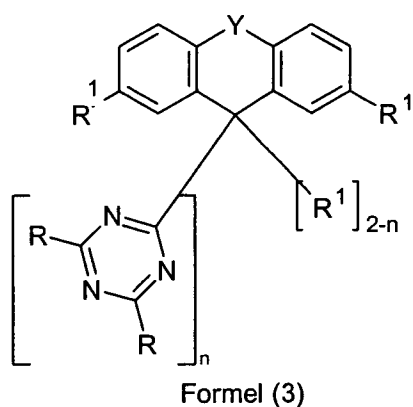
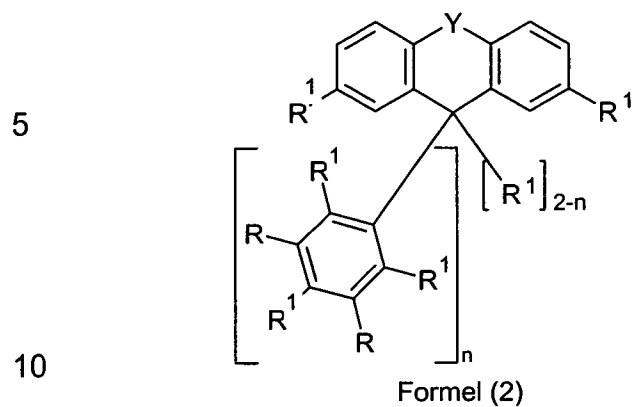
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol X
gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR¹ oder N, wobei
maximal ein Symbol X pro Cyclus in der Fluoreneinheit für N steht und
wobei entweder alle Symbole X in den Substituenten in 9-Position der
25 Fluoreneinheit für CR¹ stehen oder alle Symbole X für N stehen. In einer
weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen genau zwei
benachbarte Gruppen X für eine Einheit der oben genannten Formel (7).
Die Substituenten in der 9-Position des Fluorens stehen also bevorzugt für
3,5-substituiertes Phenyl oder Triazin. Entsprechendes gilt, wenn die
30 zentrale Einheit kein Fluoren, sondern eines der anderen von Formel (1)
umfassten Derivate darstellt. Besonders bevorzugt steht das Symbol X für
CR¹.

35

Das Symbol Z in der Einheit gemäß Formel (7) steht bevorzugt für CR¹.

- 9 -

Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1) sind die Verbindungen gemäß Formel (2), (3), (8), (9), (10) und (11),

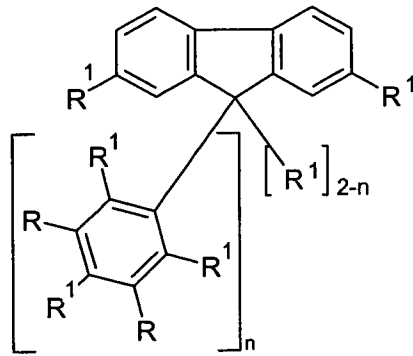


wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben aufgeführten Bedeutungen haben.

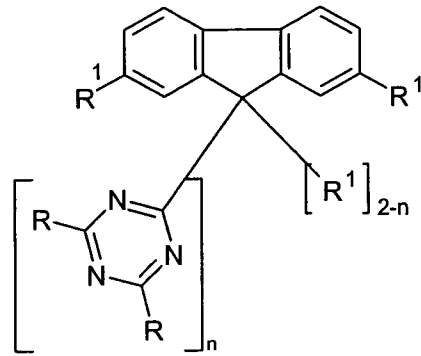
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol Y in Verbindungen der Formel (1), (2), (3), (8), (9), (10) oder (11) in dem Sechsring für eine Einfachbindung oder für eine Gruppen ausgewählt aus $C(R^1)_2$, O oder NR^1 , besonders bevorzugt für eine Einfachbindung, und in dem Fünfring bevorzugt für eine Gruppe, ausgewählt aus $C(R^1)_2$, O oder NR^1 , besonders bevorzugt für $C(R^1)_2$ oder N, ganz besonders bevorzugt $C(R^1)_2$.

Bevorzugt sind daher die Verbindungen gemäß den Formeln (2a), (3a), (8a), (8b), (9a), (9b), (10a), (10b), (11a) und (11b),

10

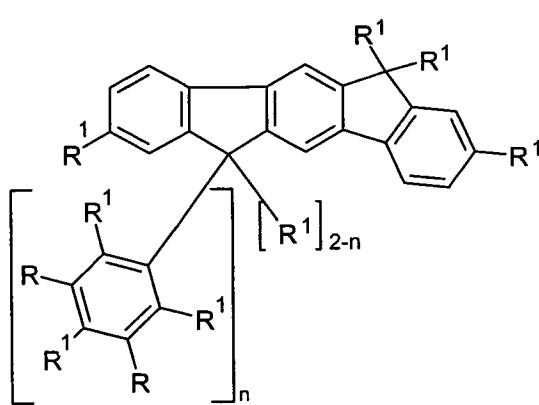


Formel (2a)

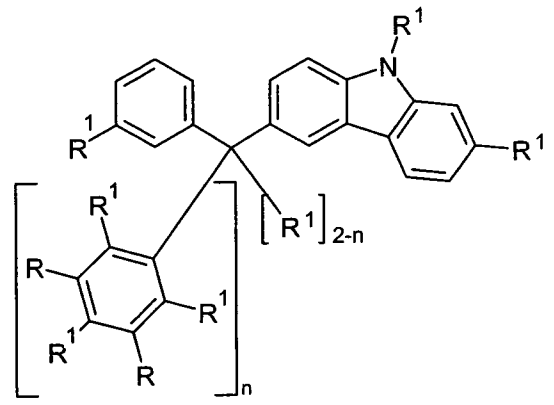


Formel (3a)

20



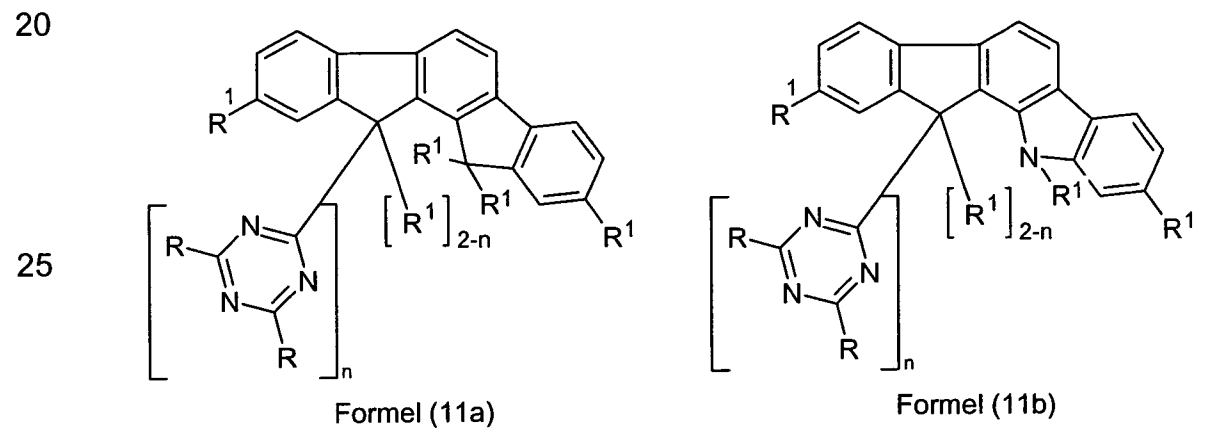
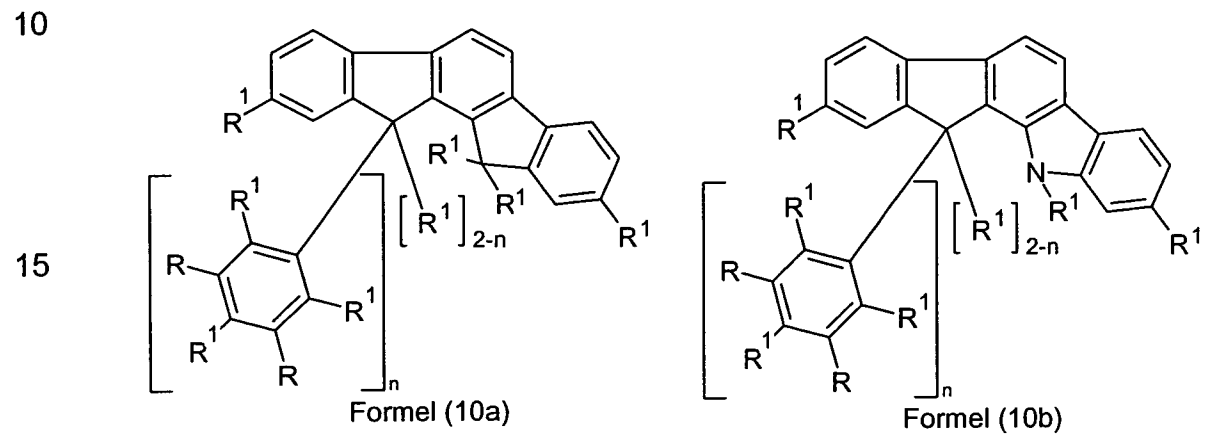
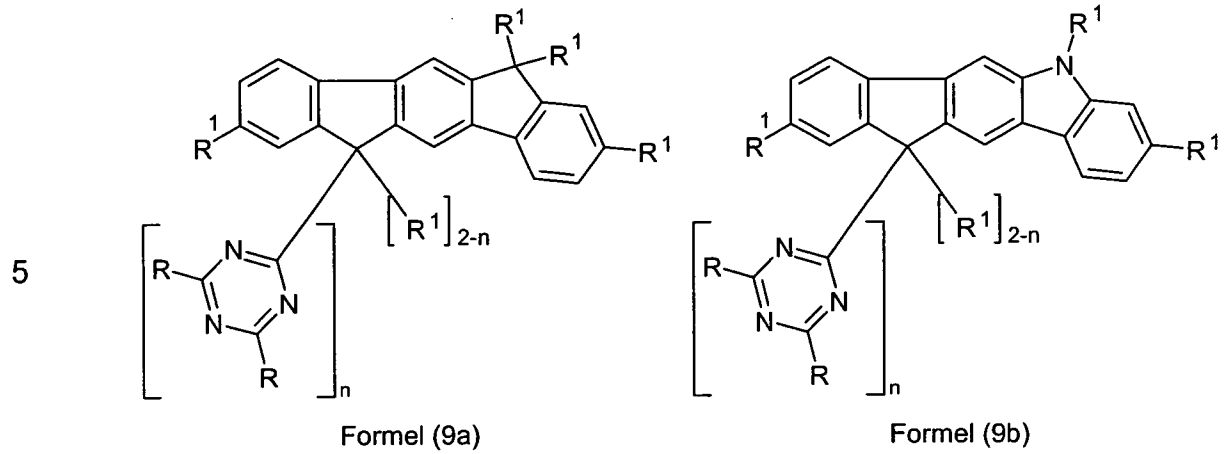
Formel (8a)



Formel (8b)

30

35

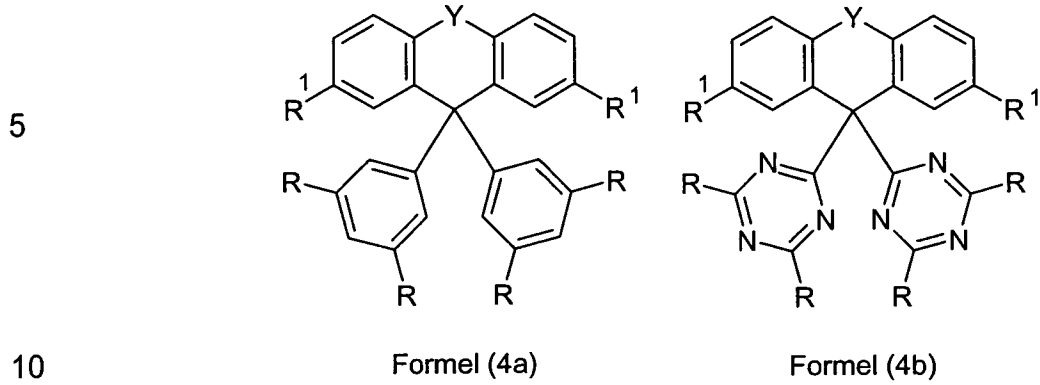


30 wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen haben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist $n = 2$.

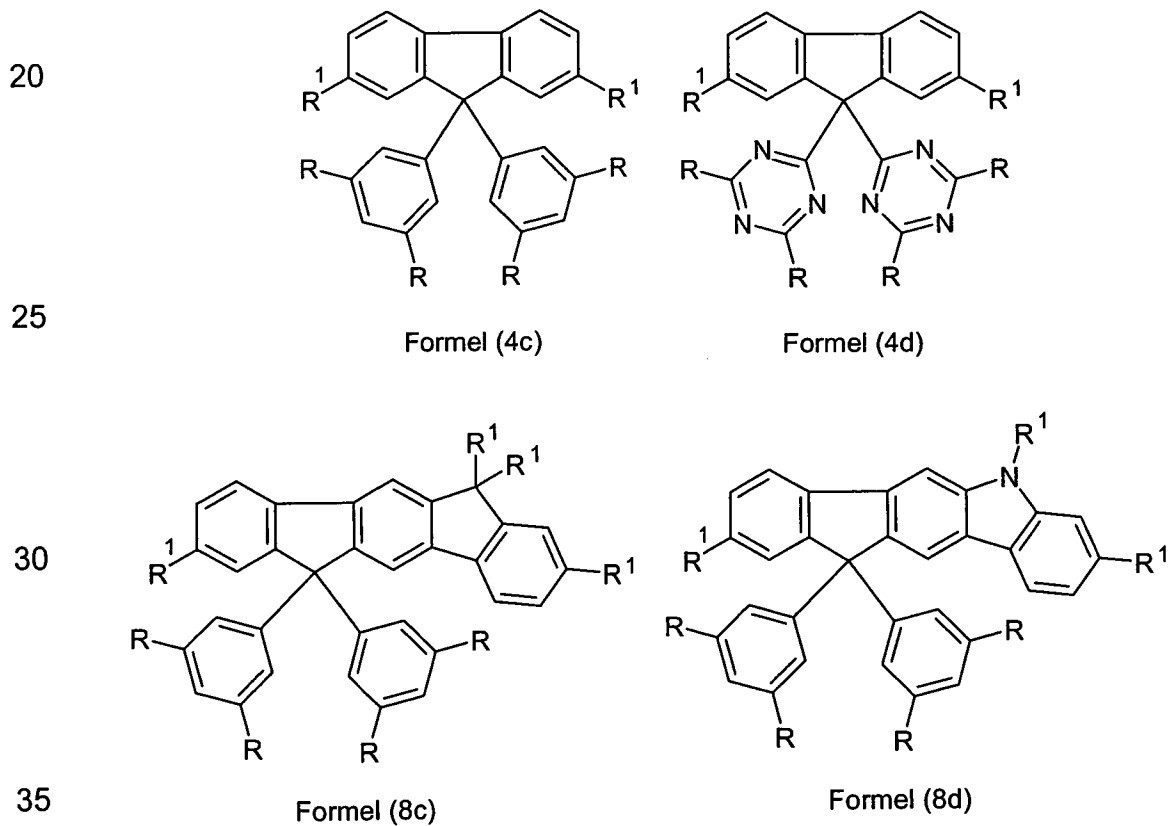
35

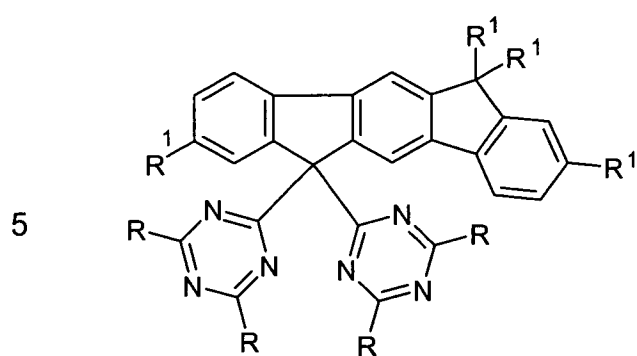
Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1) sind die Verbindungen gemäß Formel (4a) und (4b),



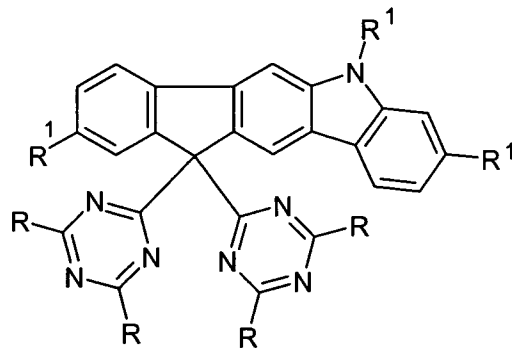
wobei die verwendeten Symbole die oben aufgeführten Bedeutungen haben.

15 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind die Verbindungen der folgenden Formeln (4c), (4d), (8c), (8d), (9c), (9d), (10c), (10d), (11c) und (11d)

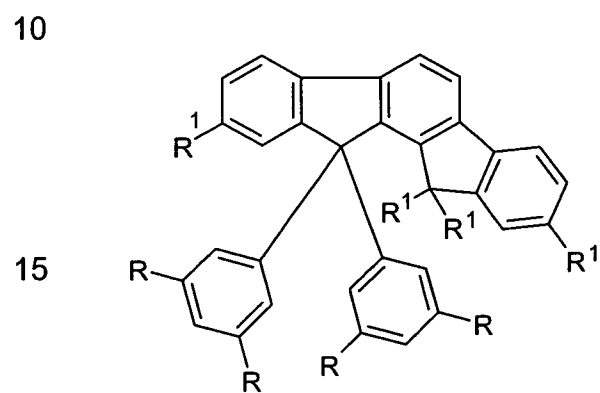




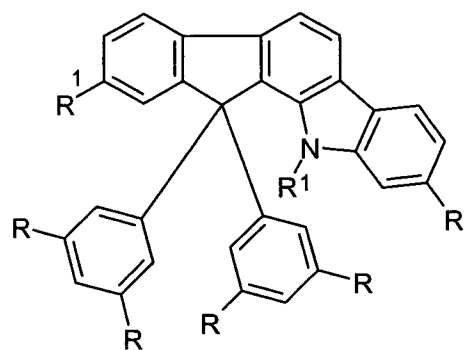
Formel (9c)



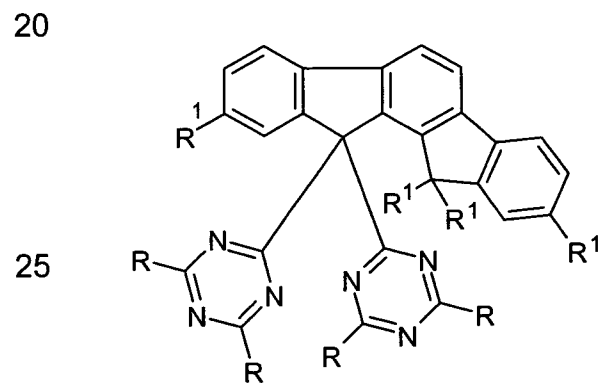
Formel (9d)



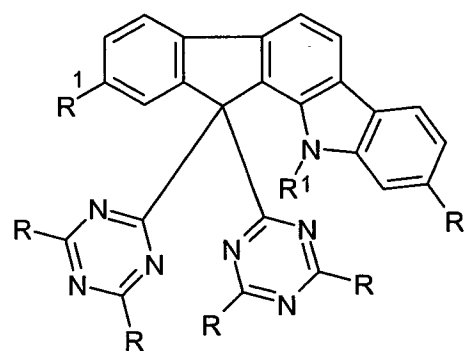
Formel (10c)



Formel (10d)



Formel (11c)



Formel (11d)

30 wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen haben.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol R in Verbindungen der oben genannten Formels gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für NAr_2 , C(=O)Ar , P(=O)Ar_2 oder für ein

- 14 -

aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein kann. Besonders bevorzugt steht R, wenn es an eine Phenylgruppe gebunden ist, gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, bei jedem Auftreten für NAr_2 oder $C(=O)Ar$, ganz besonders bevorzugt für NAr_2 . Besonders bevorzugt steht R, wenn es an eine Triazin-
 5 gruppe gebunden ist, für eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen. Weiterhin bevorzugte Substituenten R sind Cl, Br, I und Triflat, insbesondere Br, da dies wertvolle Intermediate bei der Synthese weiterer erfindungsgemäßer Verbindungen sind.

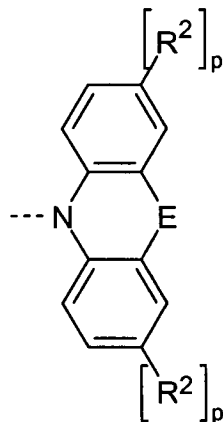
10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind alle Symbole R in Verbindungen der oben genannten Formeln gleich gewählt. Diese Bevorzugung lässt sich durch die leichtere synthetische Zugänglichkeit der Verbindungen erklären.

15

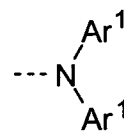
Wenn der Rest R bzw. R^1 für eine Gruppe $N(Ar)_2$ steht, so ist diese Gruppe bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der Formel (5) oder der Formel (6),

20



25

Formel (5)



30

Formel (6)

wobei R^2 die oben aufgeführte Bedeutung hat und weiterhin gilt:

E steht für eine Einfachbindung, O, S, $N(R^2)$ oder $C(R^2)_2$;

35

- Ar¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 15 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, bevorzugt eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 18 bis 30 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 18 bis 22 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann;
- p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

Besonders bevorzugt steht Ar¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-, 3- oder 4-Triphenylamin, 1- oder 2-Naphthyldiphenylamin, welches jeweils über die Naphthyl- oder die Phenylgruppe gebunden sein kann, oder 1- oder 2-Dinaphthylphenylamin, welches jeweils über die Naphthyl- oder die Phenylgruppe gebunden sein kann, N-Carbazolyl oder N-Phenyl-2-carbazolyl oder N-Phenyl-3-carbazolyl. Diese Gruppen können jeweils durch eine oder mehrere Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder durch Fluor substituiert sein.

Wenn der Rest R bzw. R¹ ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem darstellt, so ist dieses bevorzugt ausgewählt aus aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 20 aromatischen Ringatomen, ganz besonders bevorzugt aus Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Anthracenyl, Phenylanthracenyl, 1- oder 2-Naphthylanthracenyl, Binaphthyl, Pyrenyl, Fluoranthenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzanthracenyl, N-Benzimidazolyl, Phenyl-N-benzimidazolyl, N-Phenylbenzimidazolyl oder Phenyl-N-phenylbenzimidazolyl.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol R¹ in Verbindungen der oben genannten Formeln gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, F, N(Ar)₂, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)₂, S(=O)Ar, S(=O)₂Ar, CR²=CR²Ar, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10

C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$ oder O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol R^1 in Verbindungen der oben genannten Formeln gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, F, $N(Ar)_2$, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Insbesondere steht R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, F, Methyl, Ethyl, isopropyl oder tert-Butyl, insbesondere für H. Bei Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, sind auch lineare oder verzweigte Alkylketten mit bis zu 10 C-Atomen bevorzugt.

Bevorzugte Reste R^1 , die bei entsprechender Wahl von Y in der Brücke Y enthalten sind, sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten und sind bevorzugt ausgewählt aus H, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen oder verzweigten Alkylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$ oder $-O-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder Arylgruppen mit 6 bis 20 C-Atomen oder Heteroarylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme; dabei können zwei der Reste R^1 , die beide

- 17 -

an Y gebunden sind, auch miteinander ein Ringsystem bilden und so ein Spirosystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R^1 , die an die Brücken Y gebunden sind, sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten und sind ausgewählt aus Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder Arylgruppen mit 6 bis 14 C-Atomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können; dabei können zwei Reste R^1 auch miteinander ein Ringsystem bilden. Bei Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, sind auch lineare oder verzweigte Alkylketten mit bis zu 10 C-Atomen bevorzugt. Wenn die Brücke Y eine Gruppe NR^1 ist, ist die Gruppe R^1 auch besonders bevorzugt gewählt aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen.

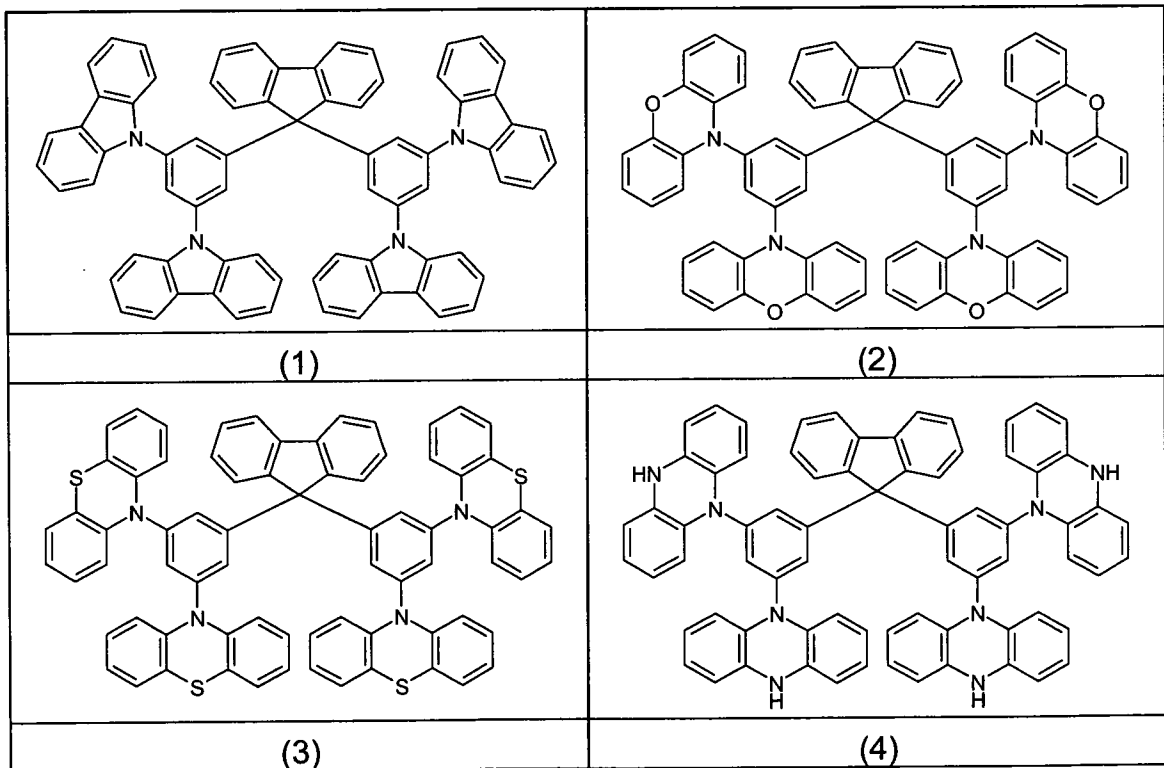
Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den Formeln (1) bis (4) sind die im Folgenden abgebildeten Strukturen (1) bis (276).

15

20

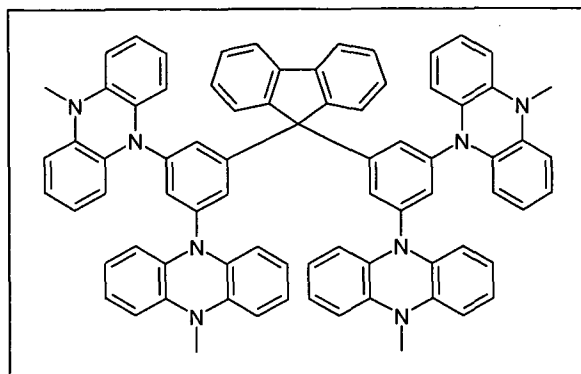
25

30

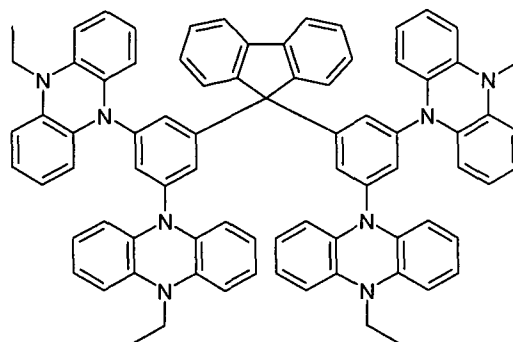


35

5

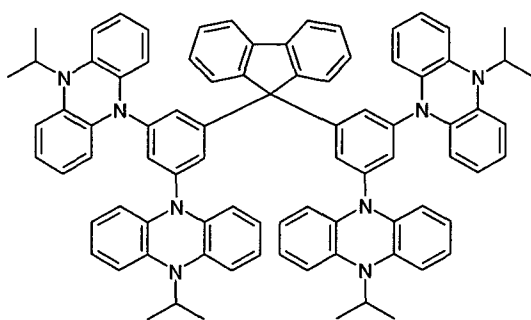


(5)

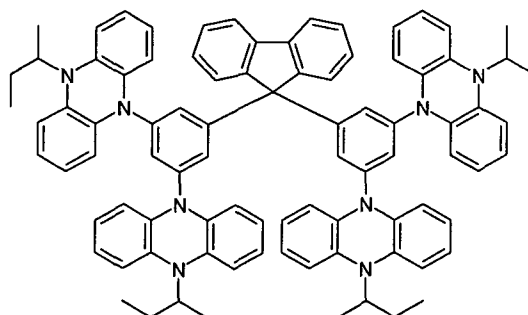


(6)

10

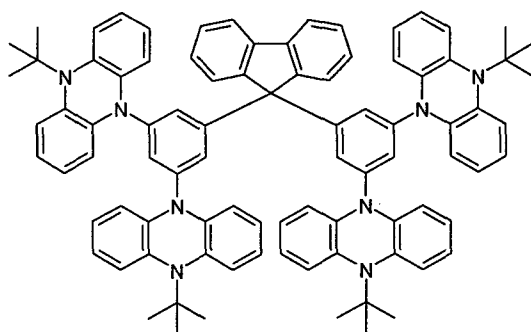


(7)

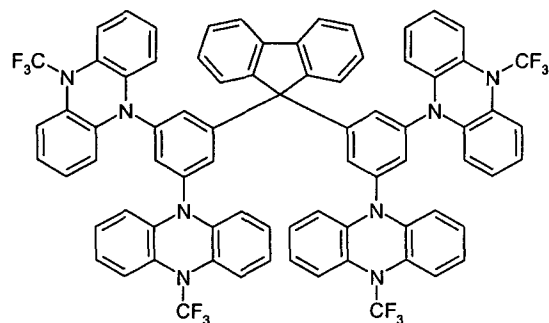


(8)

15

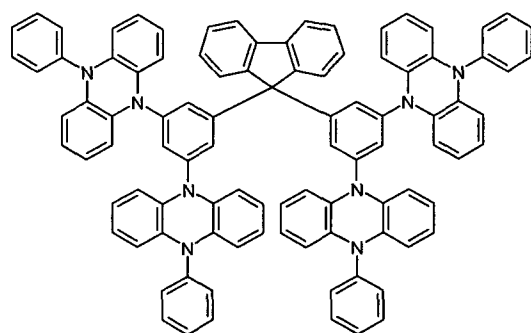


(9)

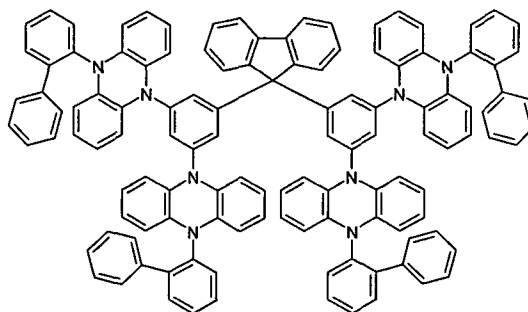


(10)

20



(11)

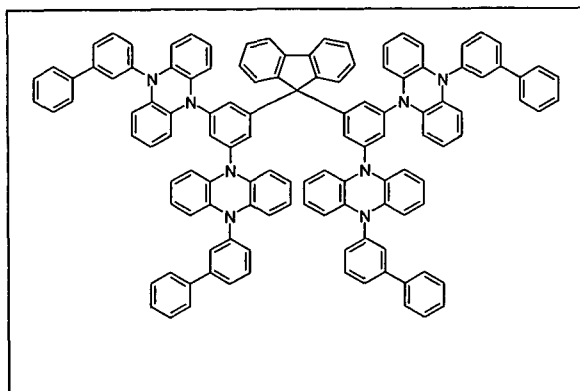


(12)

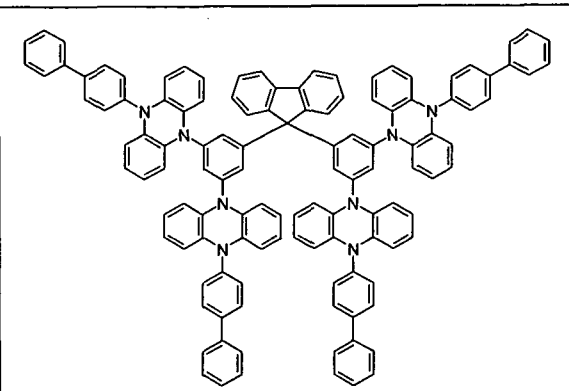
30

35

5

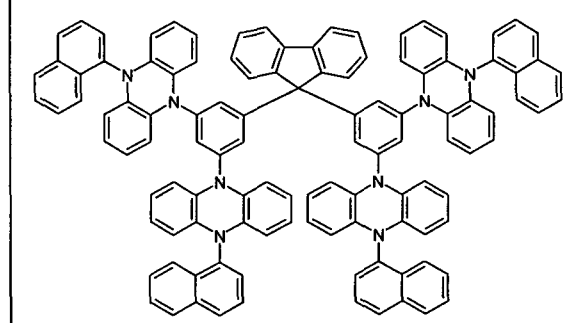


(13)

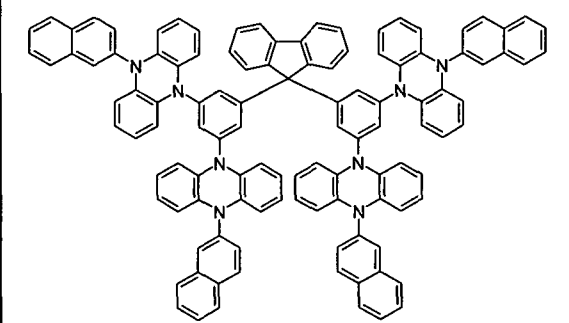


(14)

10



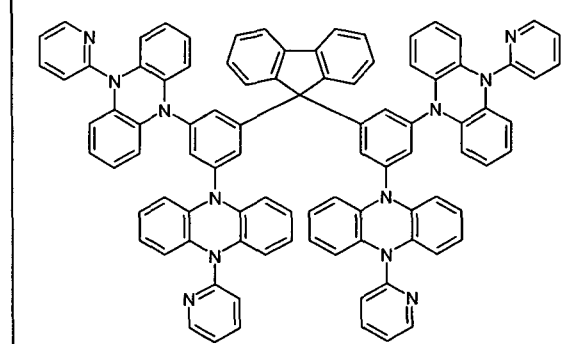
(15)



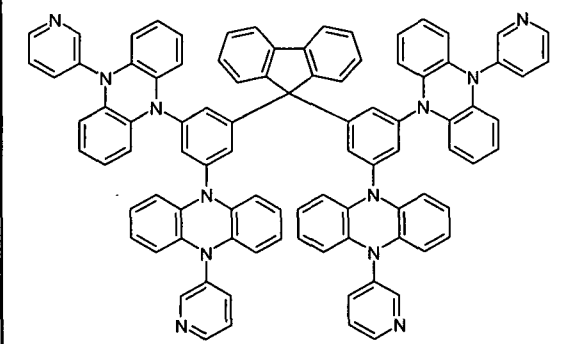
(16)

15

20



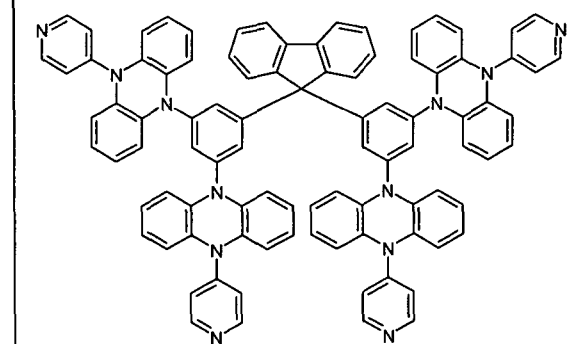
(17)



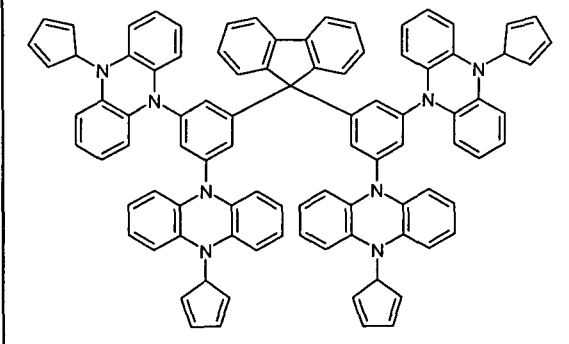
(18)

25

30



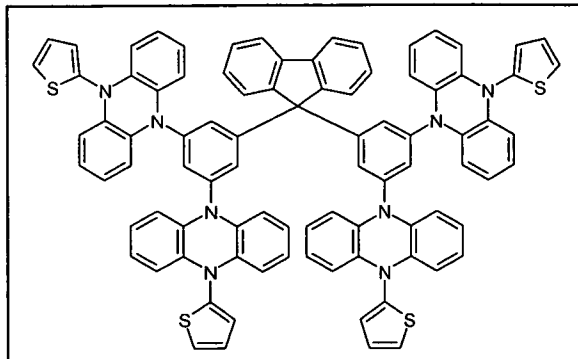
(19)



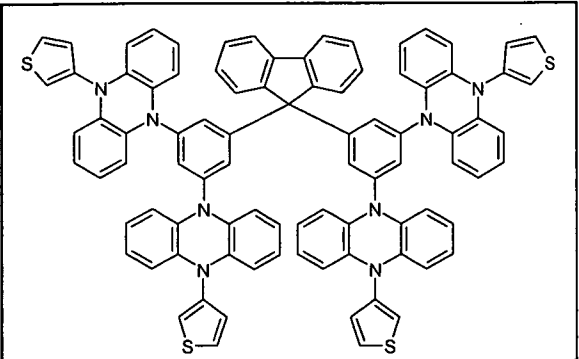
(20)

35

5

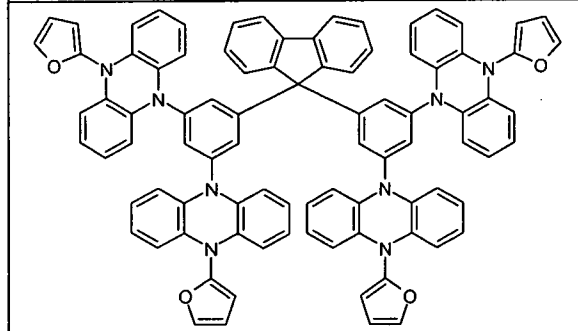


(21)

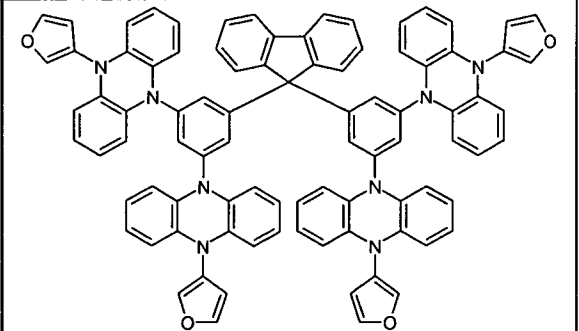


(22)

10

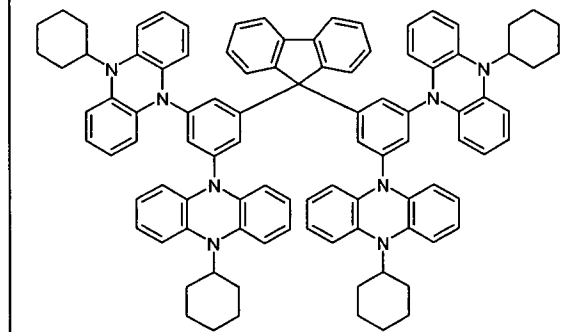


(23)

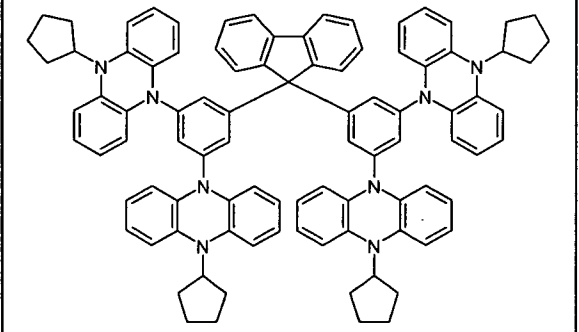


(24)

15



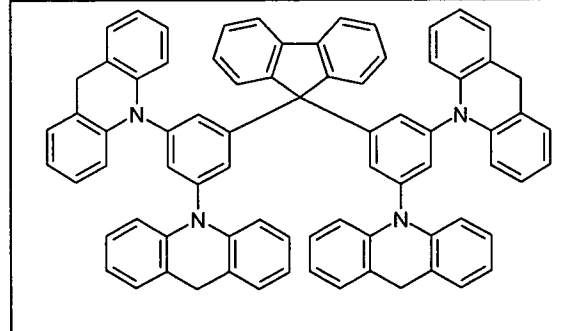
(25)



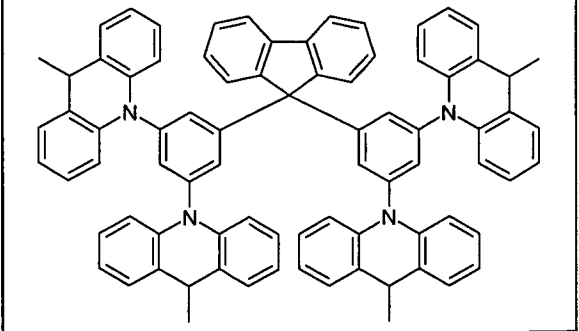
(26)

20

25



(27)

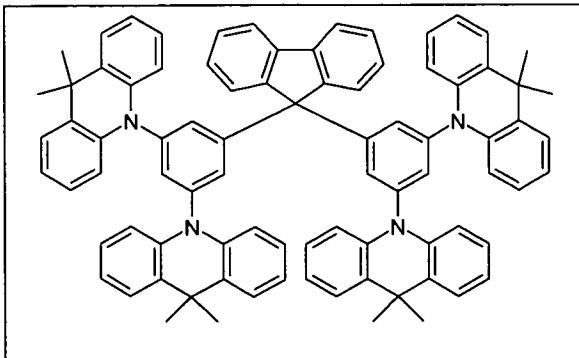


(28)

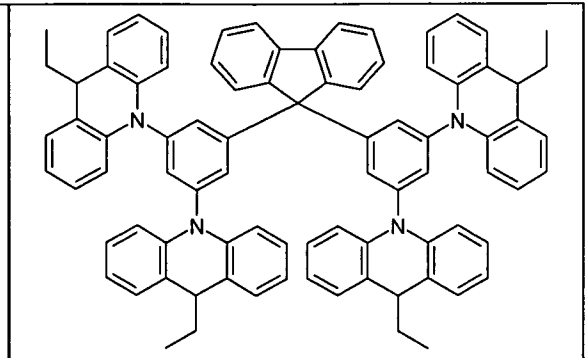
30

35

5

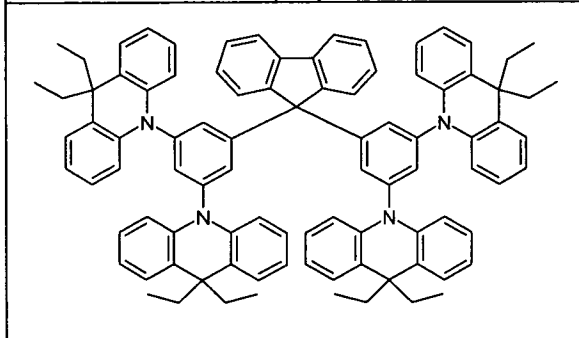


(29)

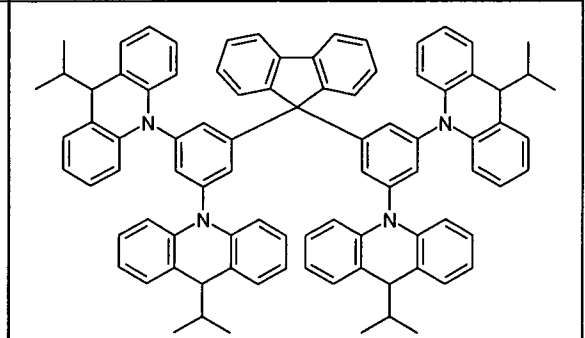


(30)

10

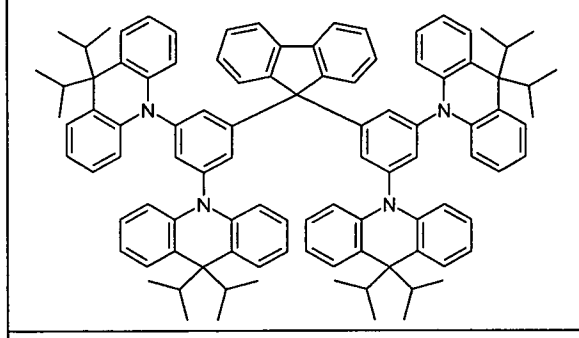


(31)

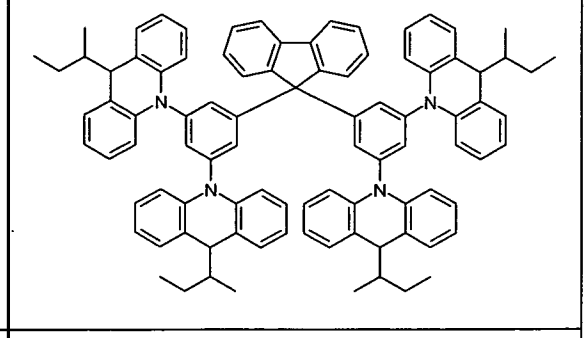


(32)

15

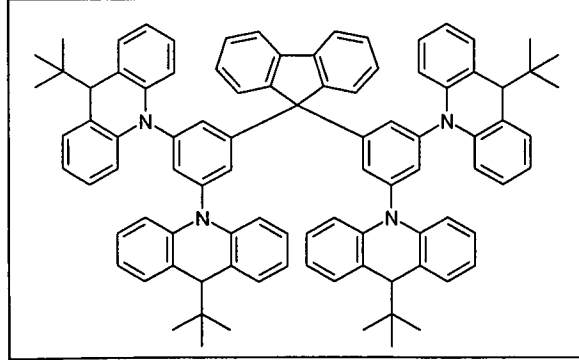


(33)

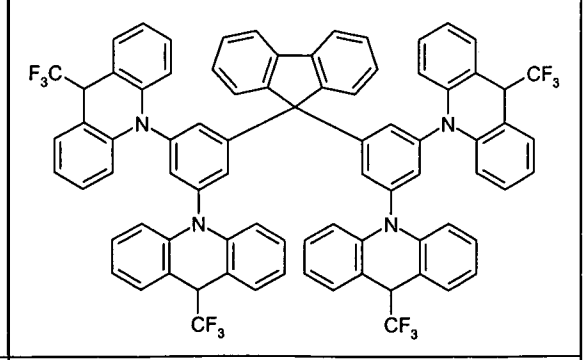


(34)

20



(35)



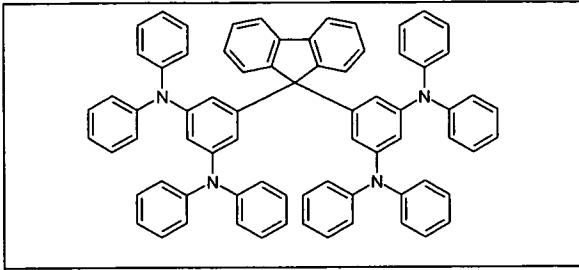
(36)

25

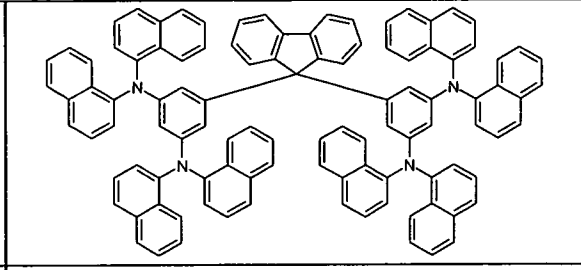
30

35

5

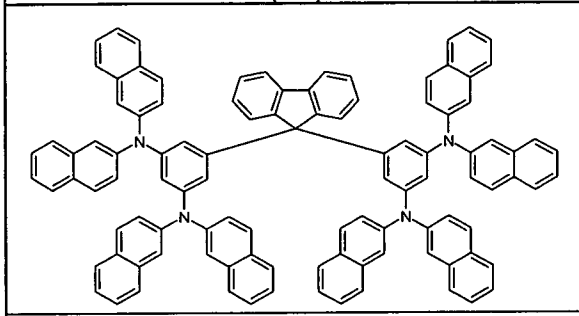


(37)

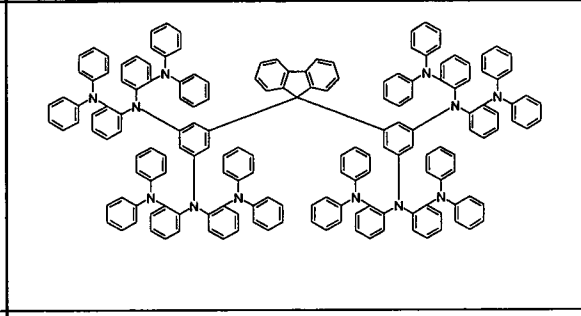


(38)

10

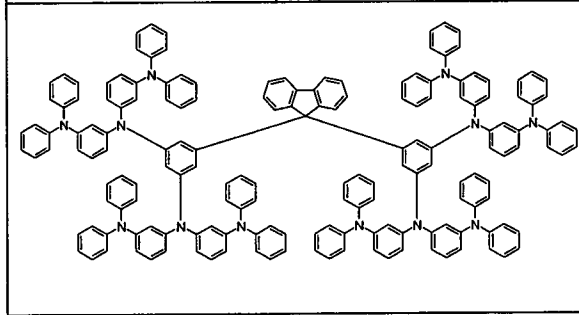


(39)

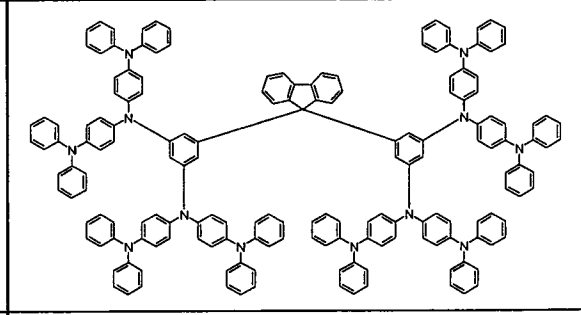


(40)

15

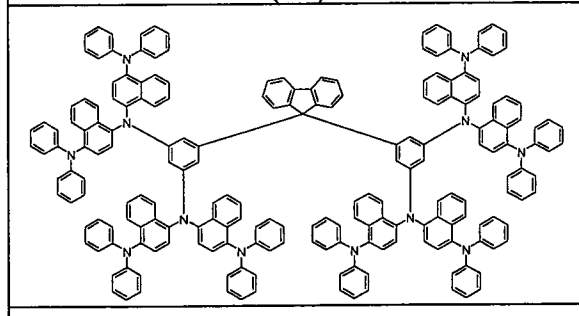


(41)

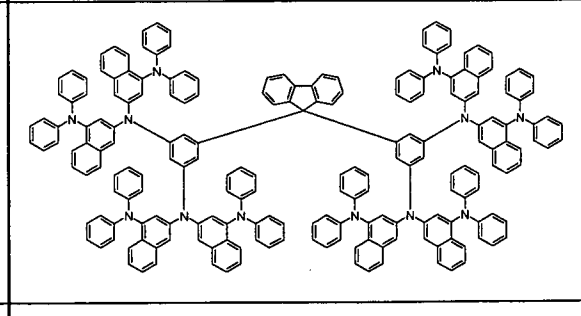


(42)

20

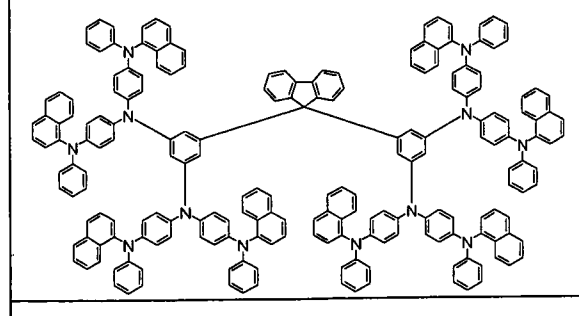


(43)

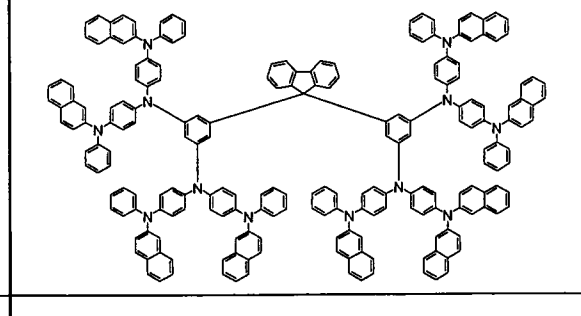


(44)

25



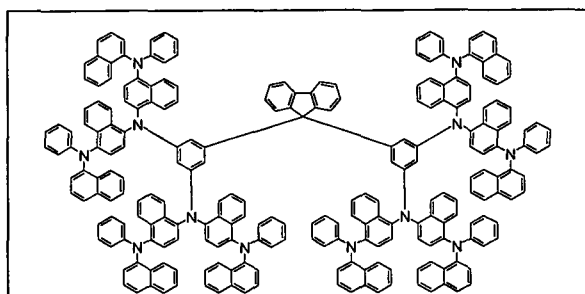
(45)



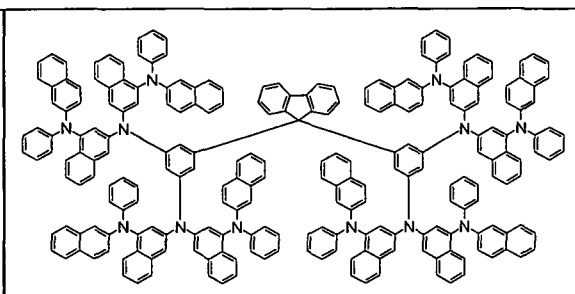
(46)

35

5

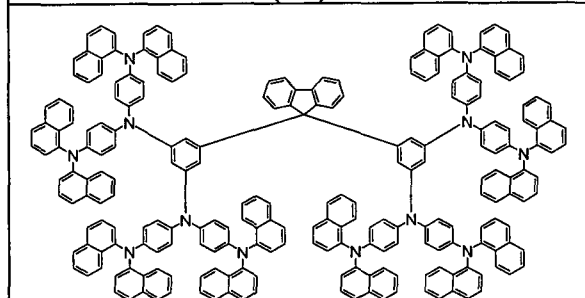


(47)

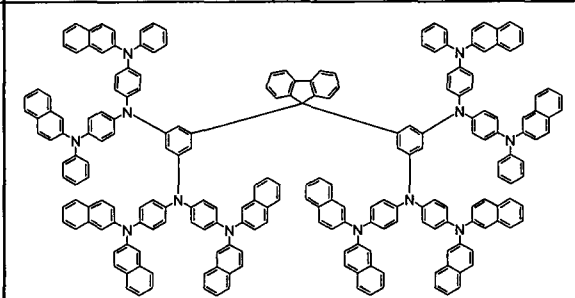


(48)

10

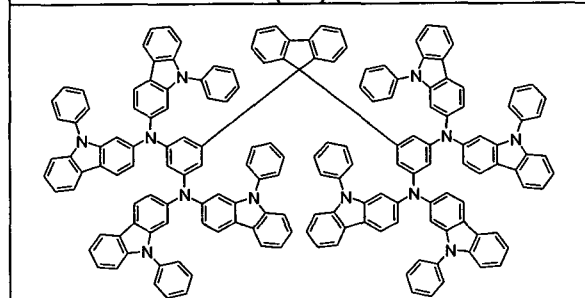


(49)

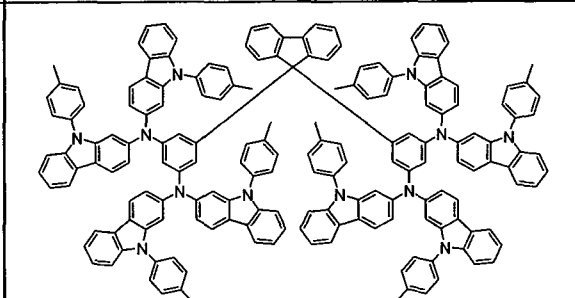


(50)

15

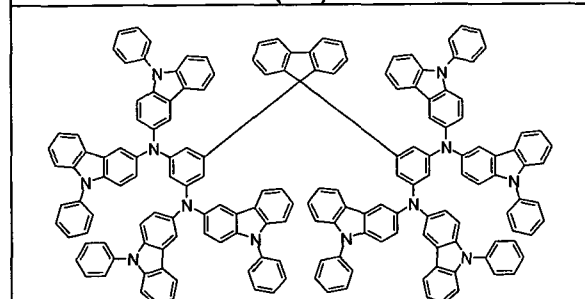


(51)

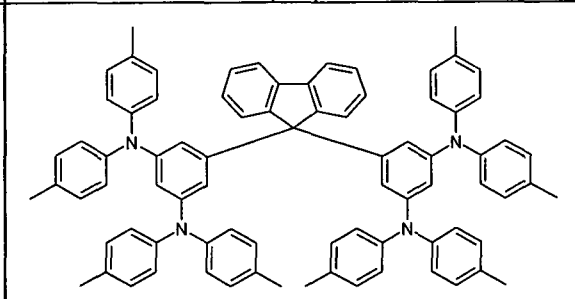


(52)

20



(53)

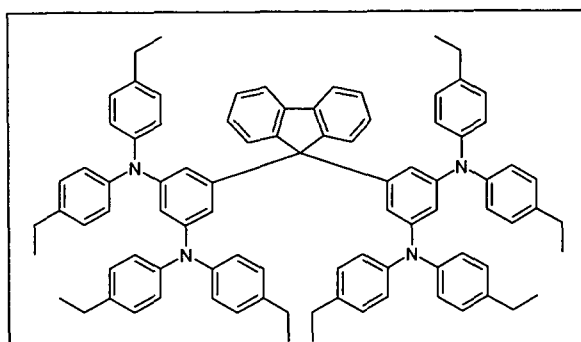


(54)

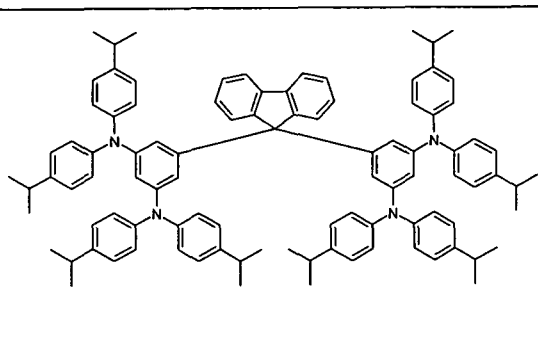
30

35

5

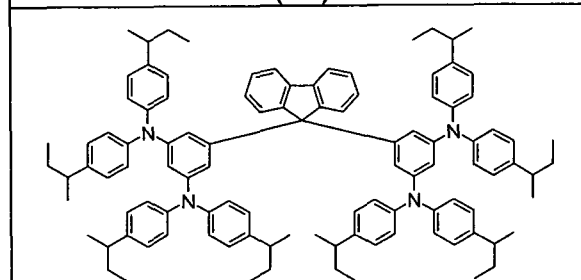


(55)

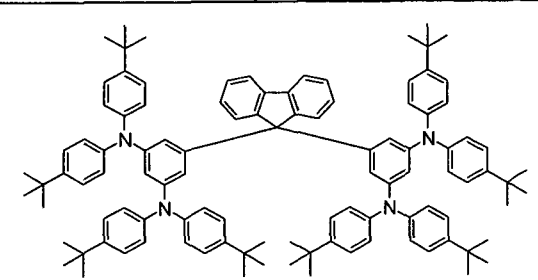


(56)

10

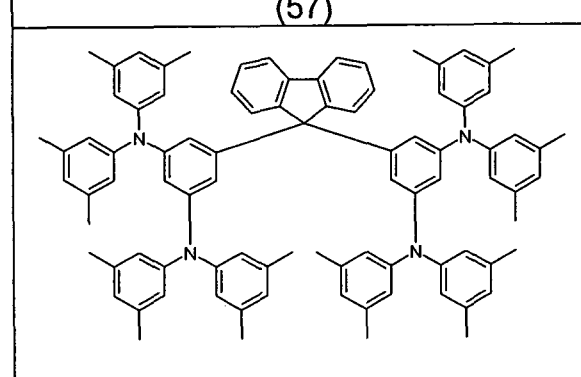


(57)

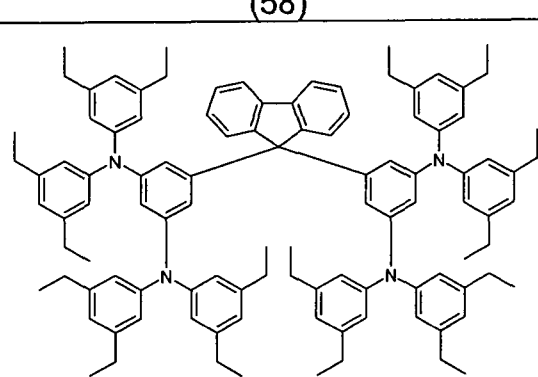


(58)

15



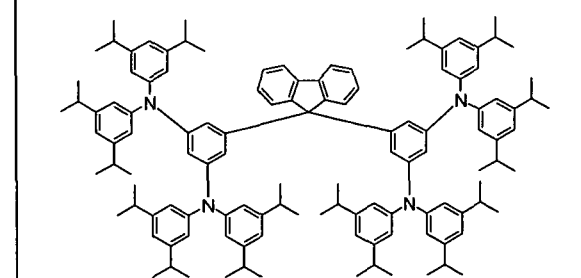
(59)



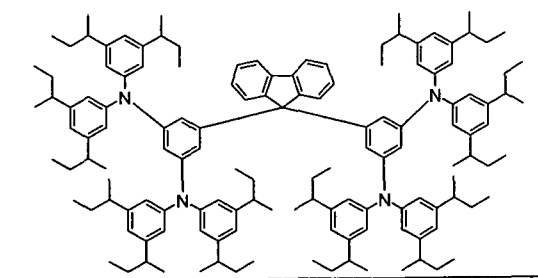
(60)

20

25



(61)

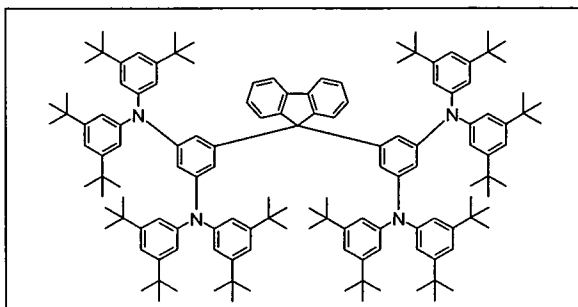


(62)

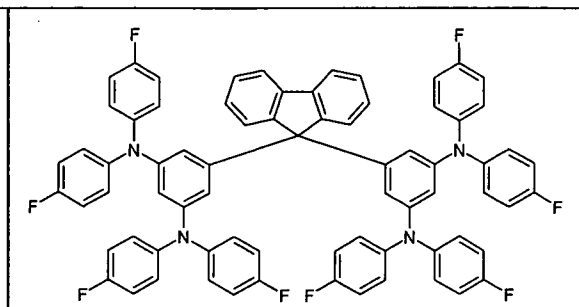
30

35

5

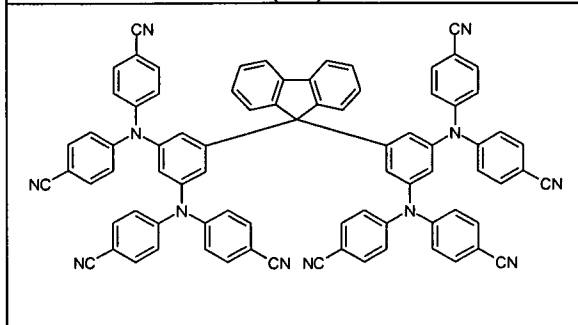


(63)

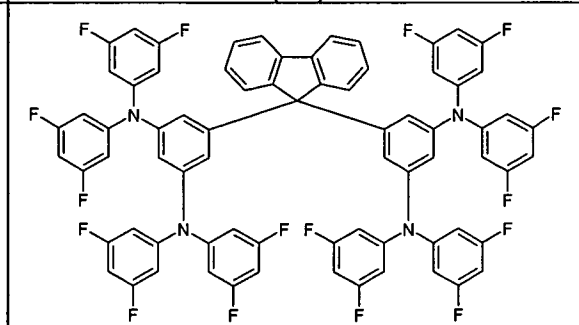


(64)

10

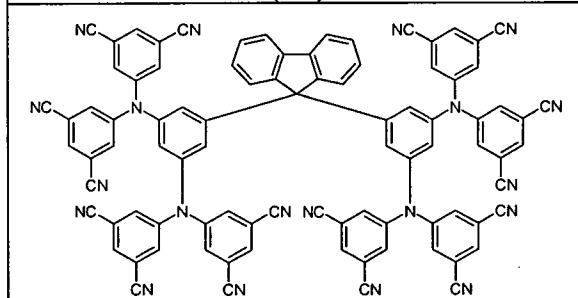


(65)

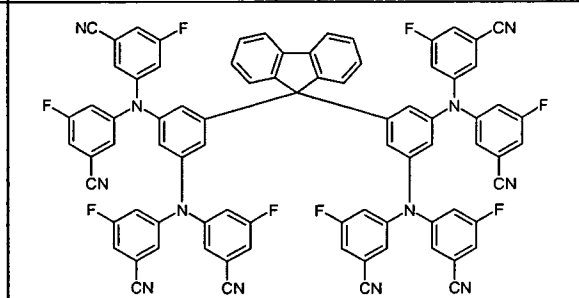


(66)

15



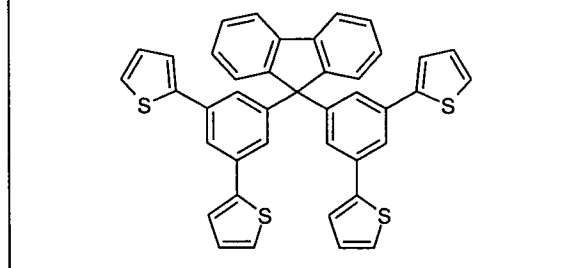
(67)



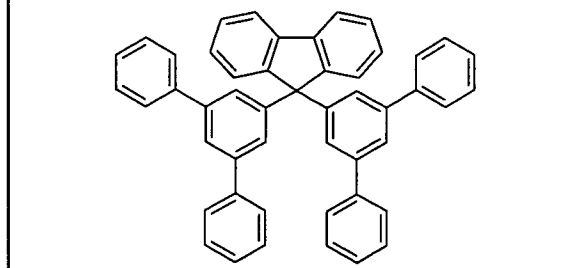
(68)

20

25



(69)

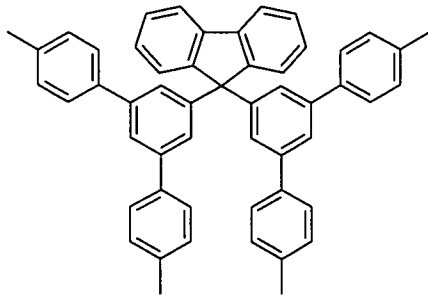


(70)

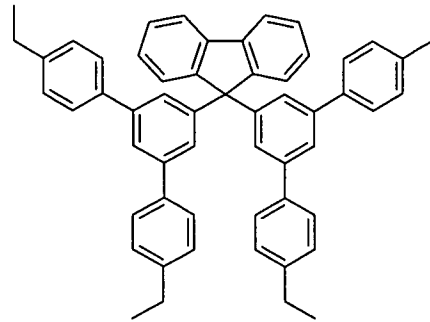
30

35

5

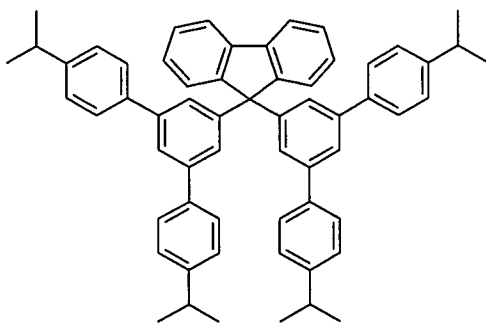


(71)

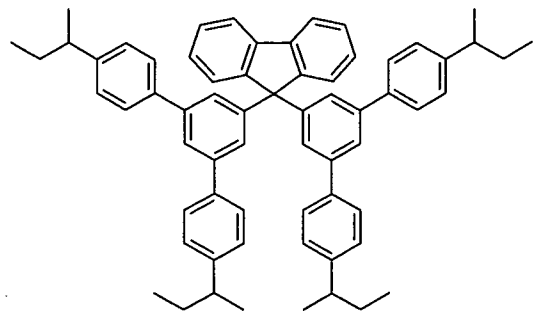


(72)

10

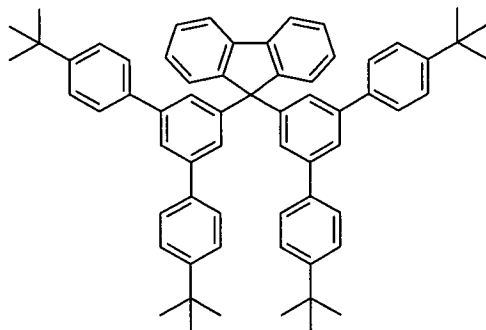


(73)

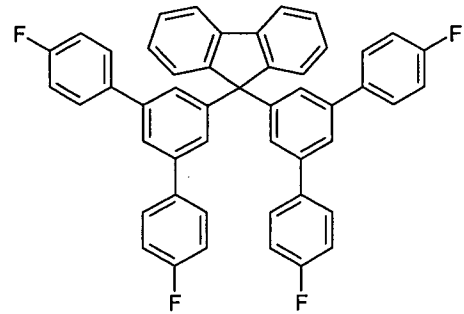


(74)

15



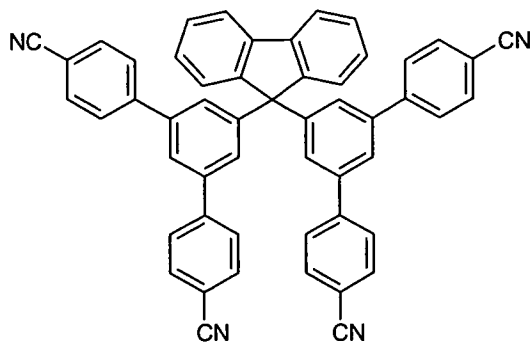
(75)



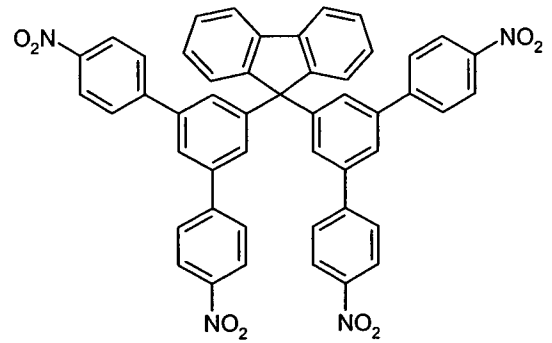
(76)

20

25



(77)

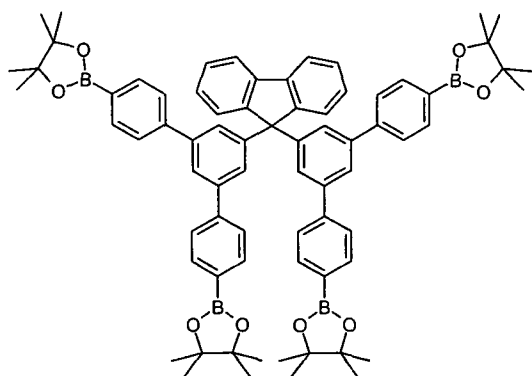


(78)

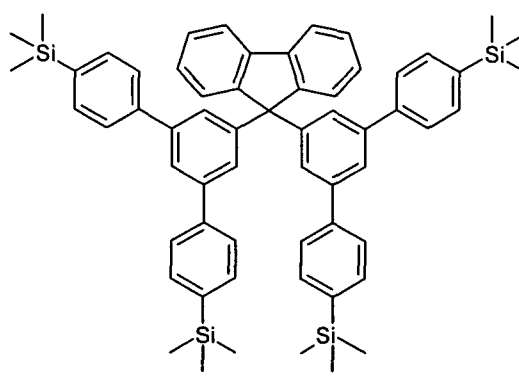
30

35

5

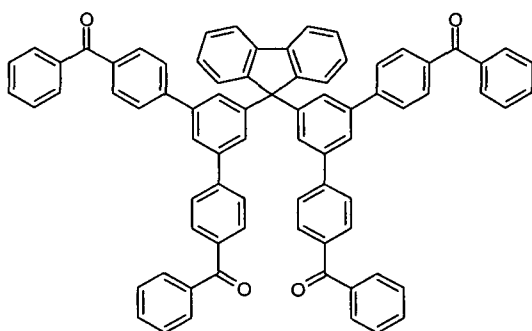


(79)

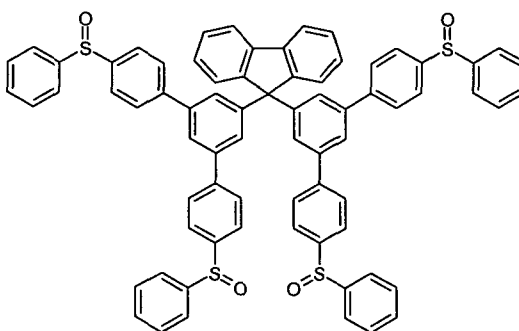


(80)

10



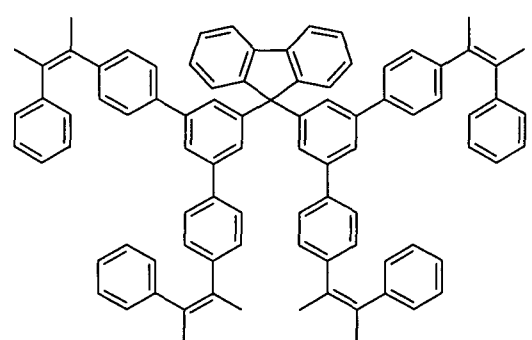
(81)



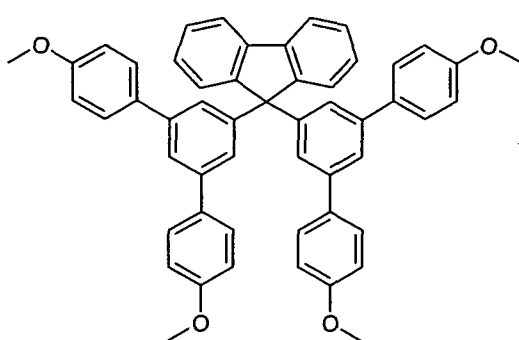
(82)

15

20



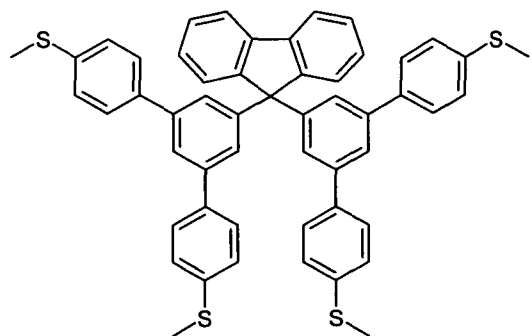
(83)



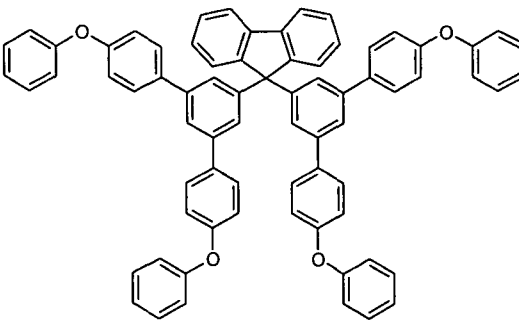
(84)

25

30



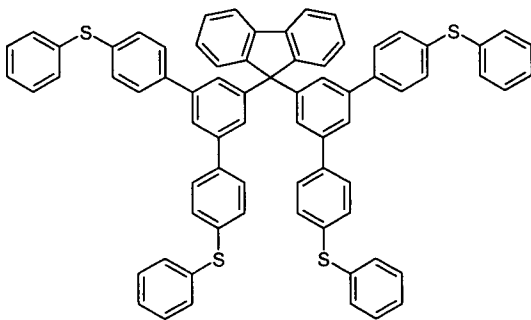
(85)



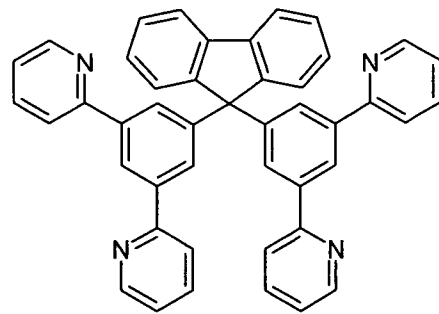
(86)

35

5

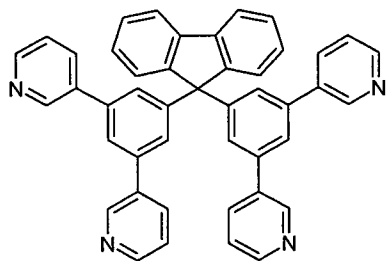


(87)

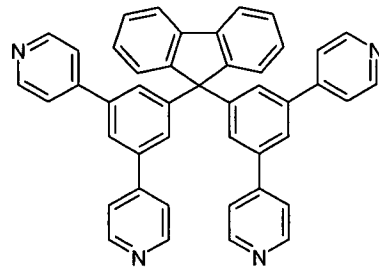


(88)

10

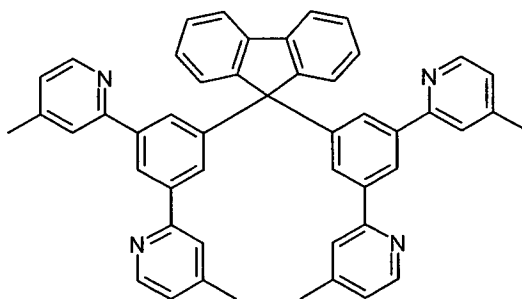


(89)

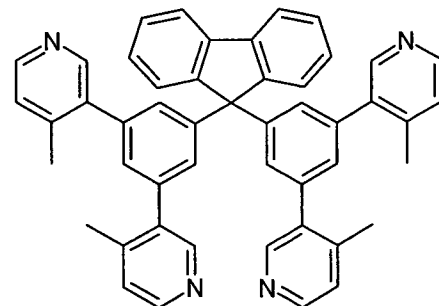


(90)

15



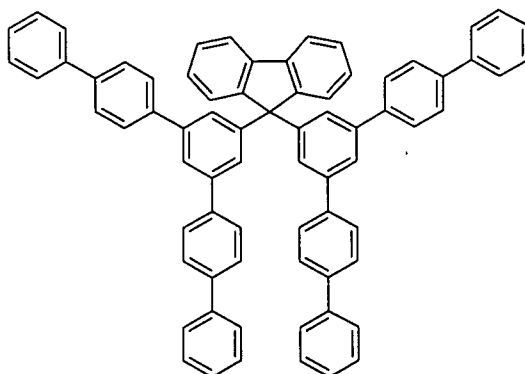
(91)



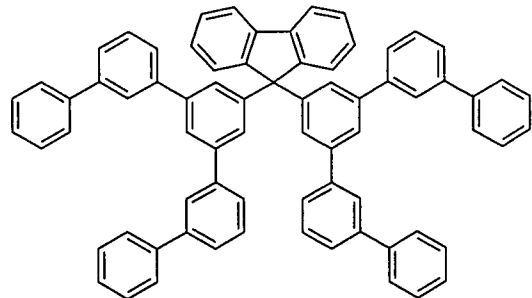
(92)

20

25



(93)

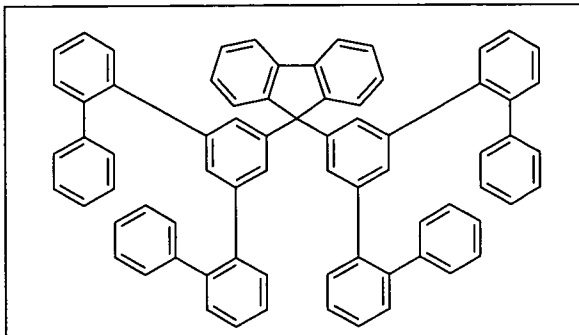


(94)

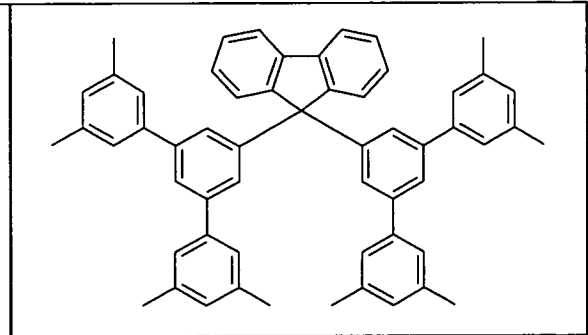
30

35

5

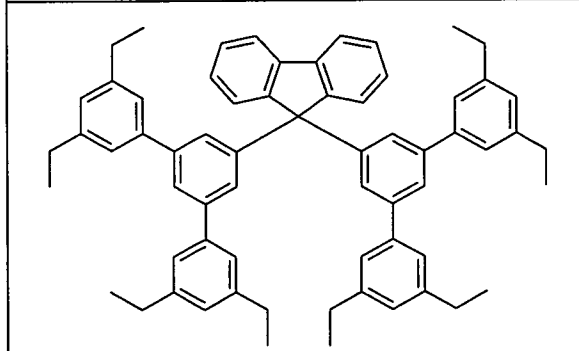


(95)

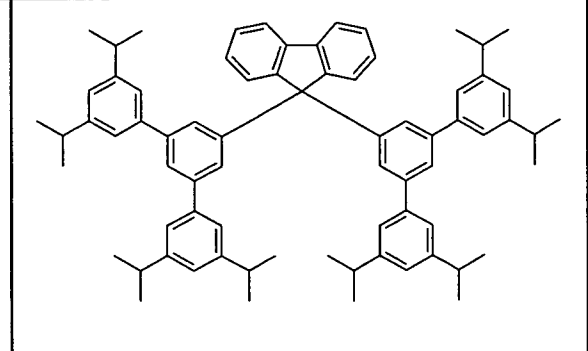


(96)

10

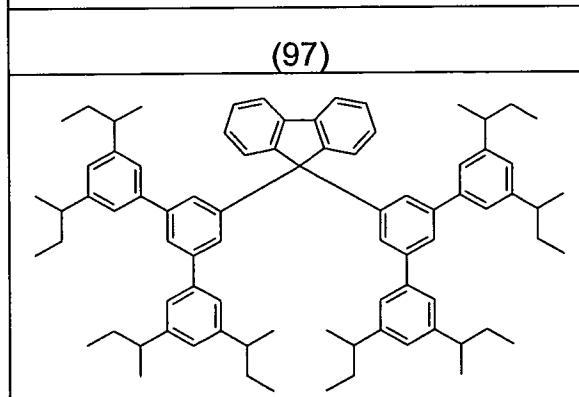


(97)

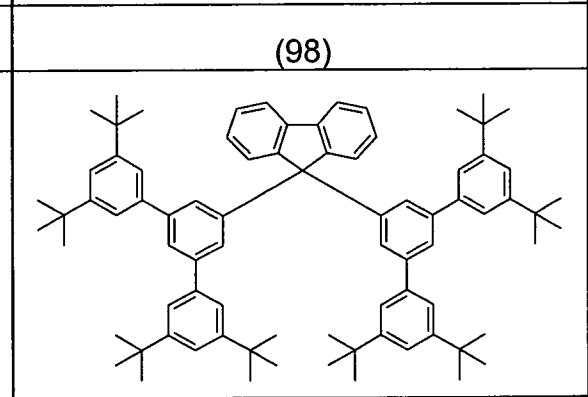


(98)

15

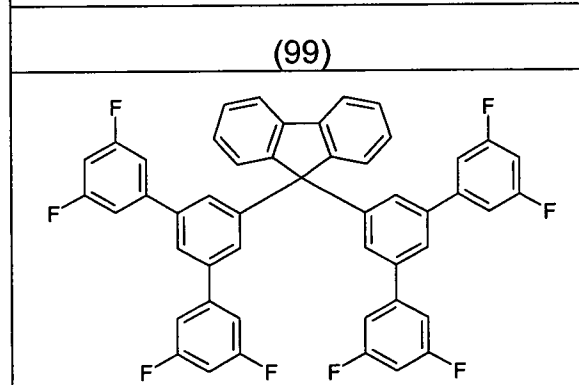


(99)

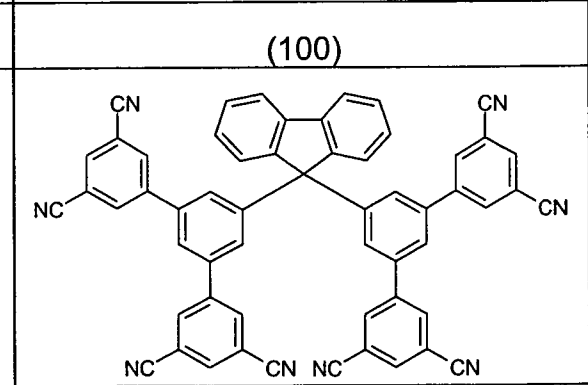


(100)

20



(101)



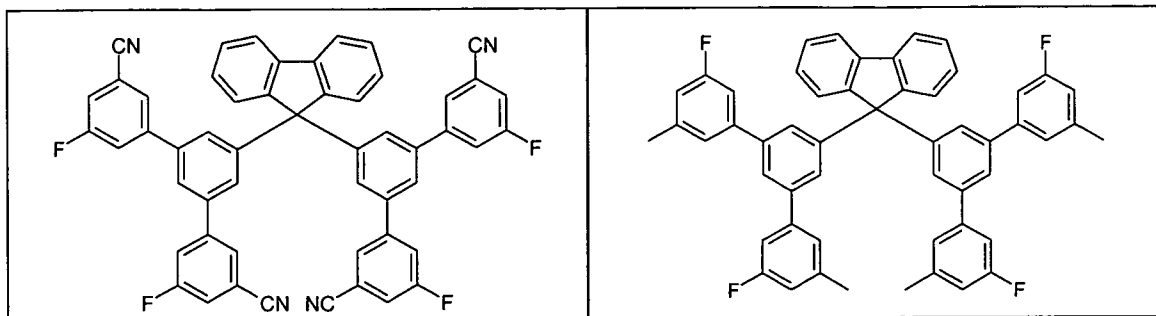
(102)

25

30

35

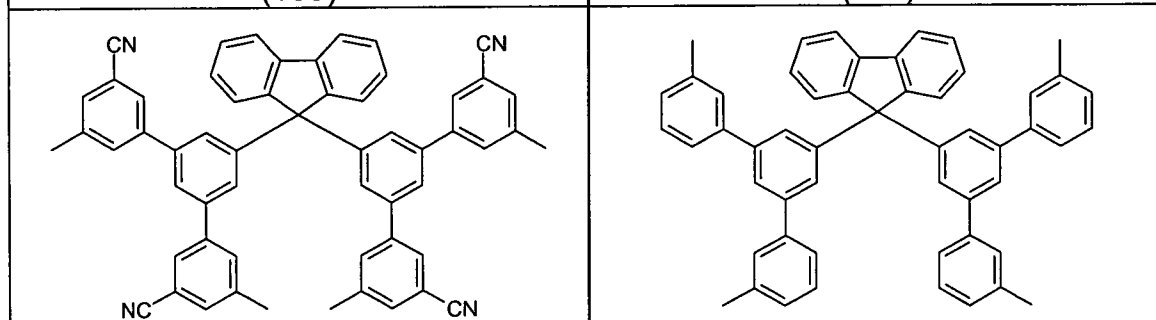
5



(103)

(104)

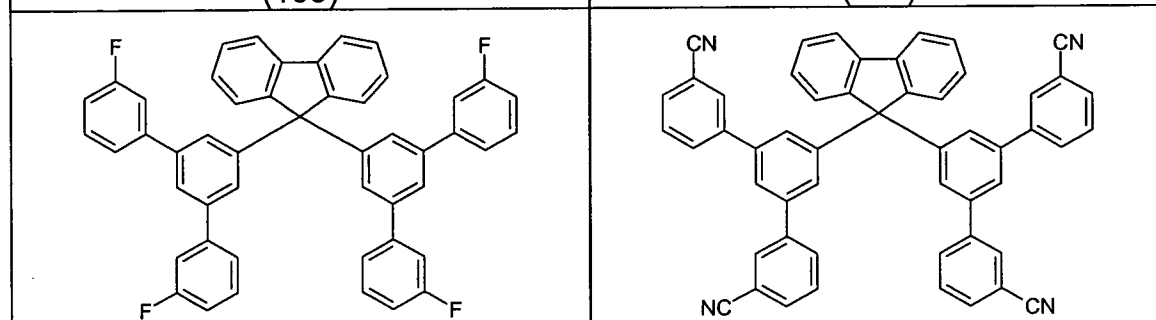
10



(105)

(106)

15

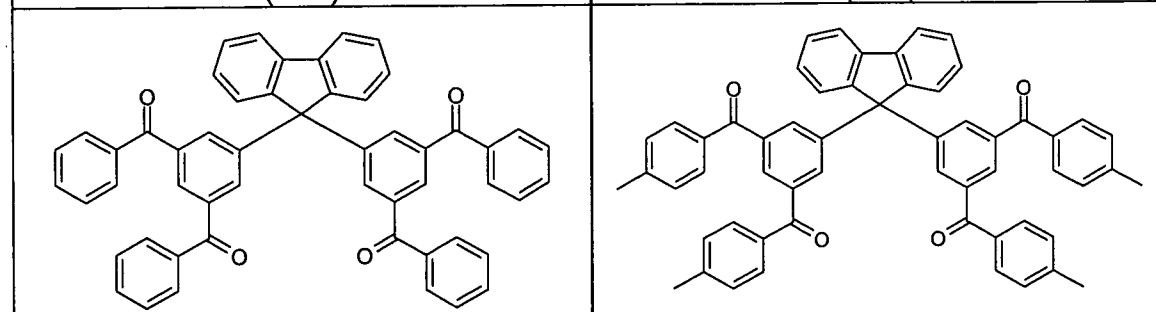


(107)

(108)

20

25



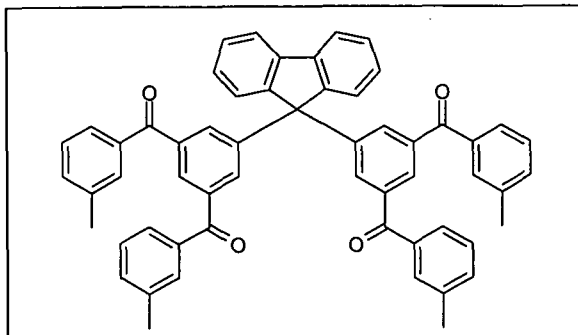
(109)

(110)

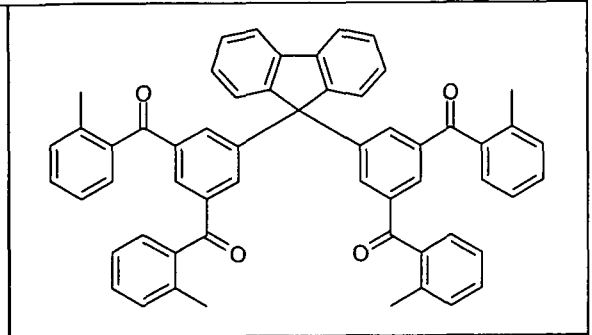
30

35

5

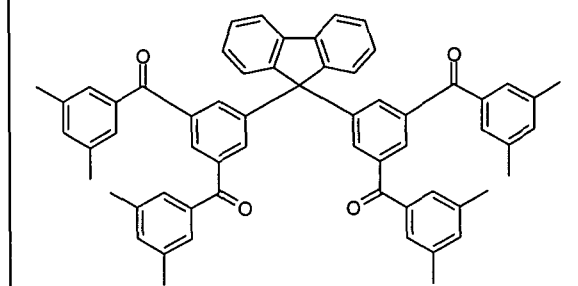


(111)

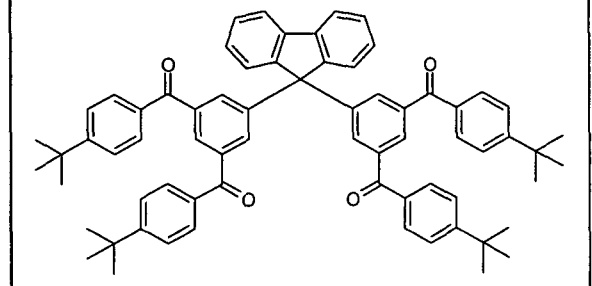


(112)

10

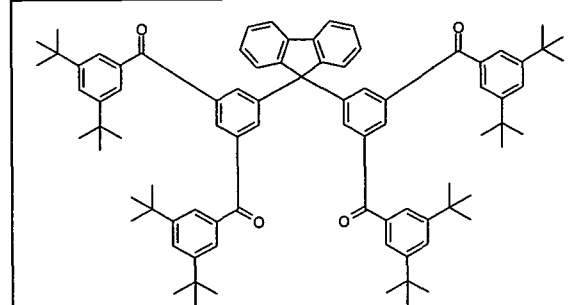


(113)

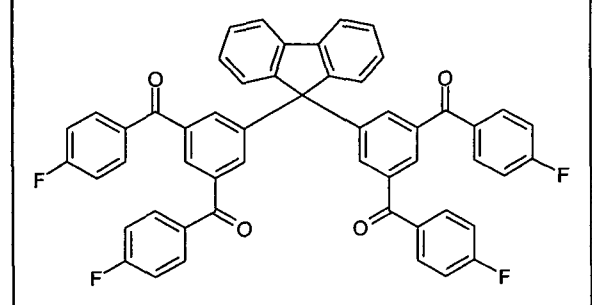


(114)

15



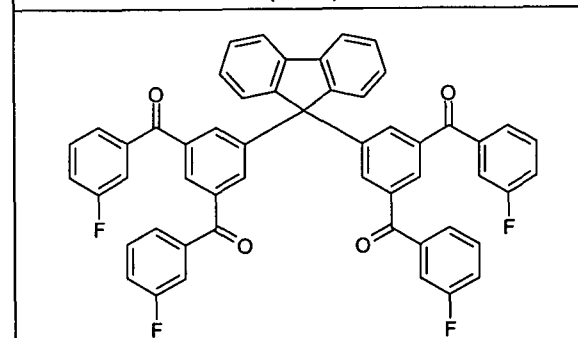
(115)



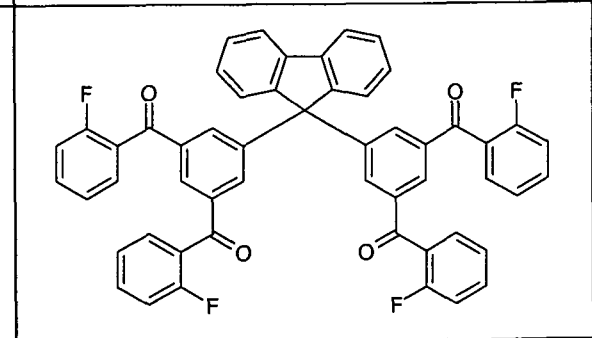
(116)

20

25



(117)

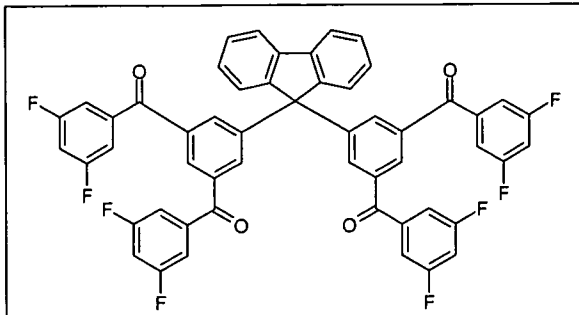


(118)

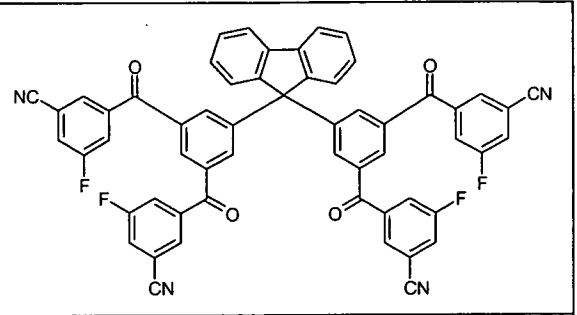
30

35

5

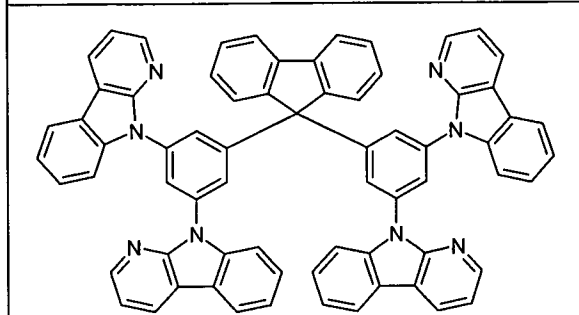


(119)

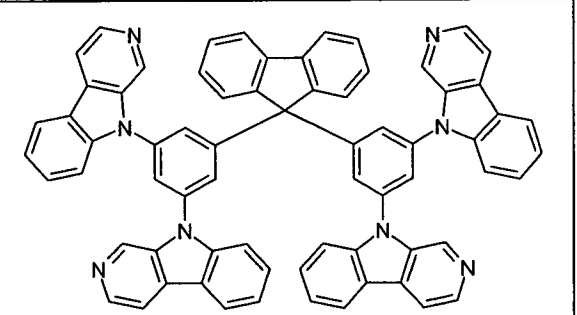


(120)

10

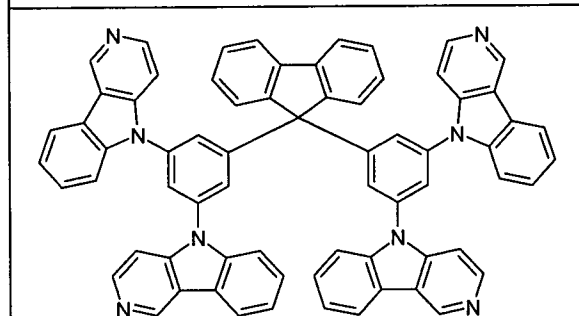


(121)

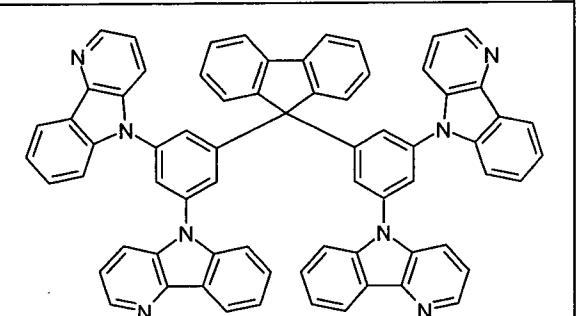


(122)

15



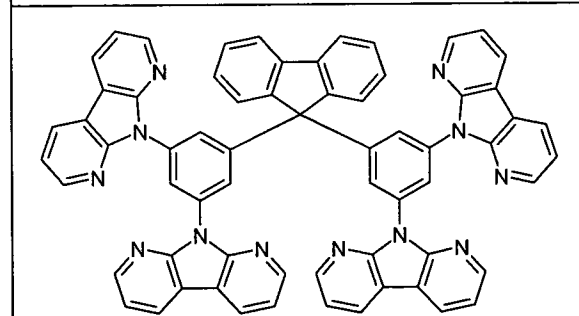
(123)



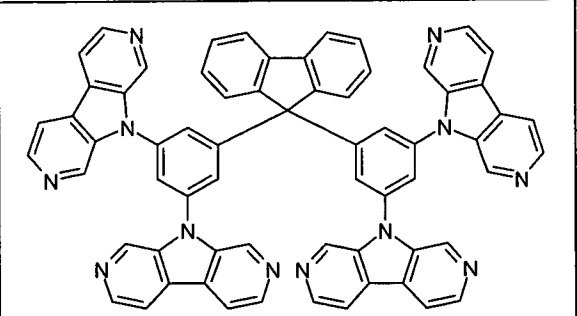
(124)

20

25



(125)

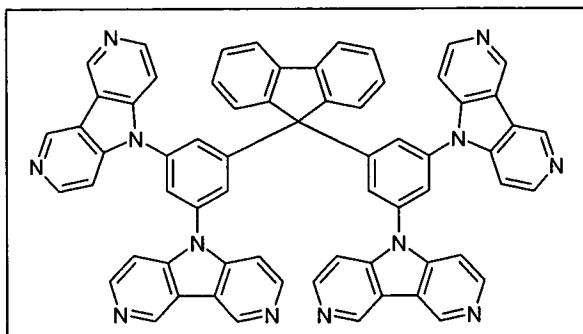


(126)

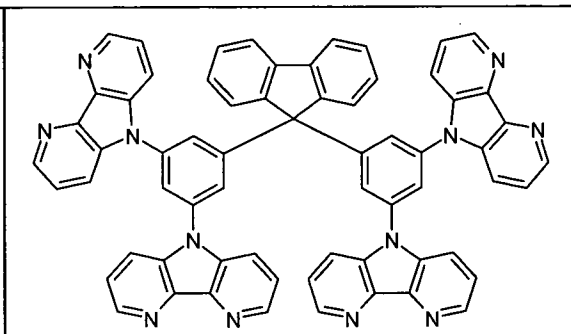
30

35

5

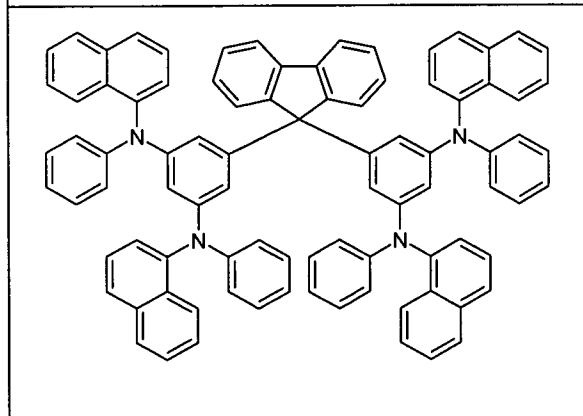


(127)

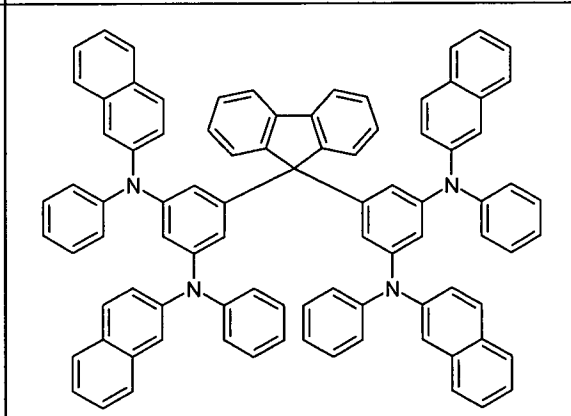


(128)

10



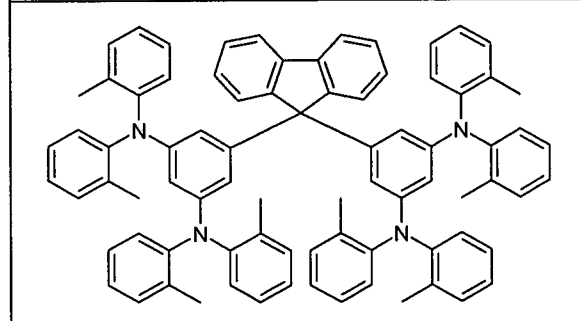
(129)



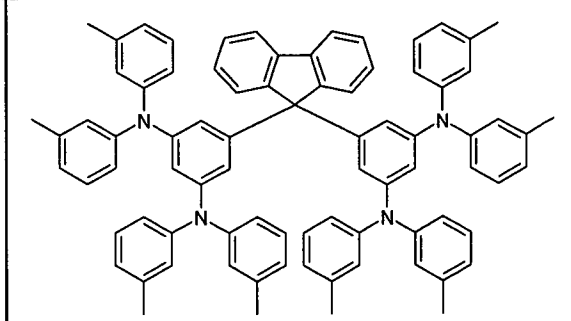
(130)

15

20



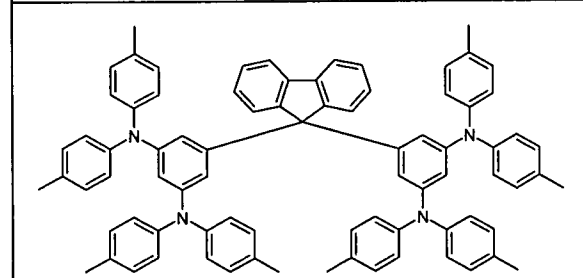
(131)



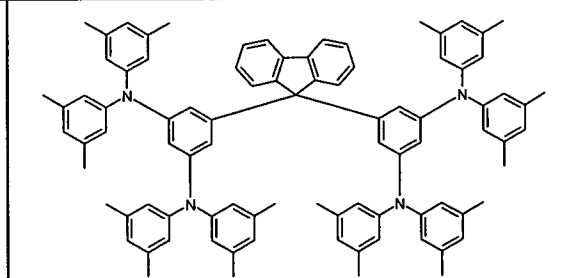
(132)

25

30



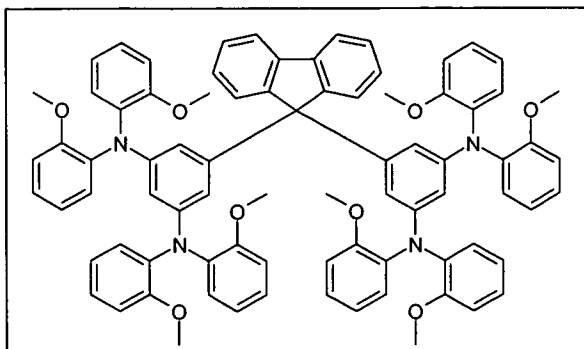
(133)



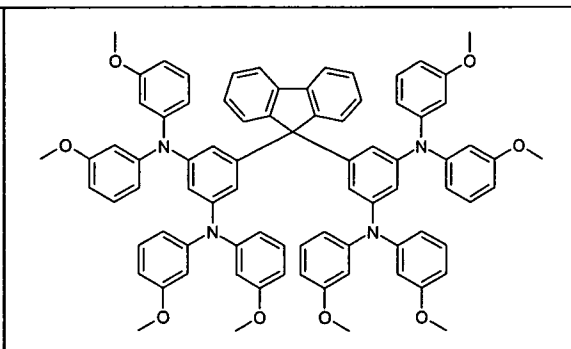
(134)

35

5

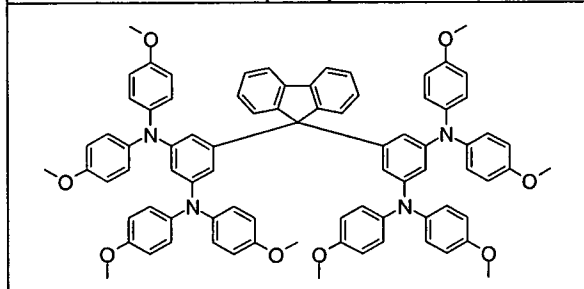


(135)

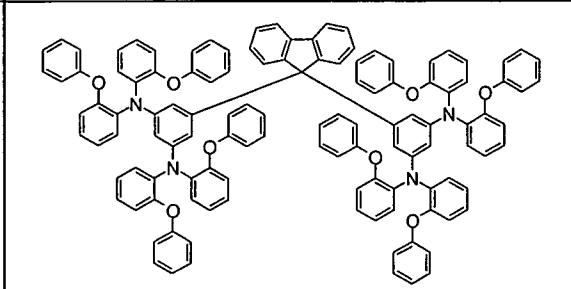


(136)

10

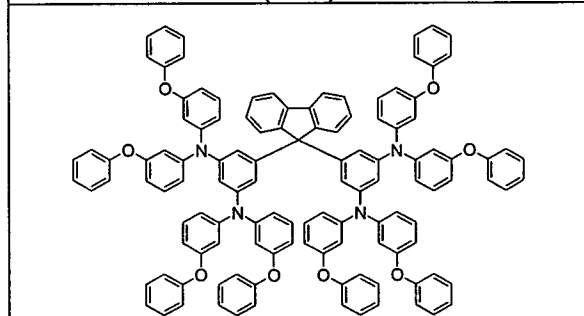


(137)

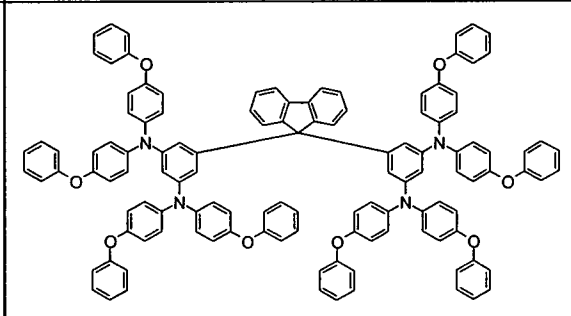


(138)

15



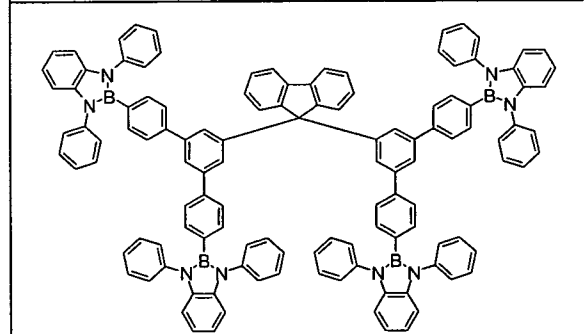
(139)



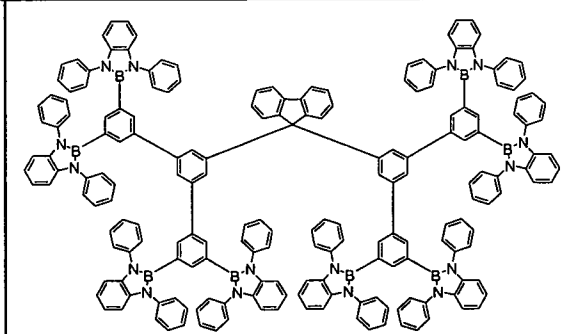
(140)

20

25



(141)

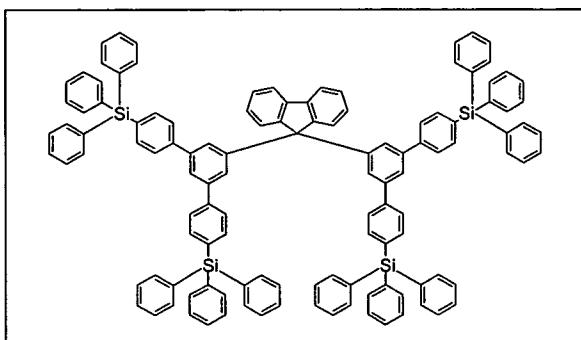


(142)

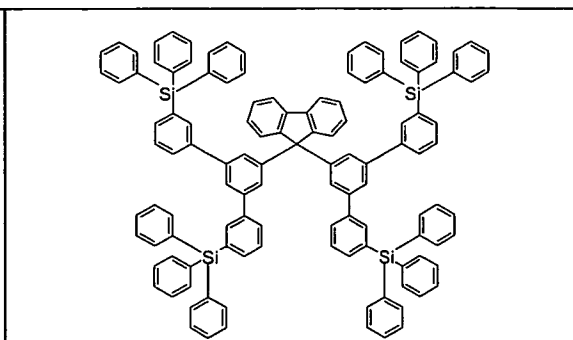
30

35

5

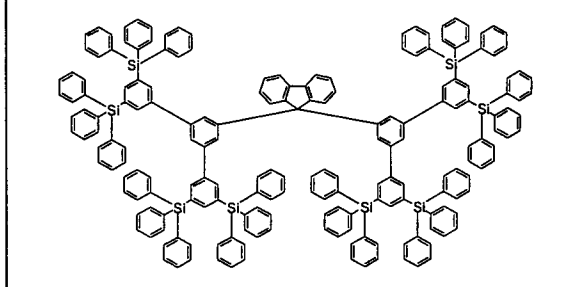


(143)

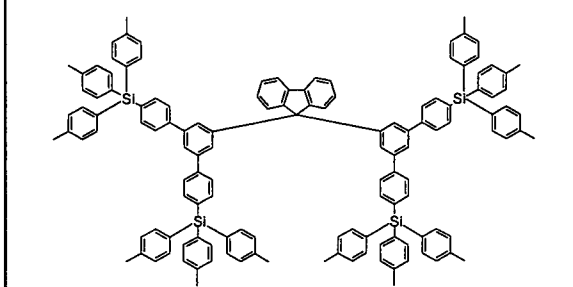


(144)

10

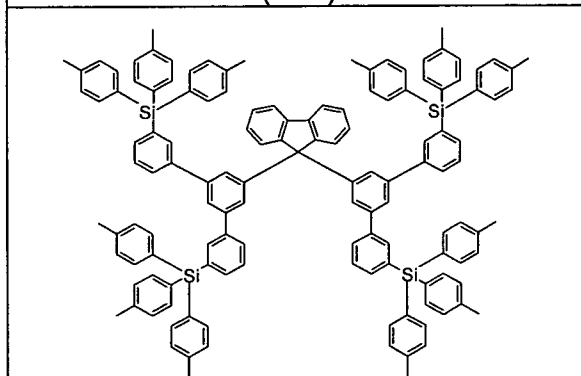


(145)

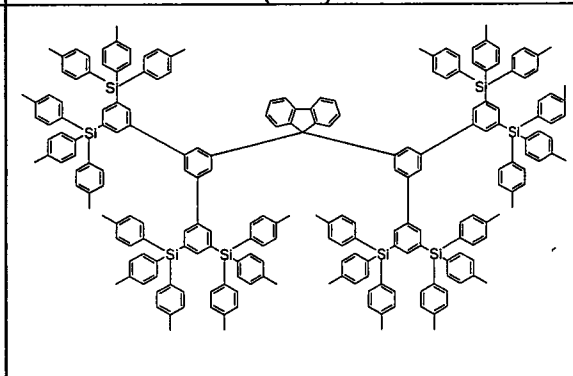


(146)

15



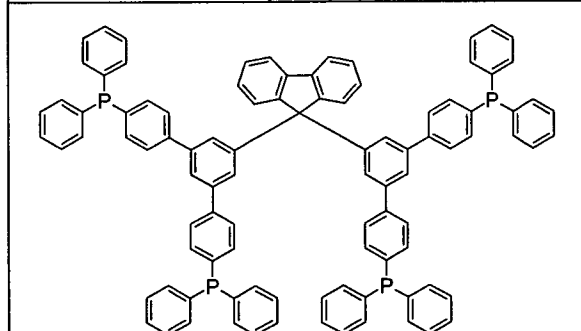
(147)



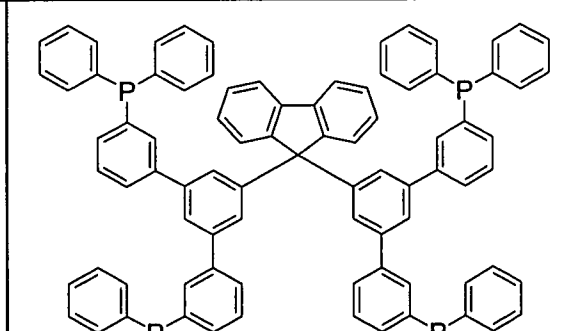
(148)

20

25



(149)

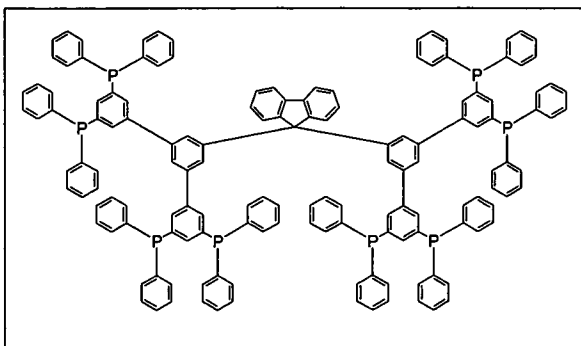


(150)

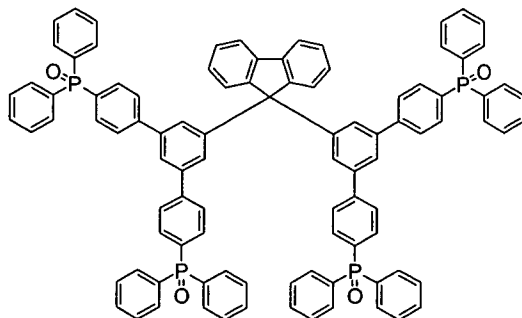
30

35

5

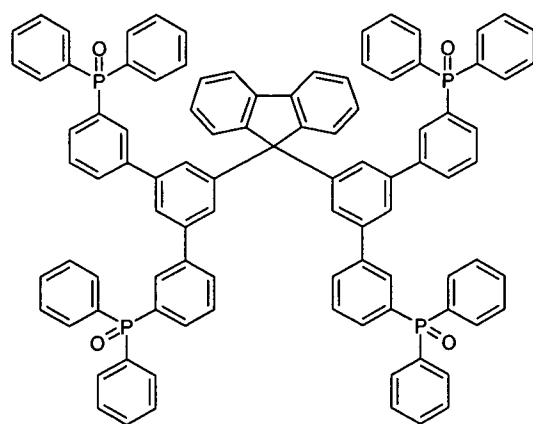


(151)

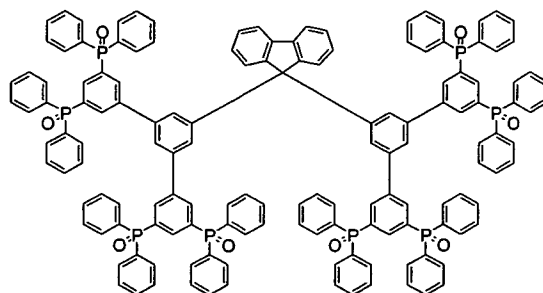


(152)

10



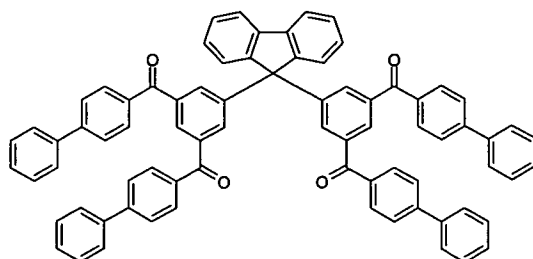
(153)



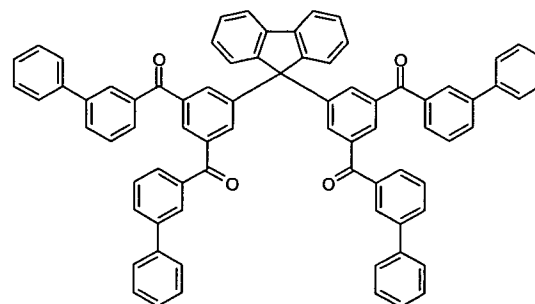
(154)

15

20



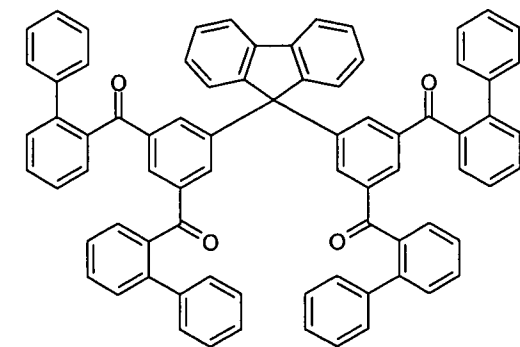
(155)



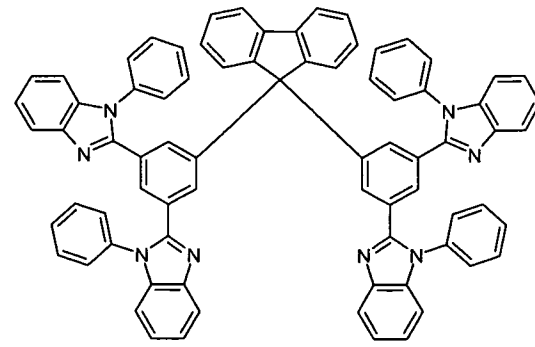
(156)

25

30



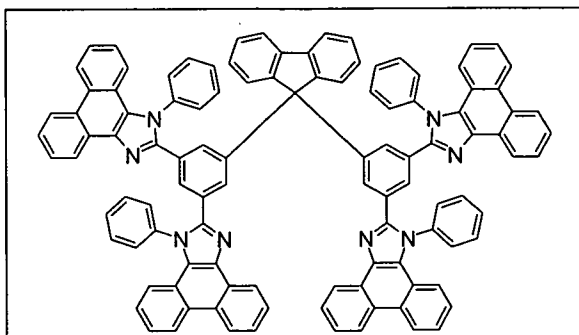
(157)



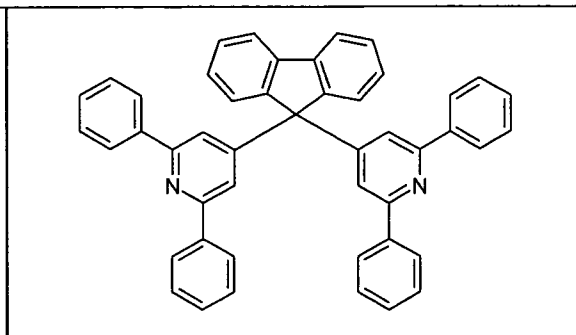
(158)

35

5

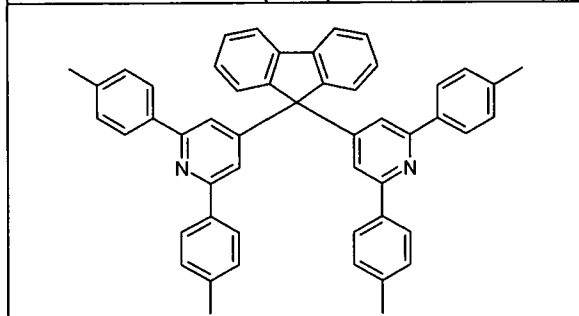


(159)

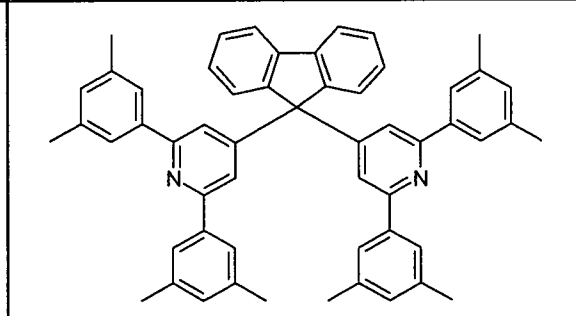


(160)

10

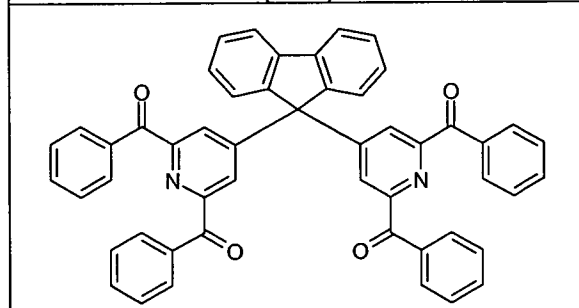


(161)

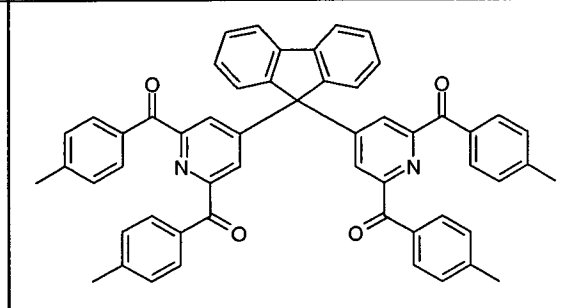


(162)

15

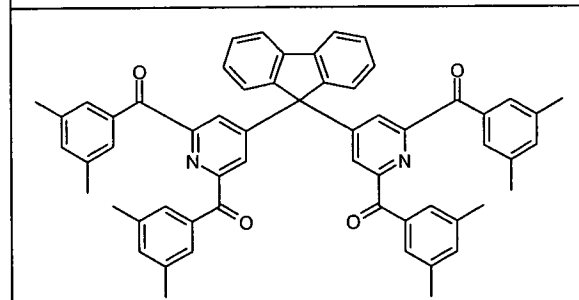


(163)

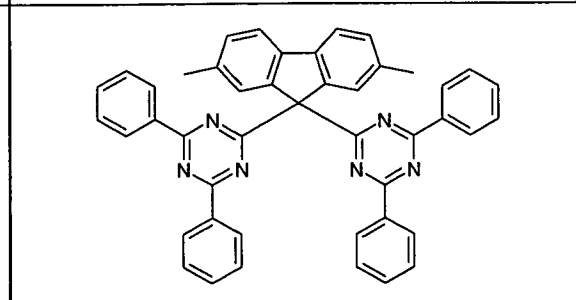


(164)

25



(165)

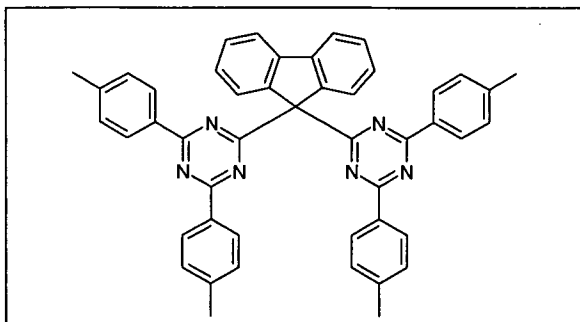


(166)

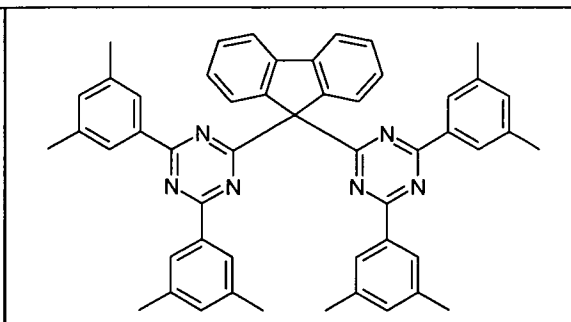
30

35

5

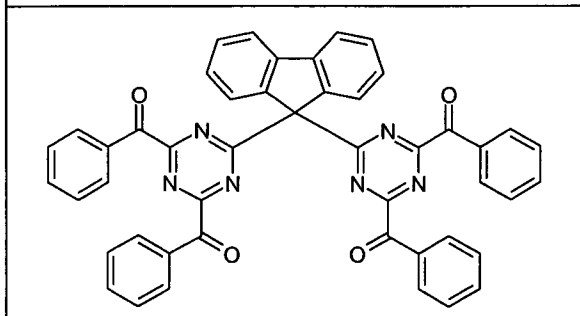


(167)

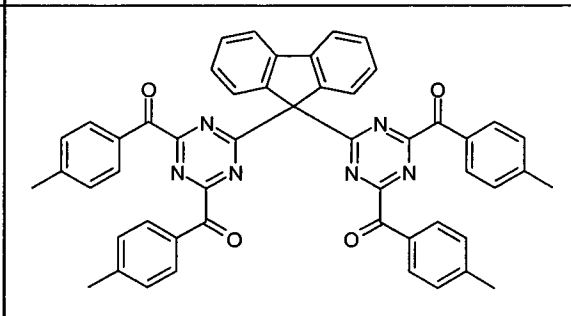


(168)

10

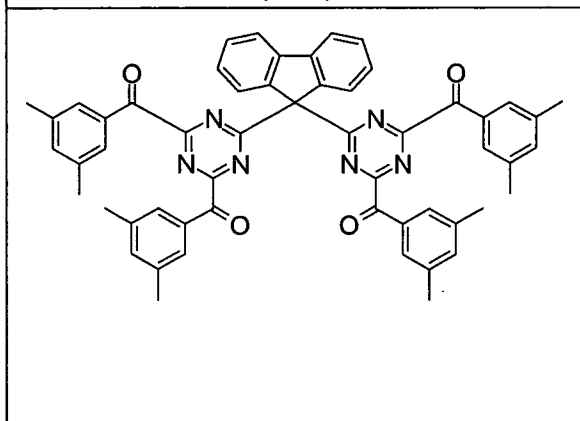


(169)

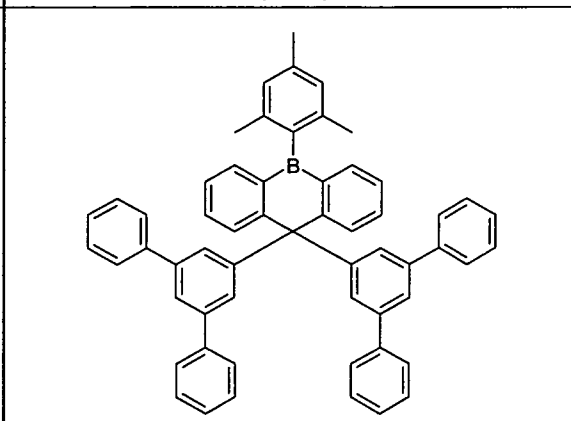


(170)

15

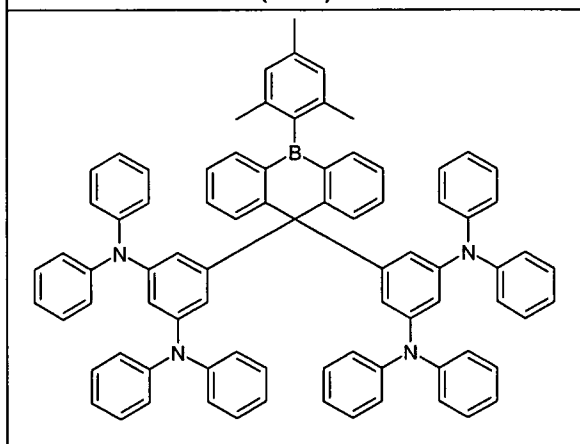


(171)

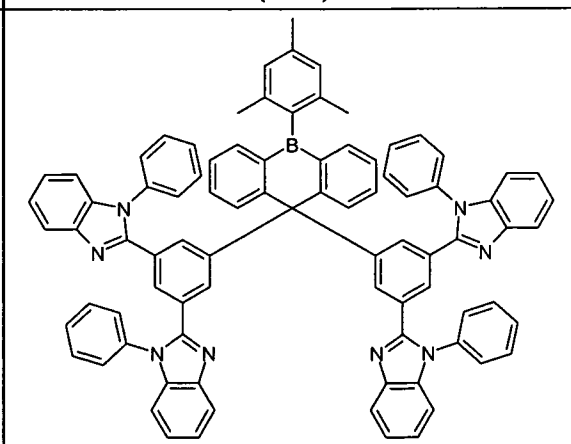


(172)

25



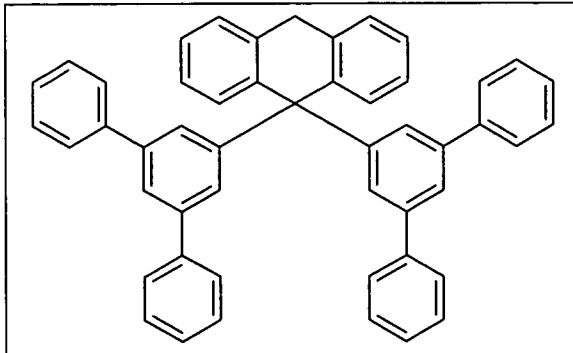
(173)



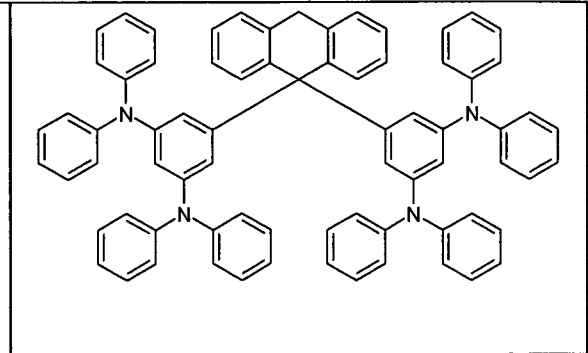
(174)

35

5

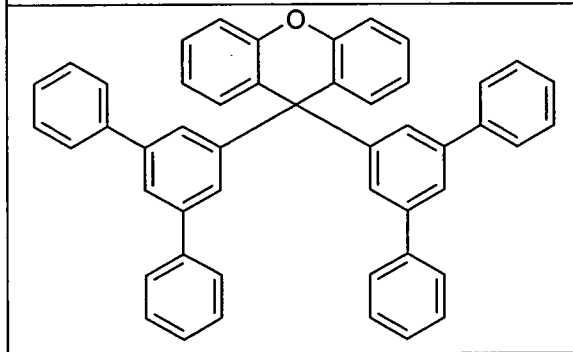


(175)

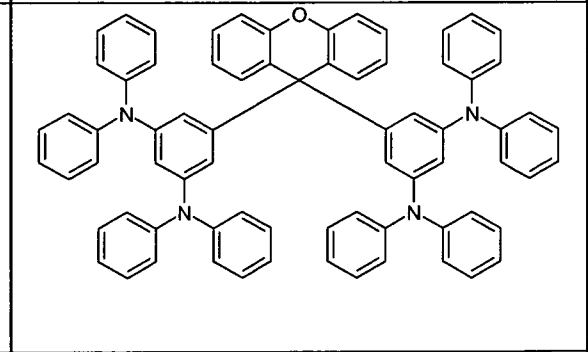


(176)

10



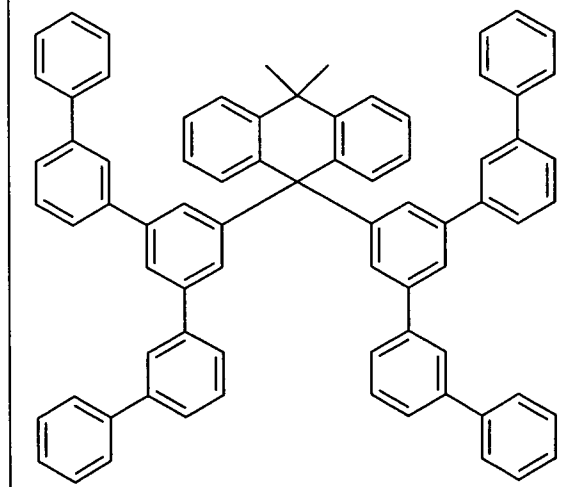
(177)



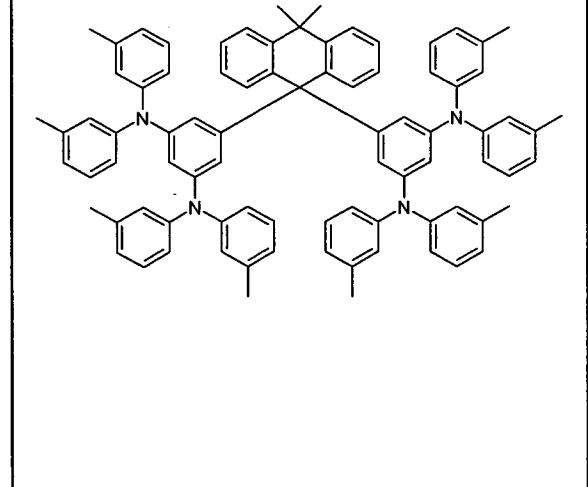
(178)

15

20



(179)

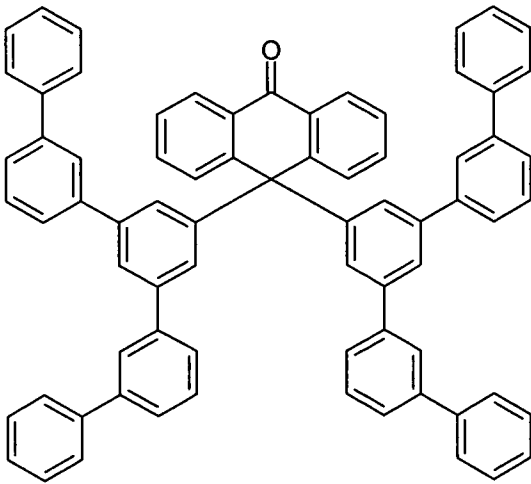


(180)

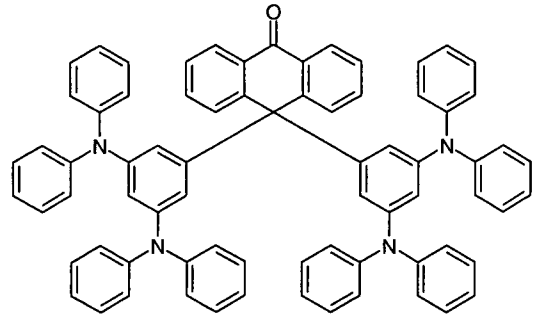
30

35

5



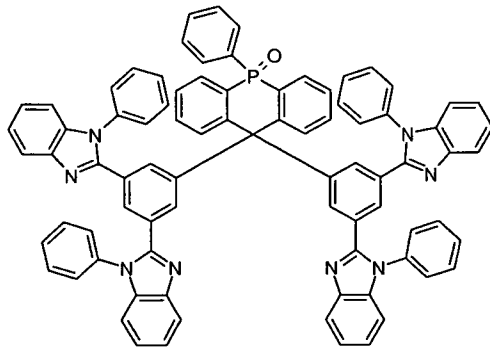
(181)



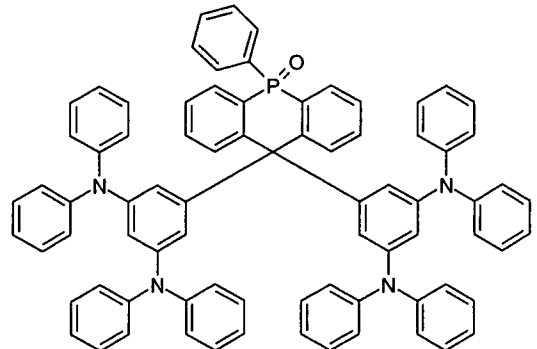
(182)

10

15



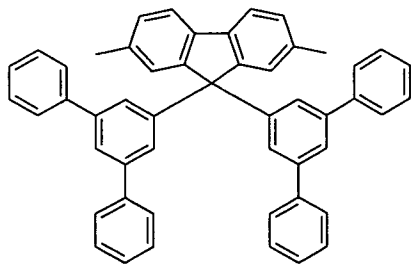
(183)



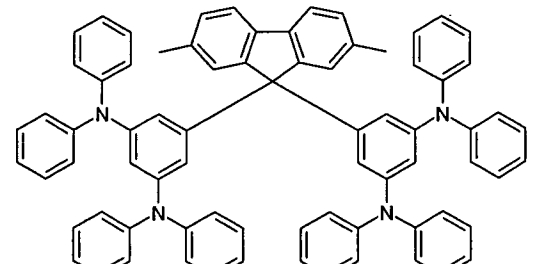
(184)

20

25



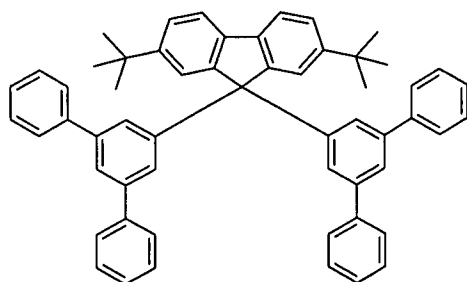
(185)



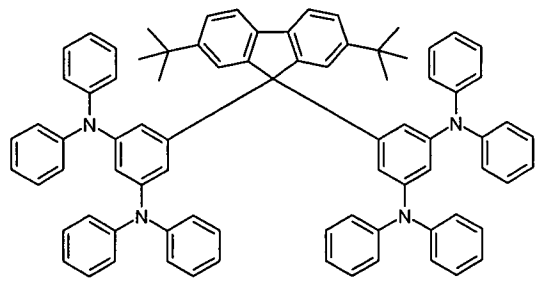
(186)

30

35

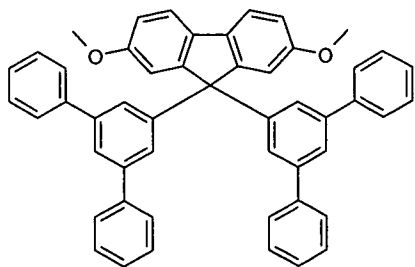


(187)

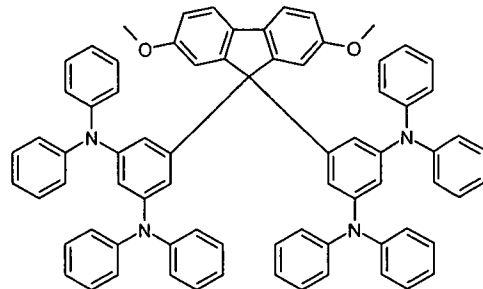


(188)

5

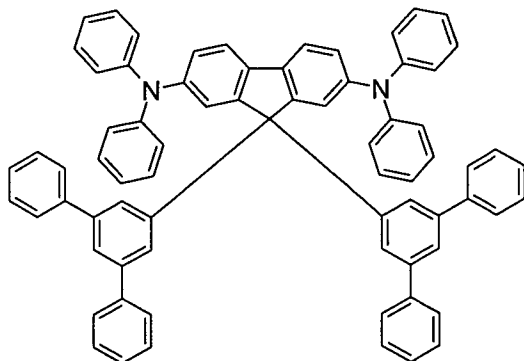


(189)

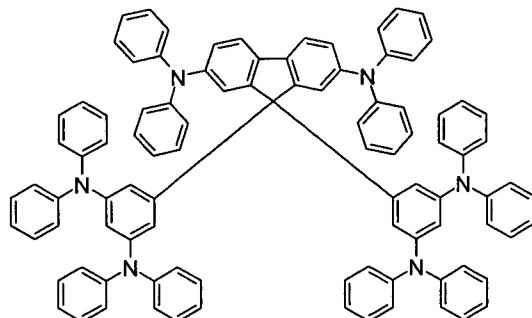


(190)

10

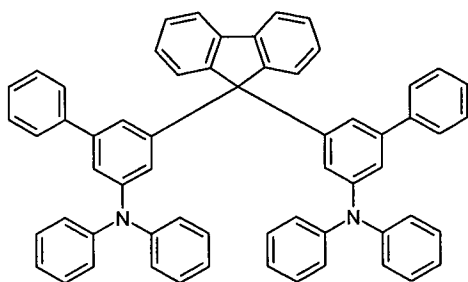


(191)

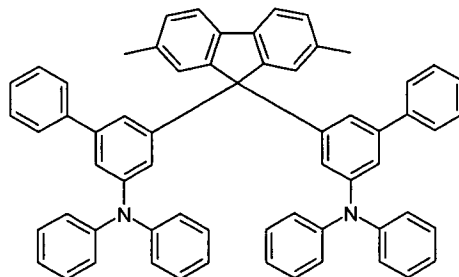


(192)

15



(193)

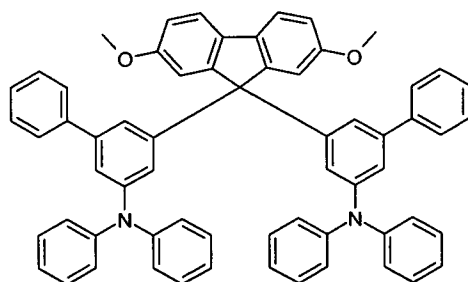


(194)

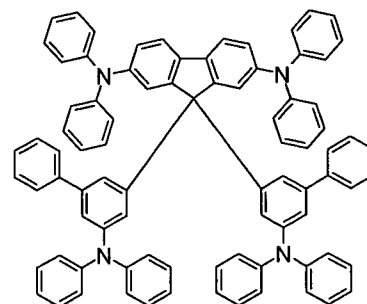
20

25

30



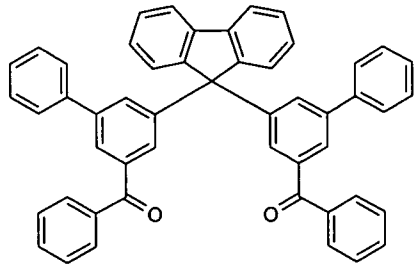
(195)



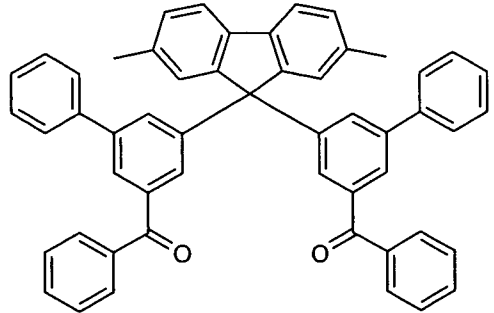
(196)

35

5

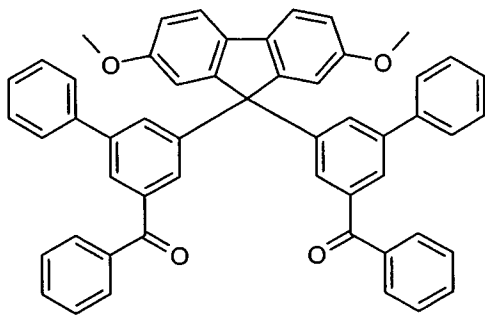


(197)

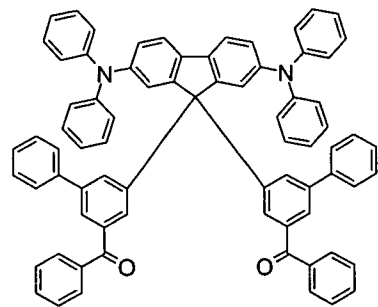


(198)

10

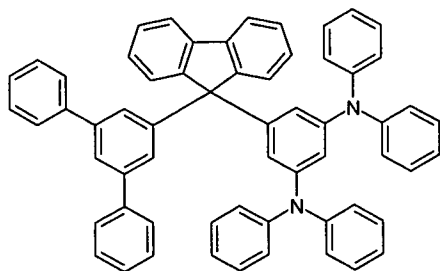


(199)

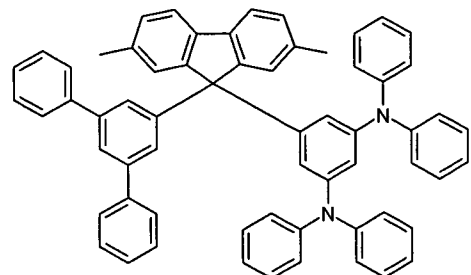


(200)

15



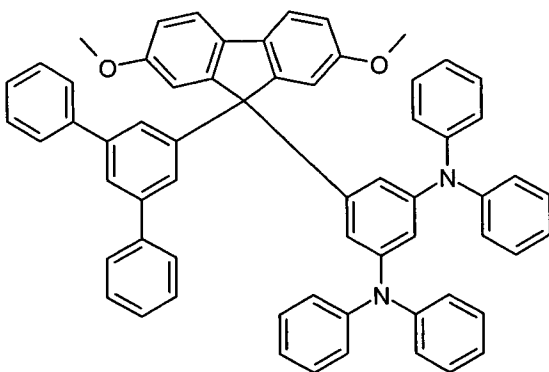
(201)



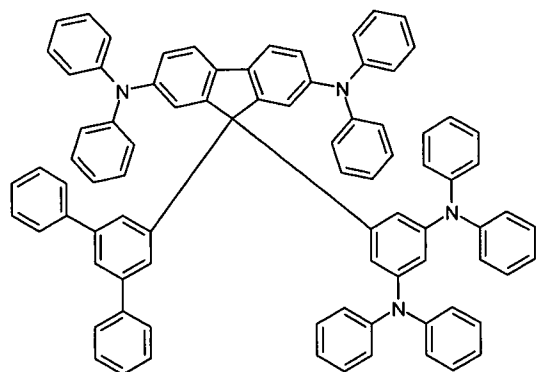
(202)

20

25



(203)

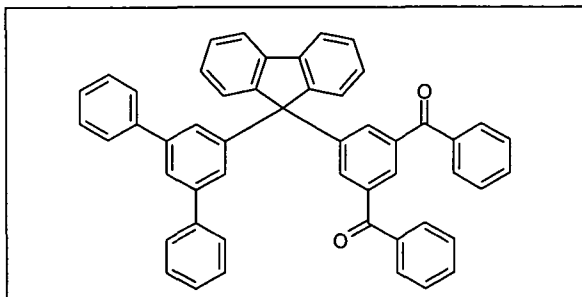


(204)

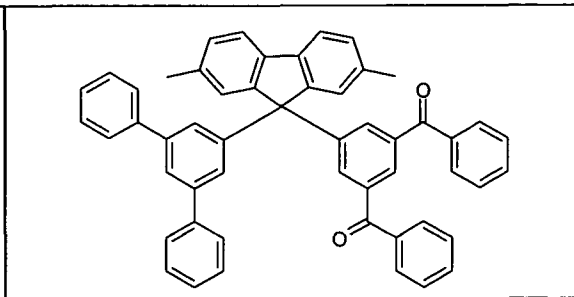
30

35

5

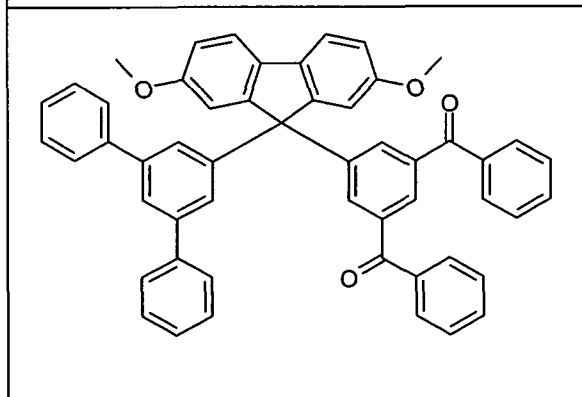


(205)

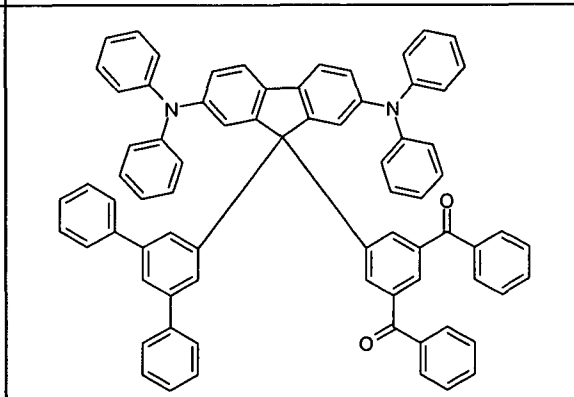


(206)

10

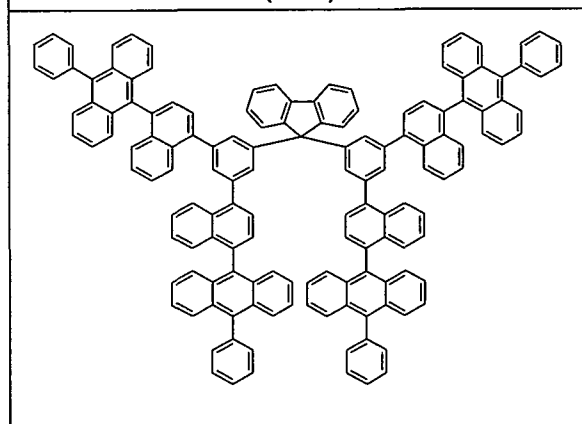


(207)

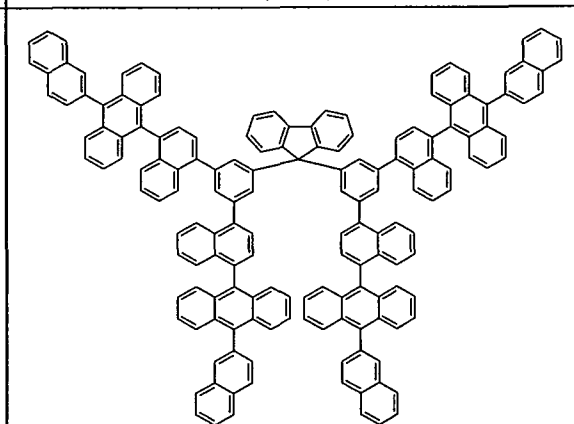


(208)

15



(209)



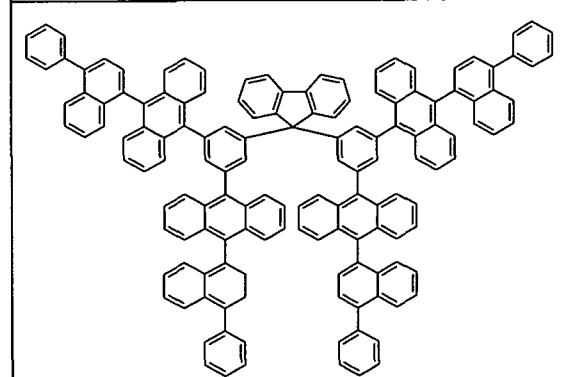
(210)

20

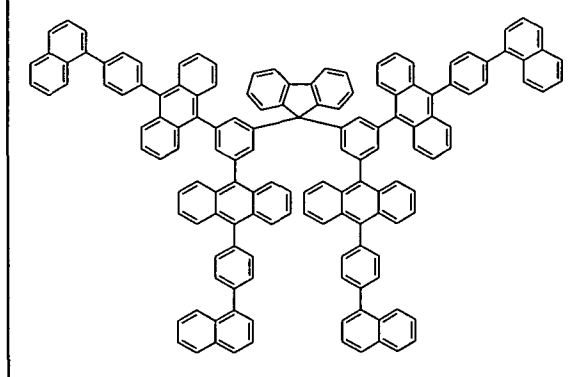
25

30

35

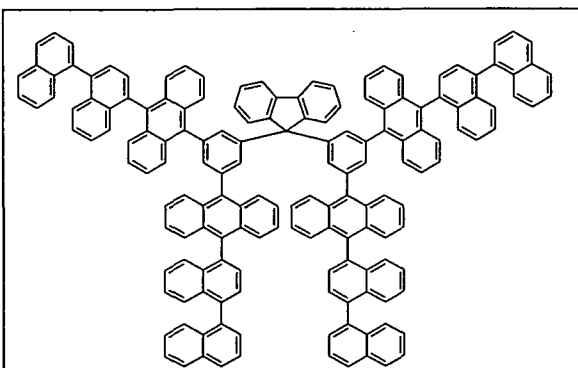


(211)

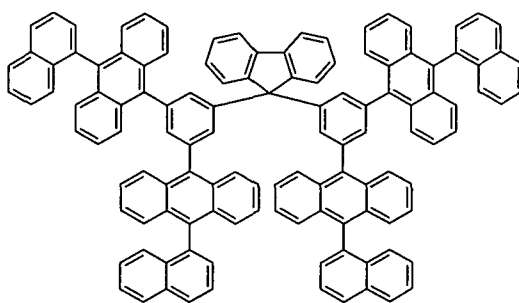


(212)

5

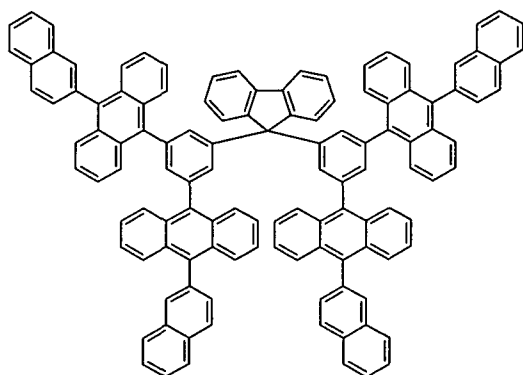


(213)

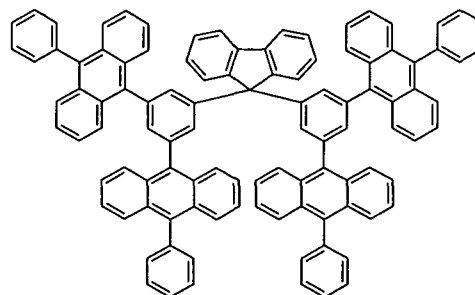


(214)

10



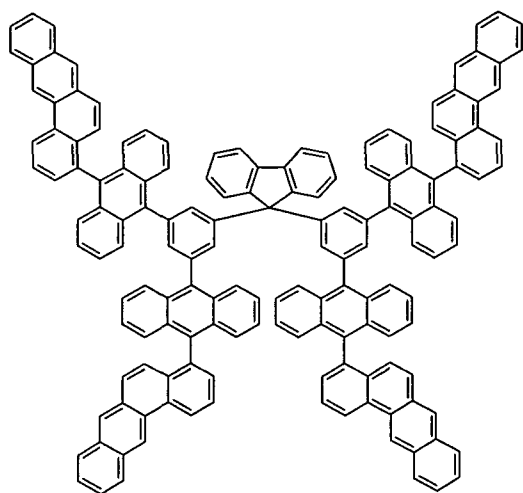
(215)



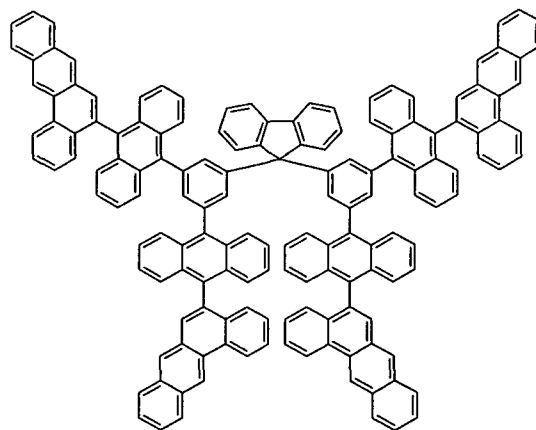
(216)

15

20



(217)

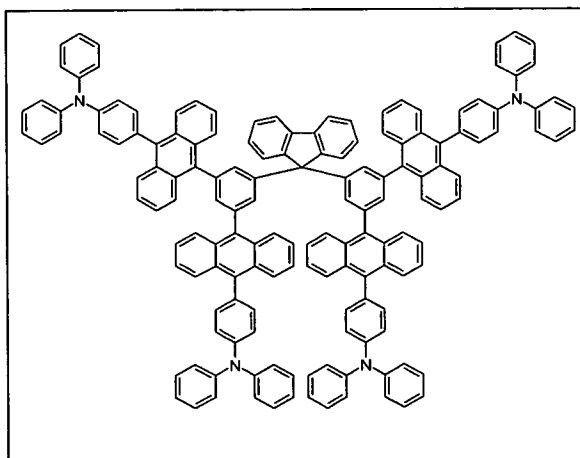


(218)

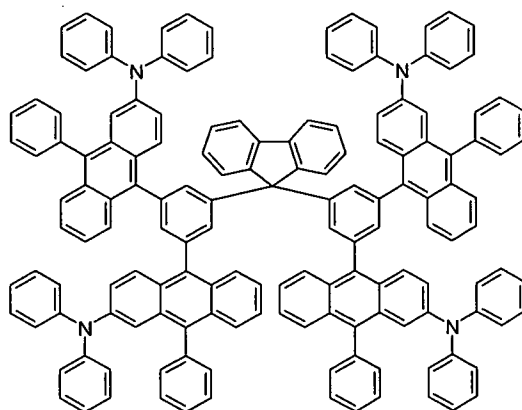
30

35

5

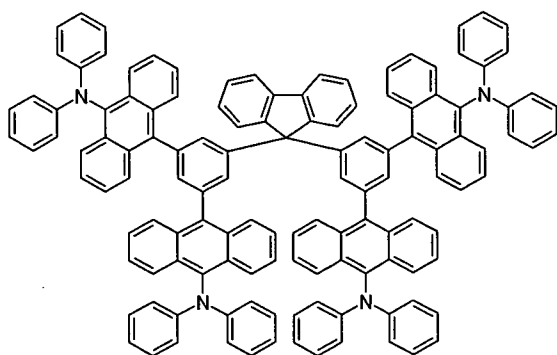


(219)

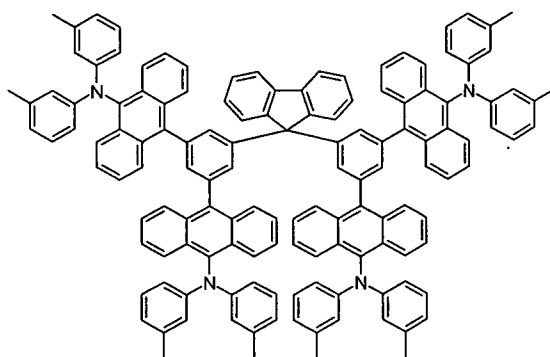


(220)

10



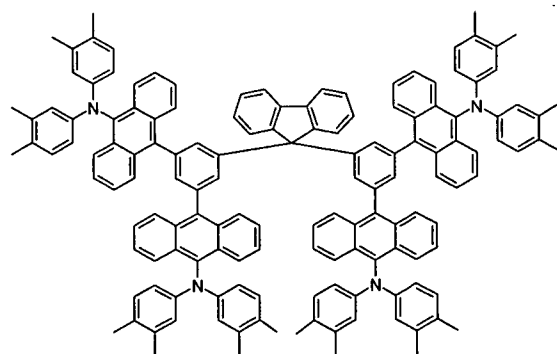
(221)



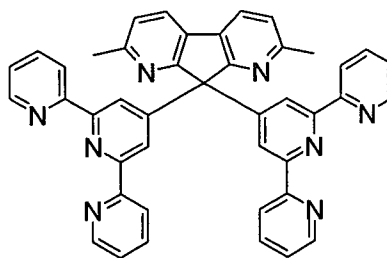
(222)

20

25



(223)

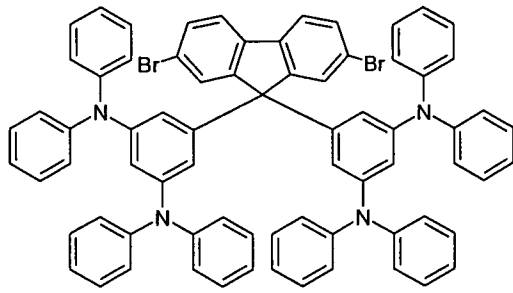


(224)

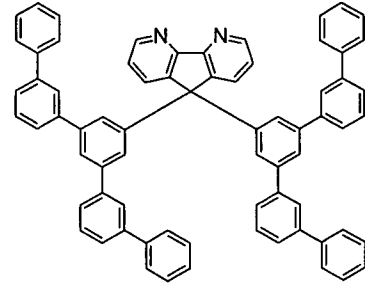
30

35

5

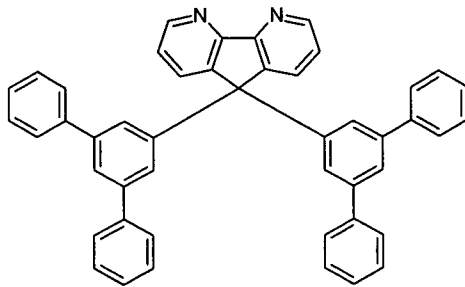


(225)

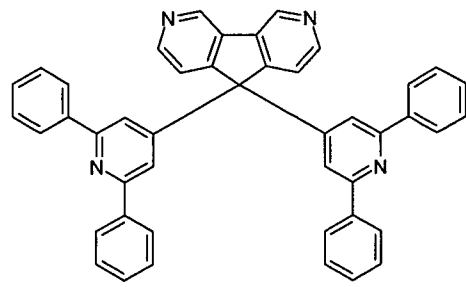


(226)

10

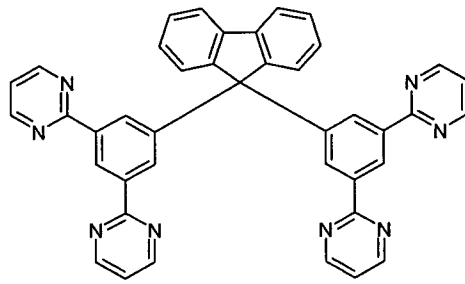


(227)

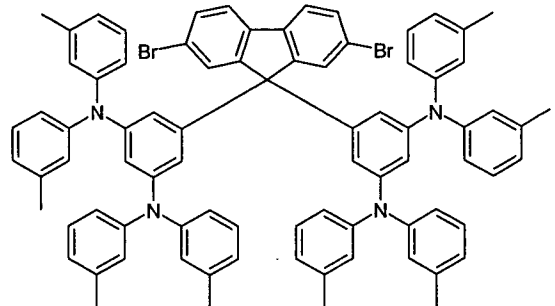


(228)

15

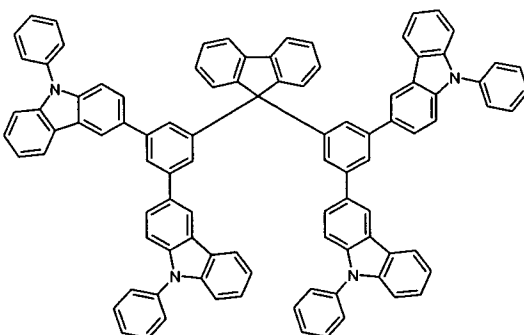


(229)

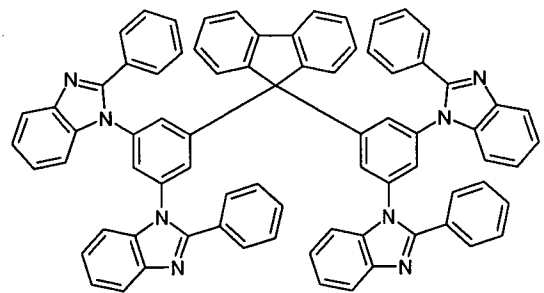


(230)

20



(231)

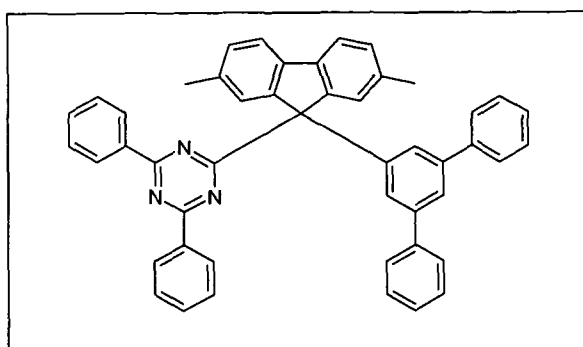


(232)

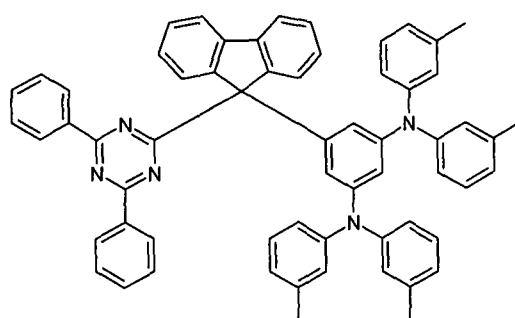
30

35

5

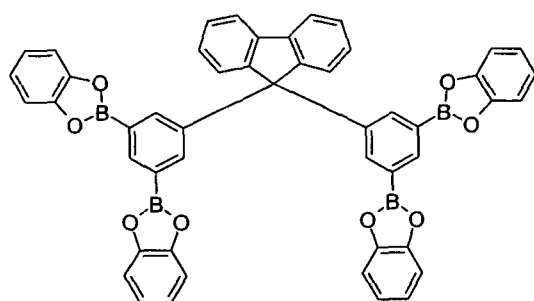


(233)

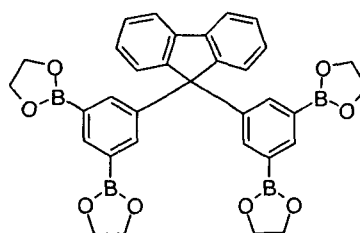


(234)

10

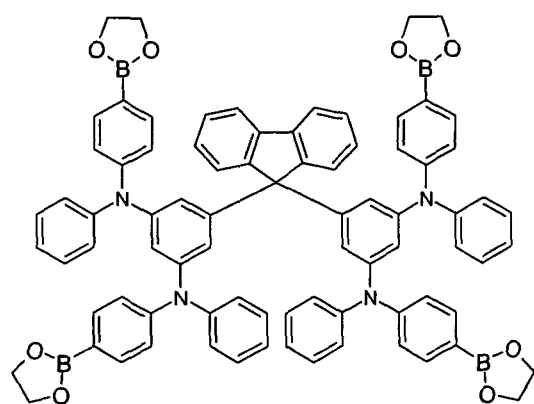


(235)

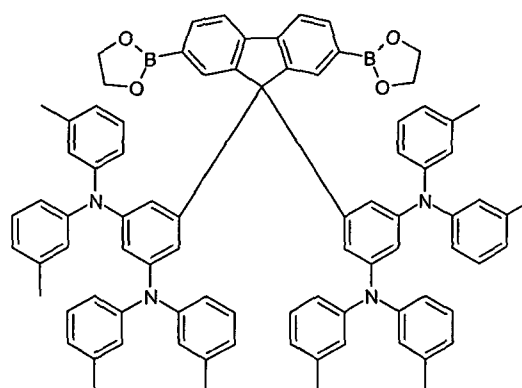


(236)

15

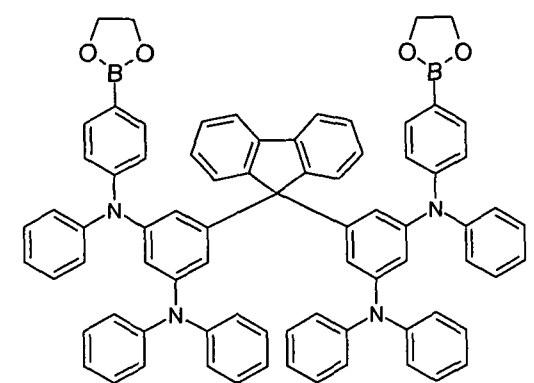


(237)

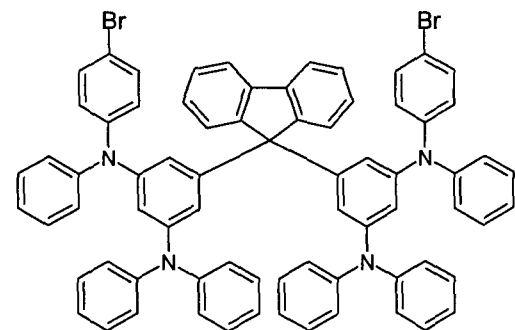


(238)

25



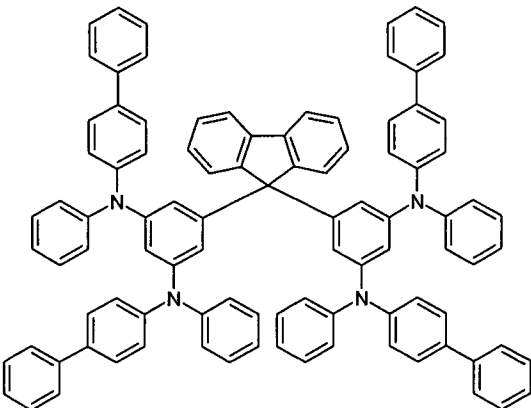
(239)



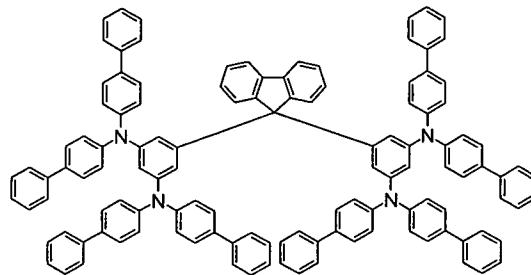
(240)

35

5

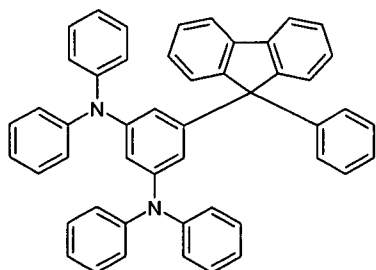


(241)

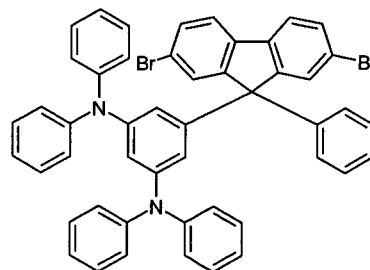


(242)

10



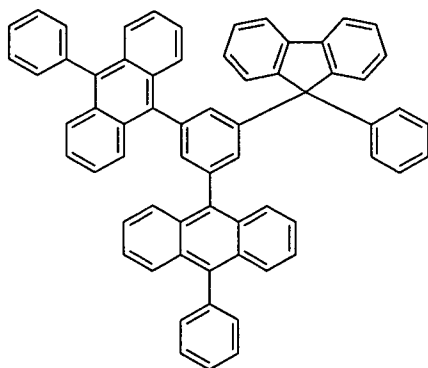
(243)



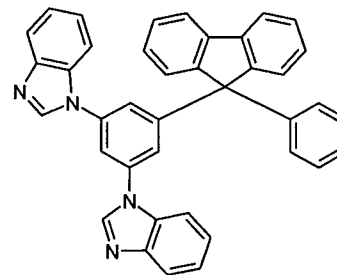
(244)

15

20



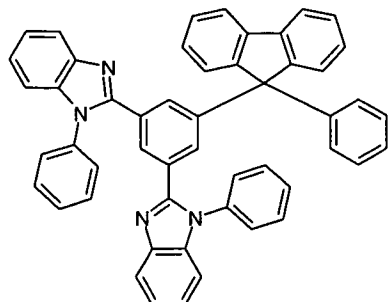
(245)



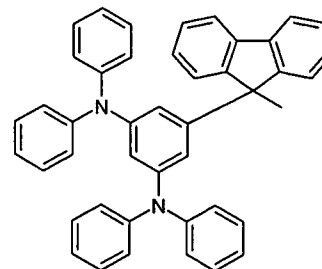
(246)

25

30



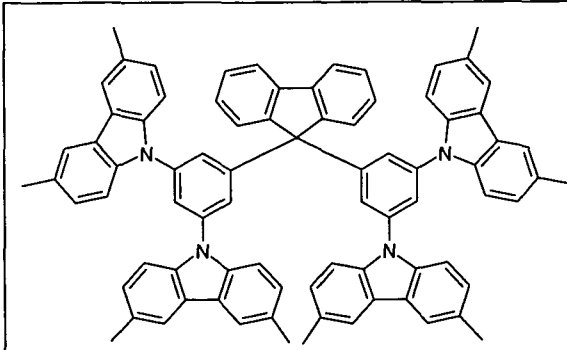
(247)



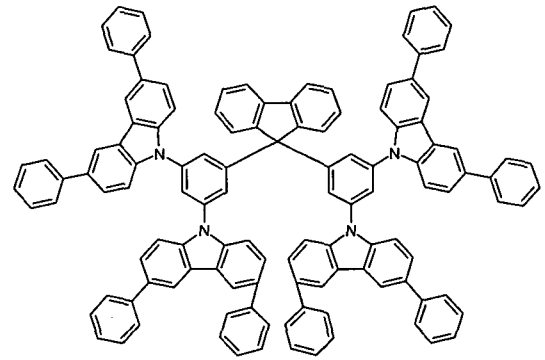
(248)

35

5

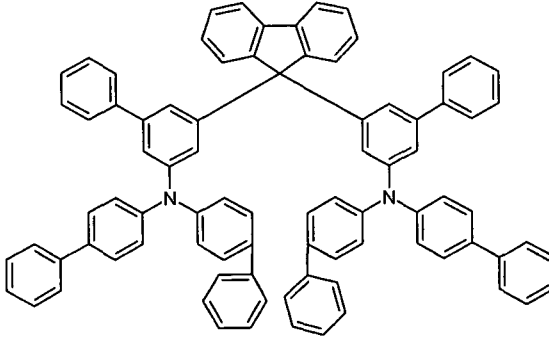


(249)

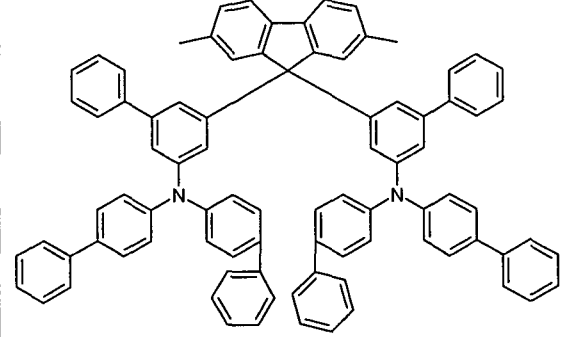


(250)

10

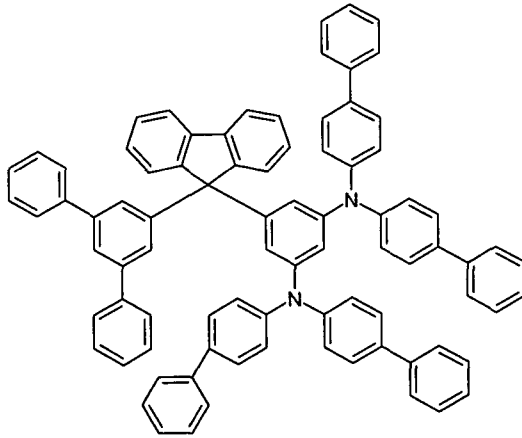


(251)

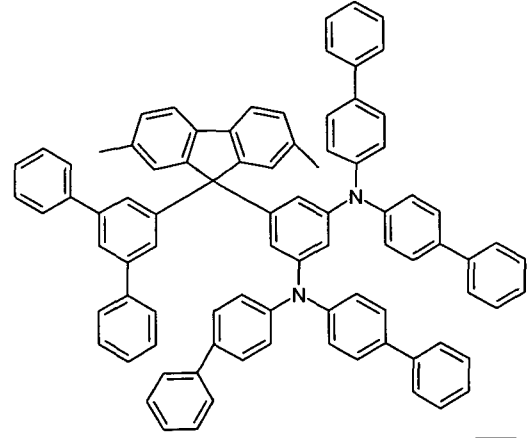


(252)

20



(253)

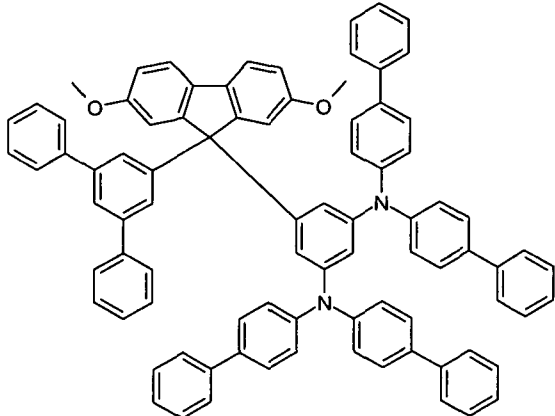


(254)

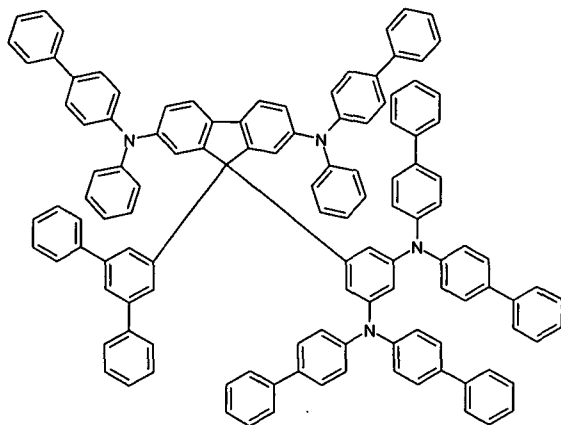
30

35

5



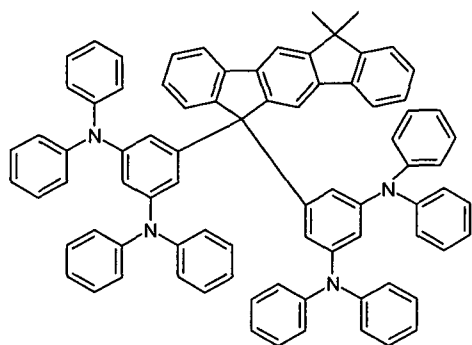
(255)



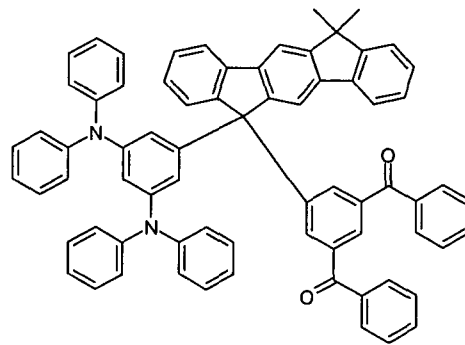
(256)

10

15



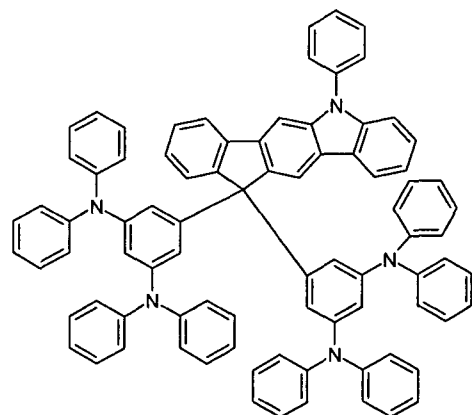
(257)



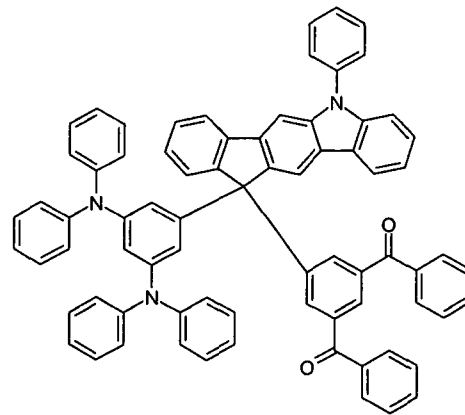
(258)

20

25



(259)

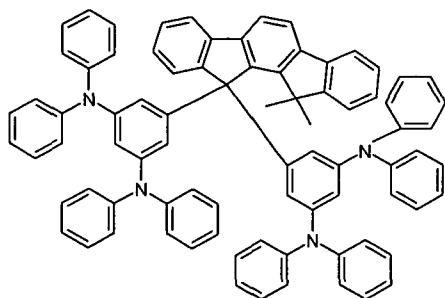


(260)

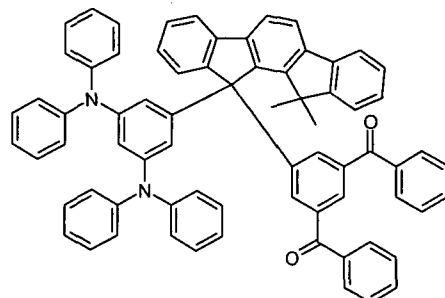
30

35

5

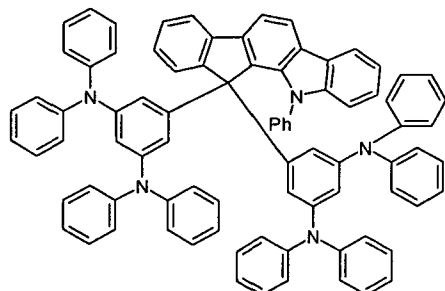


(267)

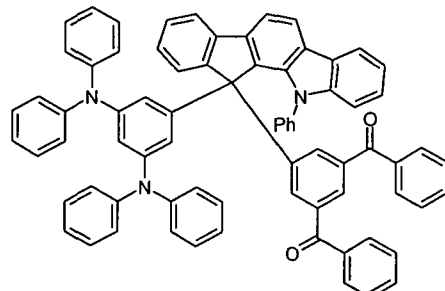


(268)

10

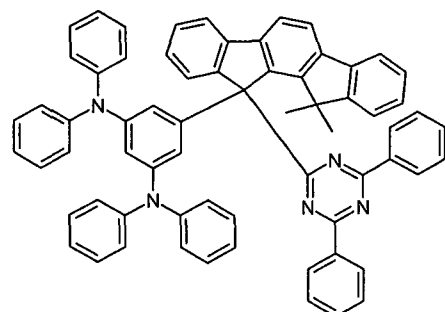


(269)

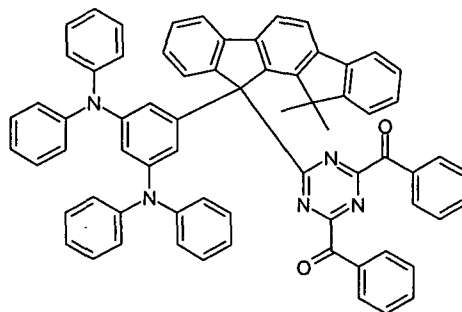


(270)

15

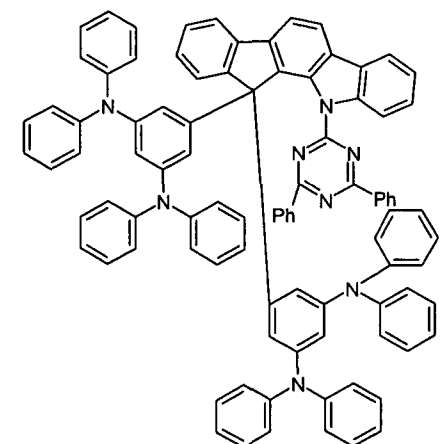


(271)

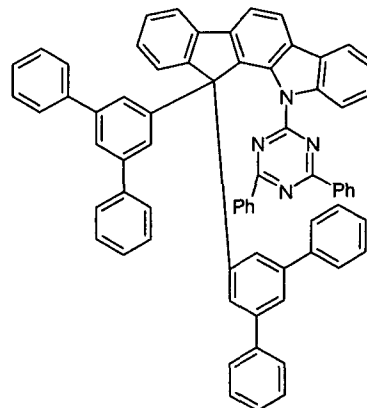


(272)

25

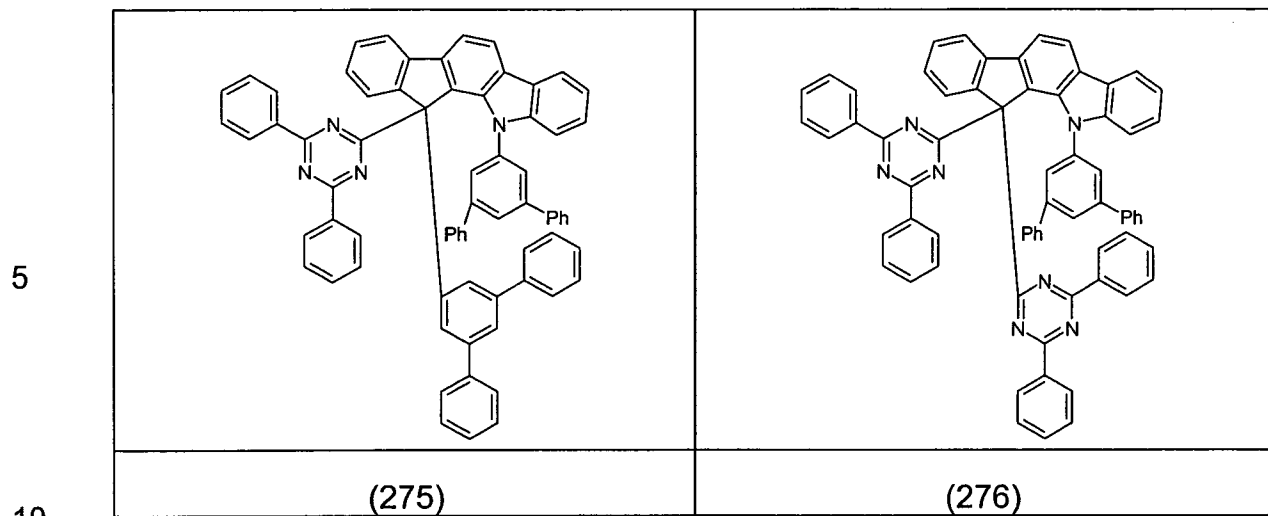


(273)



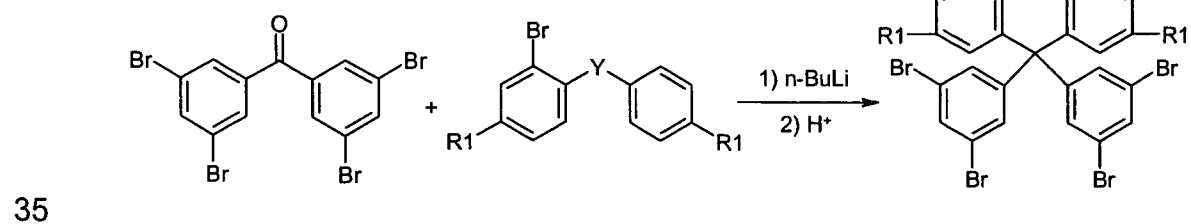
(274)

35



Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) können nach dem Fachmann allgemein bekannten Syntheseschritten dargestellt werden. Als Ausgangsverbindung zu symmetrisch substituierten erfindungsgemäßen Verbindungen kann z. B. 3,3',5,5'-Tetrabrombenzophenon (*Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2523-2529) dienen. Dieses kann z. B. gemäß Schema 1 durch Umsetzung mit einem substituierten oder unsubstituierten 2-Lithiobiphenyl, 2-Lithiodiphenylether, 2-Lithiodiphenylthioether, 2-(2-Lithiophenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan oder 2-Lithiophenyldiphenylamin zu den entsprechenden Triarylmethanolen umgesetzt werden, die dann sauer, z. B. in Gegenwart von Essigsäure und einer Mineralsäure wie Bromwasserstoff, cyclisiert werden. Die für diese Umsetzung benötigten Organolithiumverbindungen können durch Transmetallierung der entsprechenden Arylbromide (2-Brombiphenyl, 2-Bromdiphenylether, 2-Bromdiphenylthioether, 2-(2-Bromphenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan, 2-Bromphenyl-diphenylamin, etc.) mit Alkylolithiumverbindungen, wie *n*-Butyllithium, dargestellt werden. Analog dazu ist es selbstverständlich möglich, die entsprechenden Grignard-Verbindungen einzusetzen.

30 Schema 1

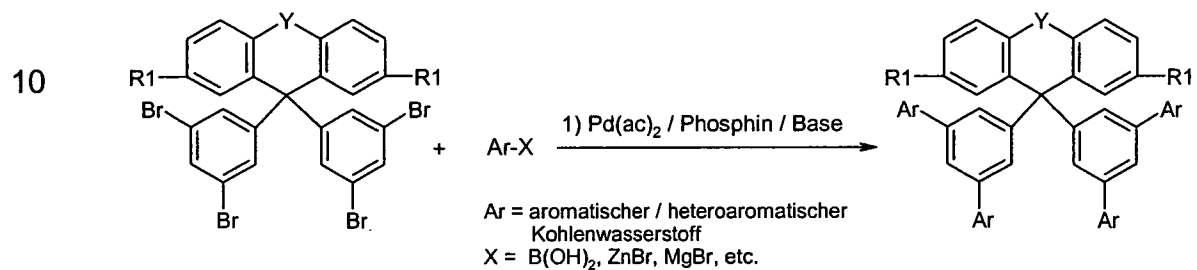


- 54 -

Die so erzeugten Tetrabromide können nach dem Fachmann bekannten Methoden weiter umgewandelt werden. Die palladiumkatalysierte Umsetzung mit Boronsäuren (Suzuki-Kuppung) oder palladiumkatalysierte Umsetzung mit Organozinkverbindungen (Negishi-Kupplung) führt zu erfindungsgemäßen aromatischen oder heteroaromatischen Verbindungen (Schema 2).

5

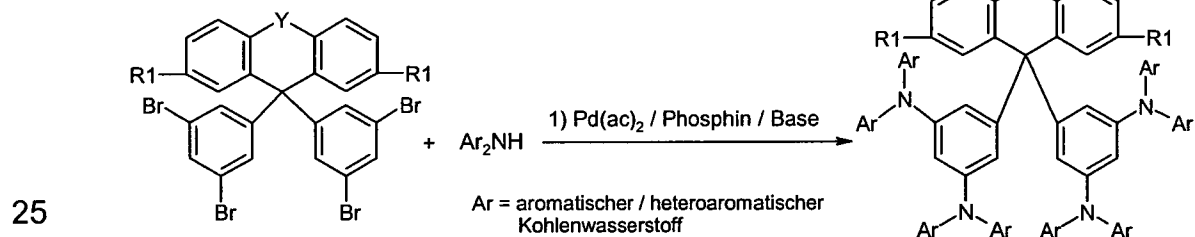
Schema 2



15

Die palladiumkatalysierte Umsetzung mit Aminen (Hartwig-Buchwald-Kupplung) führt zu erfindungsgemäßen aromatischen oder heteroaromatischen Aminen (Schema 3).

Schema 3

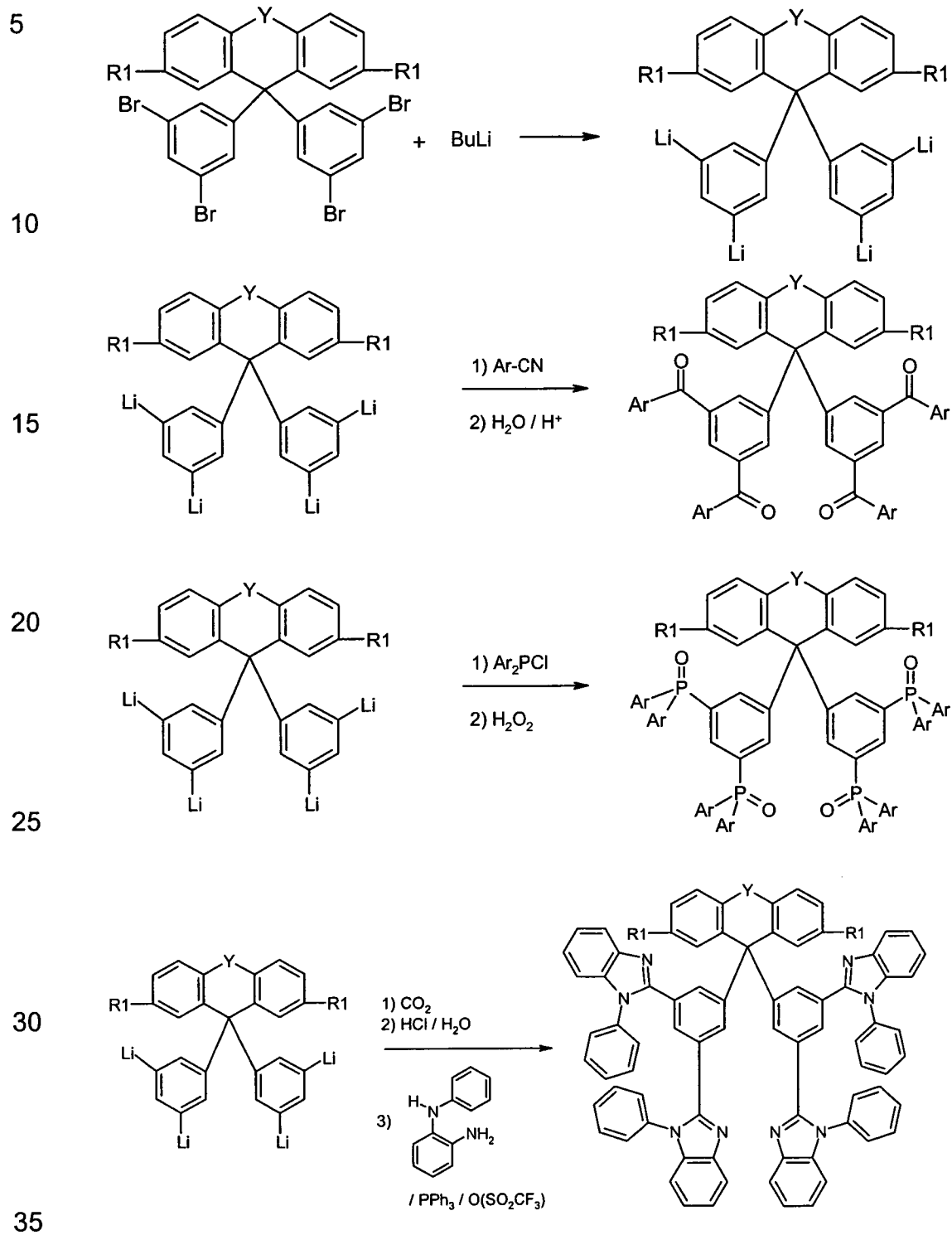


Die Bromfunktion kann durch Transmetallierung mit Organolithiumverbindungen bzw. Grignardverbindungen in eine elektrophile Gruppe überführt werden, die dann mit einer Vielzahl von Elektrophilen, wie z. B. Aryl-Bor-Halogeniden, Aldehyden, Ketonen, Nitrilen, Estern, Halogenestern, Kohlendioxid, Arylphosphinhalogeniden, Halogensulfinsäuren, Halogenarylsulfonsäuren, etc., gekoppelt werden, wobei die so erhaltenen Verbindungen erfindungsgemäße Endprodukte oder aber Intermediate sein können, die weiter umgesetzt werden können. Dies ist exemplarisch

35

am Beispiel der Herstellung eines erfindungsgemäßen Ketons, eines Phosphinoxids und eines Benzimidazols verdeutlicht (Schema 4).

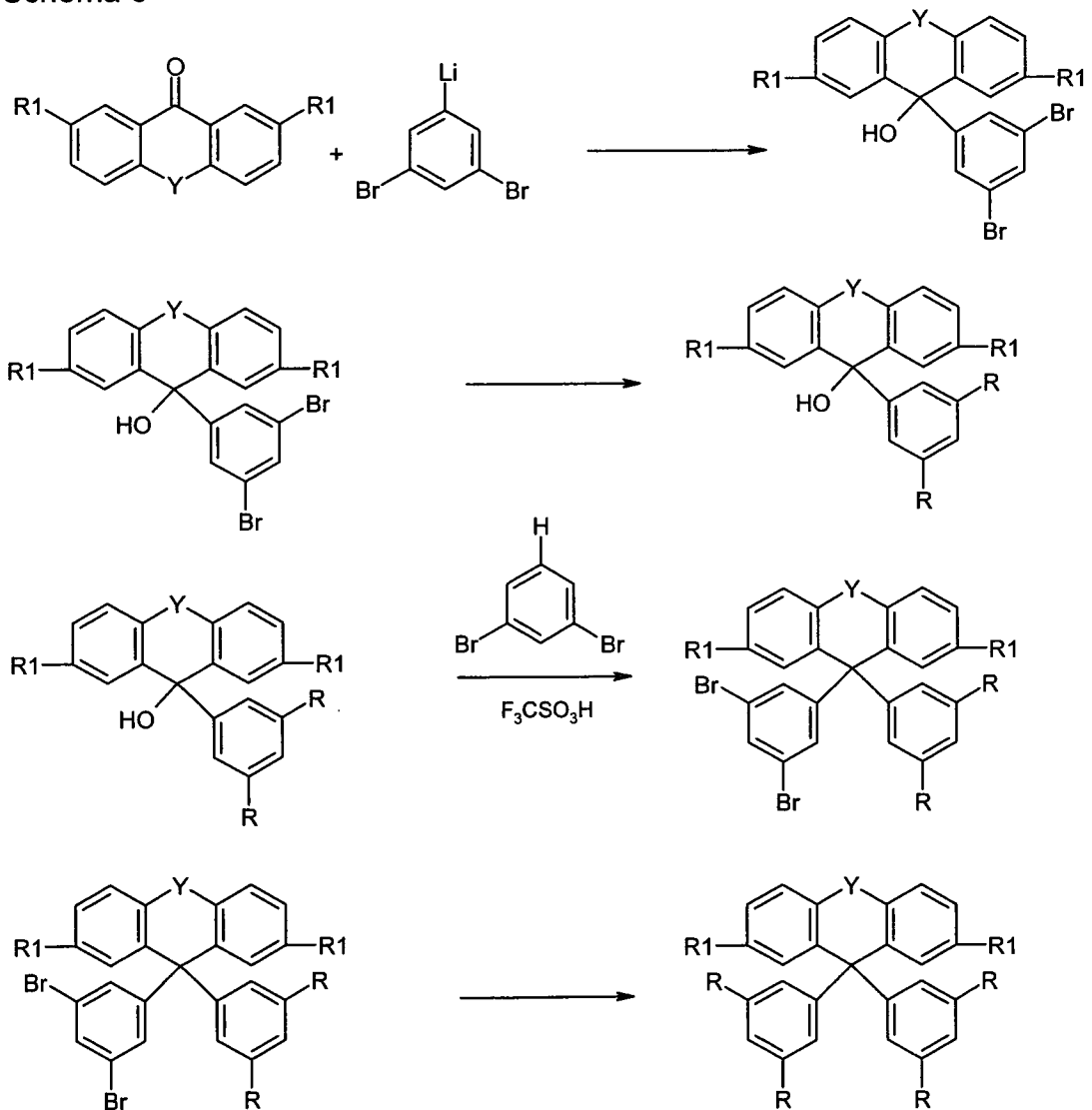
Schema 4



5
10
15
20
25
30
35

Unsymmetrisch substituierte erfindungsgemäße Verbindungen können durch die Sequenz gemäß Schema 5 ausgehend von Fluorenon und analogen Arylketonen durch Addition einer Aryl-Metallverbindung, z. B. 1-Lithio-3,5-dibrombenzol, an die Carbonylfunktion, Umwandlung des Bromaromaten nach einer der oben genannten Methoden unter Aufbau der einen Funktionalität und anschließender Einführung der anderen Funktionalität via säurekatalysierter Friedel-Crafts-Arylierung an 1,3-Dibrombenzol und Umwandlung des Bromaromaten nach einer der oben genannten Methoden erhalten werden (s. z. B. *Org. Lett.* **2001**, 3(15), 2285.).

Schema 5



- 57 -

Die entsprechenden Indenofluorenderivate, Indenocarbazolderivate und die weiteren Derivate der Formel (1) lassen sich entsprechend synthetisieren.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß Formel (1) umfassend die Reaktion von Bis(3,5-dibrom)benzophenon mit einem substituierten oder unsubstituierten 2-Lithiobiphenyl, 2-Lithiodiphenylether, 2-Lithiodiphenylthioether, 2-(2-Lithiophenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan, 2-Lithiophenyldiphenylamin oder 10 der entsprechenden Grignardverbindung zu den Triarylmethanolen, gefolgt von Cyclisierung unter sauren Bedingungen und gegebenenfalls gefolgt von weiterer Umsetzung der Bromgruppen.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, 15 Triflat, Tosylat, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere, Polymere oder als Kern von Dendrimern Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität. Dies gilt insbesondere für Verbindungen gemäß 20 Formel (4), in denen die Reste R^1 jeweils für eine reaktive Abgangsgruppe stehen, insbesondere ausgewählt aus den oben genannten Gruppen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine 25 oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1), wobei ein oder mehrere Reste R^1 oder R^2 Bindungen zwischen den Verbindungen gemäß Formel (1) im Dimer, Trimer, Tetramer bzw. Pentamer bzw. Bindungen der Verbindung gemäß Formel (1) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellen oder wobei diese Bindung über Substituenten an den Gruppen R erfolgt. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine 30 Verbindung verstanden, welche mindestens sechs Einheiten gemäß Formel (1) aufweist. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Trimere, Tetramere, 35 Pentamere, Oligomere oder Polymere können linear oder verzweigt sein.

In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (1) direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, miteinander verknüpft sein. In
5 verzweigten Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (1) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

10

Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) in Dimeren, Trimeren, Tetrameren, Pentameren, Oligomeren und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben beschrieben. Bevorzugte Wiederholeinheiten sind daher auch hier die Einheiten gemäß den oben genannten Formeln.

15

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen
20 (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder
25 WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine
30 (z. B. gemäß WO 07/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 06/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten. Dabei eignen sich die erfindungsgemäßen Wiederholeinheiten insbesondere als Ladungstransporteinheiten für Löcher, wenn eine oder mehrere Gruppen R für NAr_2 stehen.

35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder ein entsprechendes Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer oder Polymer und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein fluoreszierender oder phosphoreszierender Dotand sein, wenn die Verbindung der Formel (1) als Matrixmaterial verwendet wird. Geeignete fluoreszierende und phosphoreszierende Dotanden sind unten im Zusammenhang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt und sind auch für die erfindungsgemäßen Mischungen bevorzugt. Die weitere Verbindung kann auch ein Dotierstoff sein, wenn die Verbindung gemäß Formel (1) eine Lochtransport- oder Elektronentransportverbindung ist. Geeignete Dotierstoffe sind unten im Zusammenhang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Lösungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder ein entsprechendes Dimer, Trimer, Tetramere, Pentamer, Oligomer oder Polymer und mindestens ein organisches Lösemittel. Derartige Lösungen sind erforderlich für der Herstellung der organischen elektronischen Vorrichtung aus Lösung, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) und entsprechende Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs). Abhängig von der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten eingesetzt. Dabei entsprechen die bevorzugten Ausführungsformen den oben genannten Formeln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. entsprechender Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere in

35

elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

5 Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. ein entsprechendes Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer, Polymer oder Dendrimer, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht, die eine emittierende Schicht oder
10 eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder ein entsprechendes Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthält.

15 Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Charge-Generation Layers (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Weiterhin können die Schichten, insbesondere die Ladungstransportschichten, auch dotiert sein. Die Dotierung der Schichten kann für einen verbesserten Ladungstransport vorteilhaft
20 sein. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und die Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen abhängt und insbesondere auch von der Tatsache, ob es sich um eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtung handelt.
25
30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten, wobei mindestens eine organische Schicht mindestens eine
35 Verbindung gemäß Formel (1) enthält. Besonders bevorzugt weisen diese

Emissionsschichten 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 und die blaues und gelbes, orange oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). Ebenso eignen sich für weiße Emission Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindungen in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Bei einem Matrixmaterial für phosphoreszierende Verbindungen stehen bevorzugt eine oder mehrere Gruppen R und/oder R^1 für $C(=O)Ar$, $N(Ar)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$ oder $P(=O)Ar_2$. Dieselben Bevorzugungen gelten für die Gruppen R bzw. R^1 in Strukturen gemäß Formel (2), (3) und (4). Bei einem Matrixmaterial für fluoreszierende Verbindungen stehen bevorzugt eine oder mehrere Gruppen R und/oder R^1 für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, insbesondere für ein aromatisches Ringsystem enthaltend Anthracen. Dieselben Bevorzugungen gelten für die Gruppen R bzw. R^1 in Strukturen gemäß den oben genannten Formeln.

Unter einem Matrixmaterial wird in einem System aus Matrix und Dotand diejenige Komponente verstanden, die in dem System im höheren Anteil vorliegt. Bei einem System aus einer Matrix und mehreren Dotanden wird als Matrix diejenige Komponente verstanden, deren Anteil der höchste in der Mischung ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Matrix eine Mischung eingesetzt, wobei mindestens eine Komponente dieser Mischung eine Verbindung der Formel (1) ist. Bevorzugt ist eine

- 62 -

Komponente dieser Mischung eine Lochtransportverbindung und die andere eine Elektronentransportverbindung. Bevorzugte Lochtransportverbindungen sind aromatische Amine und Carbazolderivate. Bevorzugte Elektronentransportverbindungen sind aromatische Ketone.

5 Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, kann sie in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit
10 höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne dieser Erfindung werden alle insbesondere lumineszierenden Iridium-, Platin-, Osmium-, Gold- und Kupferverbindungen als phosphoreszierende Materialien bezeichnet. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel
15 (1) und der emittierenden Verbindung enthält dann zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1
20 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

25 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. Bevorzugt
30 werden als Phosphoreszenzemitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten.

35

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 und WO 05/033244 entnommen werden. Weiterhin eignen sich als Emitter die oben aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

5

10

15

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für fluoreszierende Verbindungen eingesetzt wird, beträgt der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht zwischen 50.0 und 99.9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 Gew.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 50.0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.1 und 20.0 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0.5 und 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 Gew.-%.

20

25

30

35

Bevorzugte Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein können. Entsprechende Phosphine und Ether sind in Analogie zu den Aminen definiert. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne

dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ring-

5 atomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung

10 verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position

15 gebunden sind. Weitere bevorzugte Dotanden sind gewählt aus Indenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 06/122630, Benzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 08/006449, und Dibenzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 07/140847. Beispiele für Dotanden aus der

20 Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Dotanden, die in WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 und WO 07/115610 beschrieben sind.

25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) als Lochtransportmaterial bzw. als Lochinjektionsmaterial bzw. als Elektronenblockiermaterial bzw. als Excitonenblockiermaterial eingesetzt. Die Verbindungen sind dann bevorzugt mit mindestens einer Gruppe $N(Ar)_2$ substituiert, bevorzugt mit mindestens

30 zwei Gruppen $N(Ar)_2$ und/oder sie enthalten weitere Gruppen, die den Lochtransport verbessern. Besonders bevorzugt stehen hier alle Gruppen R für $N(Ar)_2$. Die Gruppen $N(Ar)_2$ sind bevorzugt ausgewählt aus den oben beschriebenen Formeln (5) oder (6). Dies gilt insbesondere für die Reste R an den Strukturen gemäß den oben genannten Formeln. Weitere bevor-

35 zugte Gruppen, die den Lochtransport verbessern, sind beispielsweise die

- 65 -

Gruppen $N(R^1)$, S oder O, insbesondere $N(R^1)$ als Brücke Y oder elektronenreiche Heteroaromaten, insbesondere Thiophen, Pyrrol oder Furan als Gruppe R oder R^1 . Die Verbindung wird bevorzugt in einer Lochtransport- bzw. in einer Lochinjektions- bzw. in einer Elektronenblockier- bzw. in einer Excitonenblockierschicht eingesetzt. Eine Lochinjektions-
5 schicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen einer Lochinjektionsschicht und einer Emissionsschicht liegt. Eine Elektronenblockier- bzw. Excitonenblockierschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die auf Anodenseite direkt an eine
10 emittierende Schicht angrenzt. Wenn die Verbindungen gemäß Formel (1) als Lochtransport- bzw. als Lochinjektionsmaterial verwendet werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert werden, beispielsweise mit F_4 -TCNQ oder mit Verbindungen, wie in EP 1476881 oder EP 1596445 beschrieben.

15 In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) als Elektronentransportmaterial bzw. als Lochblockiermaterial in einer Elektronentransportschicht bzw. einer Lochblockierschicht eingesetzt. Hier ist es bevorzugt, wenn die Gruppe Y für
20 $C=O$, $P(=O)$, SO oder SO_2 steht und/oder mindestens einer der Substituenten R und/oder R^1 für eine Heteroarylgruppe, welche einen elektronenarmen Heterocyclus darstellt, wie beispielsweise Imidazol, Pyrazol, Thiazol, Benzimidazol, Benzothiazol, Triazol, Oxadiazol, Benzothiadiazol, Phenanthrolin, etc., oder für $C(=O)Ar$, $P(=O)Ar_2$, $S(=O)Ar$ oder
25 $S(O)_2Ar$ steht. Weiterhin kann es bevorzugt sein, wenn die Verbindung mit Elektronendonoverbindungen dotiert ist. Eine Lochblockierschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die auf zwischen einer emittierenden Schicht und einer Elektronentransportschicht liegt und direkt an die emittierende Schicht angrenzt. Wenn die Verbindung gemäß
30 Formel (1) als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, kann es bevorzugt sein, diese als Mischung mit einer weiteren Verbindung einzusetzen. Bevorzugte Mischungskomponenten sind Alkalimetallverbindungen, bevorzugt Lithiumverbindungen, besonders bevorzugt Liq (Lithiumchinolinat) bzw. Liq-Derivate.

35

Auch in Polymeren können Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) entweder als Polymergrundgerüst (Backbone), als Lochtransportierende Einheit und/oder als elektronentransportierende Einheit eingesetzt werden. Dabei entsprechen die bevorzugten Substitutionsmuster den oben beschriebenen.

5

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 Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es sei jedoch angemerkt, dass der Druck auch noch geringer sein kann, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

10

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 Trägervassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien 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).

15

20

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 oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen. Dabei können nicht nur Lösungen aus einzelnen Materialien aufgebracht werden, sondern auch Lösungen, die mehrere Verbindungen enthalten, beispielsweise Matrixmaterial und Dotand.

25

30

35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

- 5 1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine hohe thermische Stabilität auf und lassen sich unzersetzt sublimieren.
- 10 2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere solche, die Diarylamino-substituenten als Gruppen R enthalten, führen bei Verwendung in einer Elektronen-/Excitonenblockierschicht in einer phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtung zu einer erheblichen Verbesserung der Effizienz gegenüber Materialien gemäß dem Stand der Technik.
- 15 3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere solche, welche mit Diarylaminogruppen substituiert sind und/oder welche eine Einfachbindung oder S, O oder N(R¹) als Gruppe Y enthalten und/oder welche mit elektronenreichen Heteroaromaten substituiert sind, eignen sich sehr gut für die Verwendung als Lochinjektions- und Lochtransportmaterial und führen zu einer Verringerung der Betriebs-
20 spannung.
4. Die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellten OLEDs weisen generell eine sehr hohe Lebensdauer auf.
- 25 5. Die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellten OLEDs weisen generell eine sehr hohe Quanteneffizienz auf.

Im vorliegenden Anmeldetext wird auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Bezug auf OLEDs und PLEDs und die
30 entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in anderen elektronischen Vorrichtungen einzusetzen, z. B. in organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs),
35 organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen

- 68 -

integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) oder organischen Photorezeptoren.

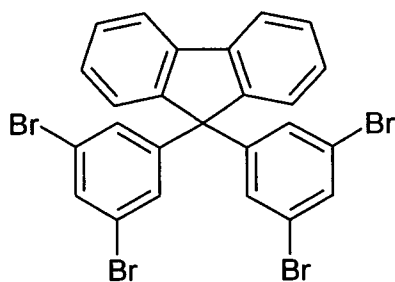
5 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

10 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele genauer beschrieben, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann, ohne erfinderisch tätig zu werden, weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen und diese in organischen elektronischen verwenden.

15 **Beispiele:**

Die nachfolgenden Synthesen werden - sofern nicht anders angegeben - unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die Vorstufe 3,3',5,5'-Tetrabrombenzophenon wird gemäß *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2523-2529 hergestellt.

Beispiel 1: Synthese von 9,9-Bis-(3,5-dibromphenyl)fluoren



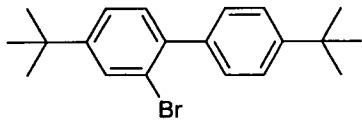
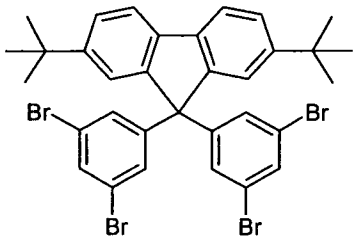
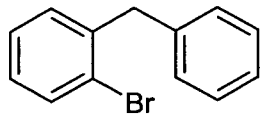
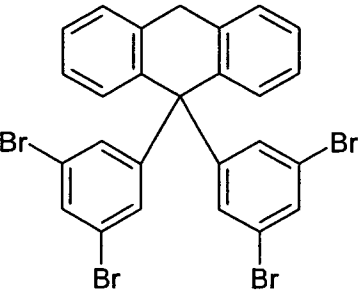
35 Aus 144.5 g (620 mmol) 2-Brombiphenyl und 15.3 g (580 mmol) Magnesium wird in einem Gemisch aus 500 ml Tetrahydrofuran und 250 ml Dimethoxyethan die entsprechende Grignard-Verbindung hergestellt. Dann wird bei Raumtemperatur mit einer Suspension von 224.0 g (450 mmol) Bis-(3,5-dibromphenyl)keton in 1000 ml Tetrahydrofuran

- 69 -

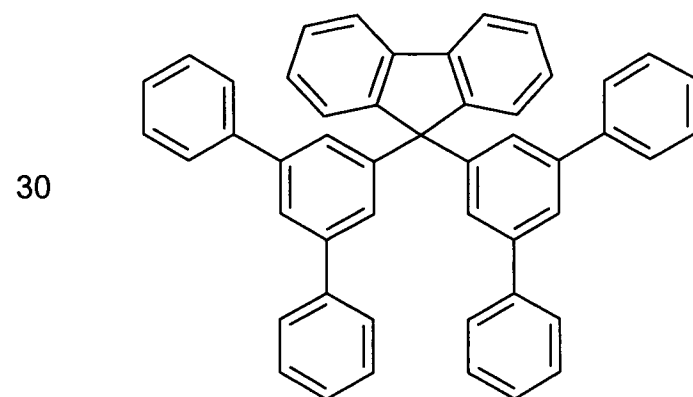
versetzt und zwölf Stunden nachgerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 1000 ml Eisessig und 5 ml Bromwasserstoff versetzt und eine Stunde gerührt. Die Suspension wird eine halbe Stunde unter Rückfluss erhitzt und zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit 300 ml Ethanol gewaschen und zweimal aus Toluol umkristallisiert.

5 Ausbeute: 183.2 g (289 mmol), 64.3 %, Reinheit ca. 99.8 % (HPLC).

Analog zu Beispiel 1 werden aus entsprechenden Bromiden folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 2 und 3):

10 Bsp.	Bromid	Produkt	Ausbeute
15 2			74.8 %
20 3			58.7 %

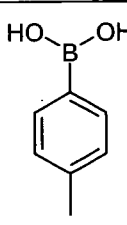
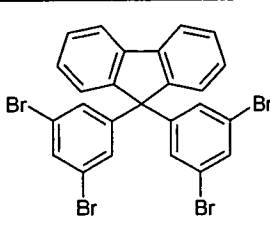
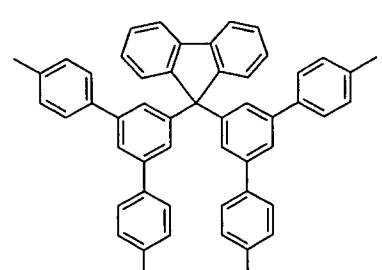
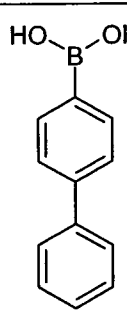
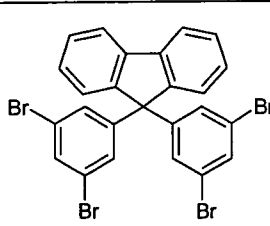
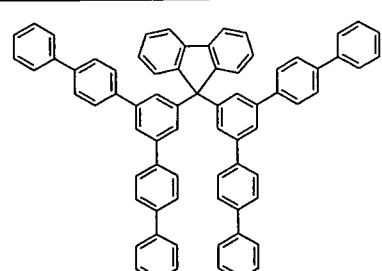
25 **Beispiel 4: Synthese von 9,9-Bis-(3,5-diphenylphenyl)fluoren**



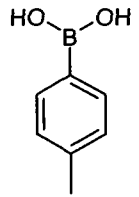
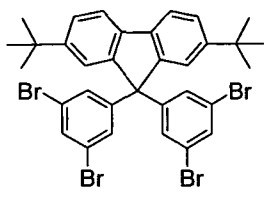
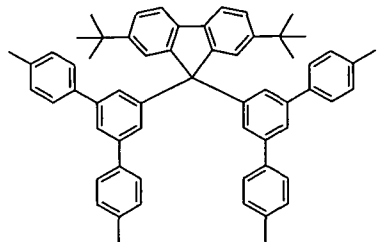
- 70 -

Eine gut gerührte Suspension von 30.4 g (48 mmol) 9,9-Bis-(3,5-dibrom-phenyl)fluoren, 35.4 g (290 mmol) Phenylboronsäure und 121.0 g (570 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch von 300 ml Toluol, 300 ml 1,4-Dioxan und 300 ml Wasser wird mit 1.0 g (3.3 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und 0.5 g (2.2 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit je 150 ml Wasser gewaschen und über Silicagel filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 200 ml Ethanol aufgenommen, abgesaugt und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen. Der Feststoff wird dreimal aus Chlorbenzol umkristallisiert und nach Trocknen im Vakuum zweimal sublimiert ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 320$ °C). Ausbeute: 11.1 g (18 mmol), 37.1 %, Reinheit ca. 99.9 % (HPLC).

Analog zu Beispiel 4 werden aus den entsprechenden Boronsäuren folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 5-7):

Bsp	Boron-säure	Fluoren	Produkt	Aus-beute
5				48.2 %
6				34.6 %

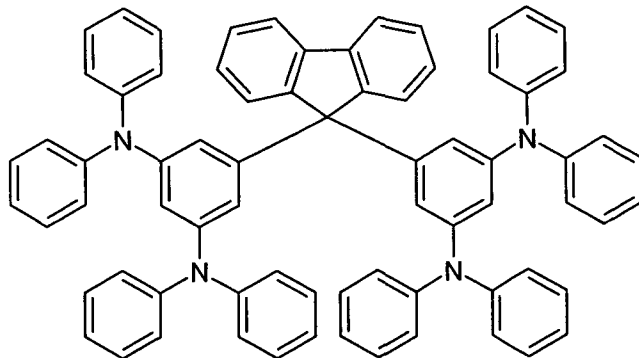
35

7				42.9 %
---	---	---	--	--------

5

Beispiel 8: Synthese von 9,9-Bis-(3,5-diphenylaminophenyl)fluoren

10



15

20

25

30

Eine gut gerührte Suspension von 25.4 g (40 mmol) 9,9-Bis-(3,5-dibromophenyl)fluoren, 33.8 g (200 mmol) Diphenylamin und 21.1 g (220 mmol) in 500 ml Toluol wird mit 101 mg (0.50 mmol) Tri-*tert*-butylphosphin und 56 mg (0.25 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die Lösung über Silicagel filtriert und anschließend im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird eine Stunde bei 60 °C in 600 ml eines 1:1 Gemisches von Ethanol und Wasser gerührt, abgesaugt, fünfmal mit 250 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der beigefarbene Feststoff wird fünfmal aus Dimethylformamid und dreimal aus Chlorbenzol umkristallisiert, im Vakuum getrocknet und anschließend zweimal sublimiert ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 350$ °C). Ausbeute: 10.2 g (10 mmol), 25.0 %, Reinheit 99.9 % (HPLC), $T_g = 99.8$ °C.

Analog zu Beispiel 8 werden aus den entsprechenden Aminen und den entsprechenden Fluorenen folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 9-13):

35

5

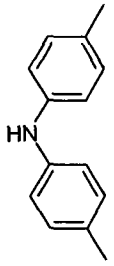
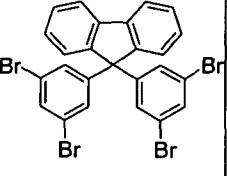
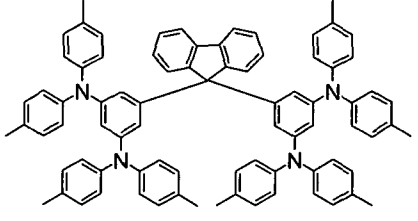
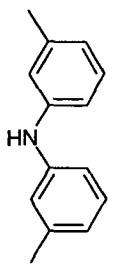
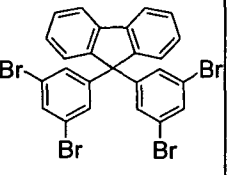
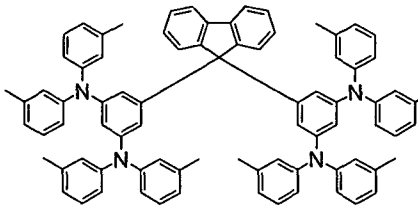
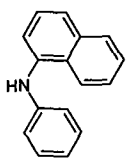
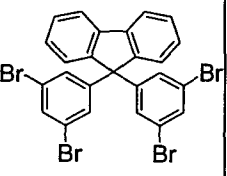
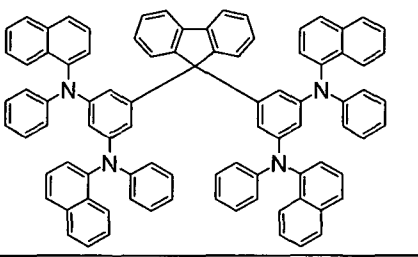
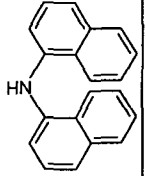
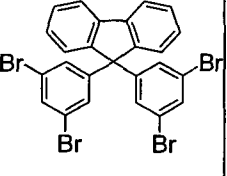
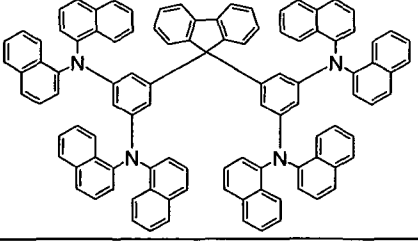
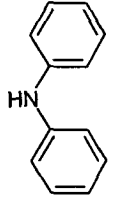
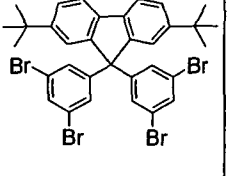
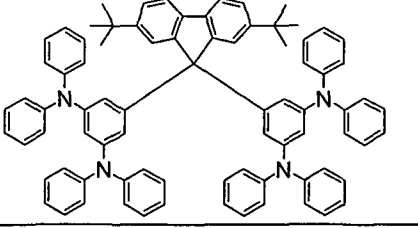
10

15

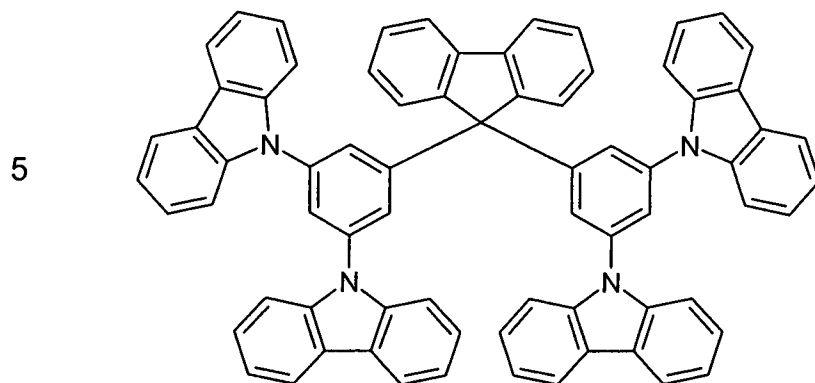
20

25

30

Bsp.	Amin	Fluoren	Produkt	Aus- beute
9				59.8 %
10				48.3 %
11				53.0 %
12				38.1 %
13				62.7 %

35

Beispiel 14: Synthese von 9,9-Bis-(3,5-dicarbazol-N-yl)fluoren

Eine Suspension von 50.7 g (80 mmol) 9,9-Bis-(3,5-dibromphenyl)fluoren, 78.6 g (470 mmol) Carbazol und 201.7 g (950 mmol) Trikaliumphosphat wird mit 500 g Glasperlen in 1000 ml *p*-Xylol gut gerührt. Die Suspension wird mit 1.62 g (8.0 mmol) Tri-*tert*-butylphospin und 894 mg (4.0 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und fünf Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird mit 1000 ml Wasser versetzt, zwölf Stunden gerührt und dann filtriert. Die organische Phase wird abgetrennt, dreimal mit 200 ml Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum zu einem zähen Öl eingengt. Unter Rühren mit 300 ml Ethanol bildet sich ein kristalliner Feststoff, der abgesaugt und dreimal mit 250 ml Ethanol gewaschen wird. Eine Lösung des Feststoffs in 350 ml Dimethylformamid wird in 1500 ml siedendes Ethanol getropft. Nach Erkalten wird der Feststoff abgesaugt, dreimal aus Chlorbenzol umkristallisiert, im Vakuum getrocknet und dann zweimal im Vakuum sublimiert ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 370$ °C). Ausbeute: 33.2 g (34 mmol), 42.4 %, Reinheit 99.8 % (HPLC).

15

20

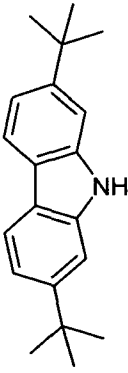
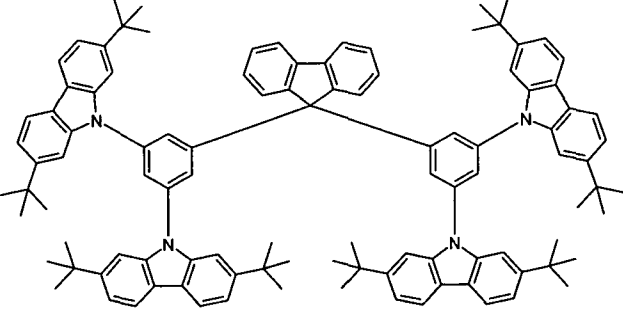
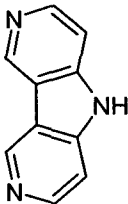
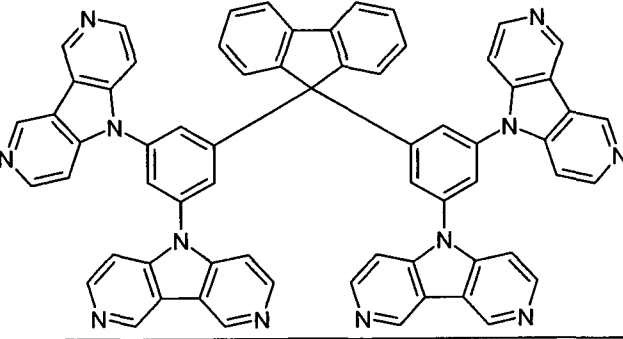
25

Analog zu Beispiel 14 werden aus den entsprechenden Carbazolderivaten folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 15-16):

30

35

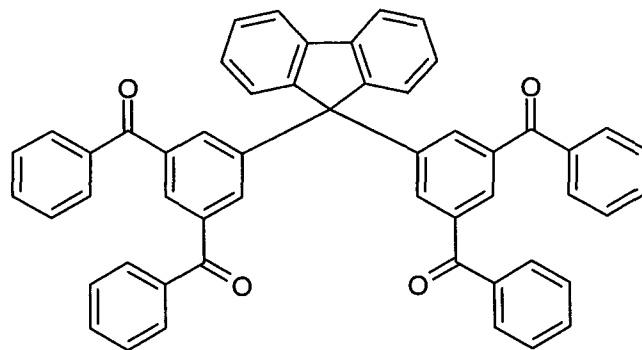
- 74 -

Bsp	Edukt	Produkt	Aus- beute
15			51.3 %
16			21.4 %

20

Beispiel 17: Synthese von 9,9-Bis-((3,5-bis-benzoyl)phenyl)fluoren

25



30

Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 25.4 g (40 mmol) 9,9-Bis-(3,5-di-bromphenyl)fluoren in 1000 ml THF wird tropfenweise mit 67.5 ml n-Butyllitium (2.5 M in Hexan) versetzt und anschließend 30 min. bei -78 °C gerührt. Dann gibt man ein Gemisch aus 18.6 g (180 mmol) Benzonitril und 50 ml THF zügig zu, rührt 1 h bei -78 °C nach, lässt dann auf

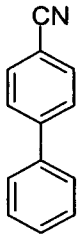
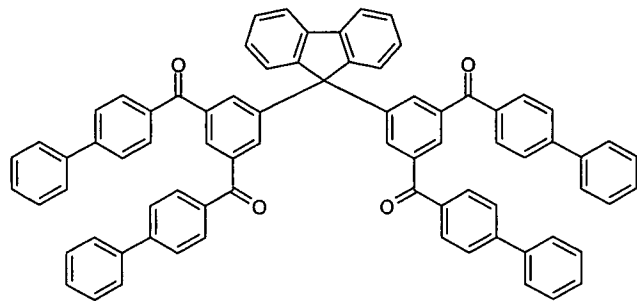
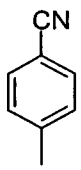
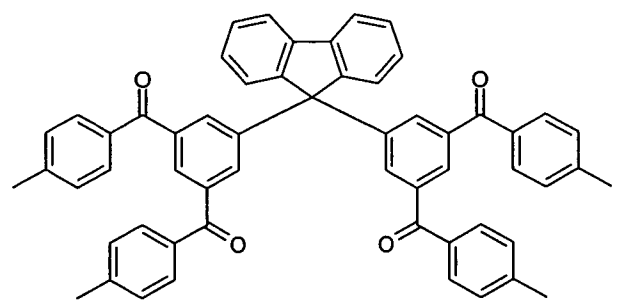
35

- 75 -

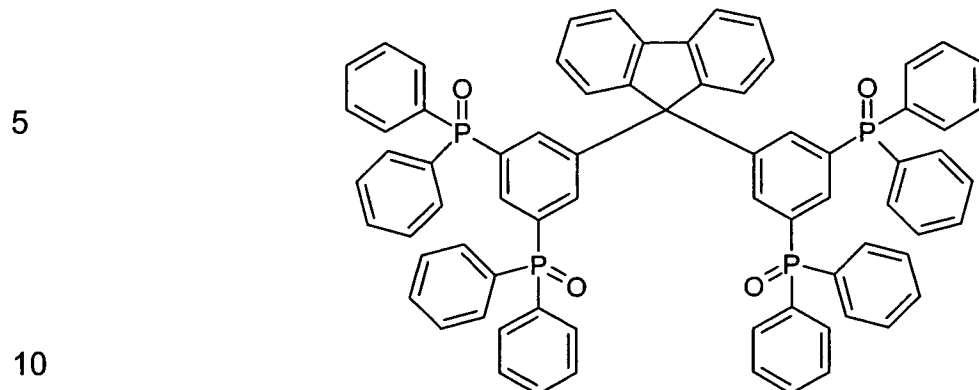
Raumtemperatur erwärmen, gibt 100 ml 5 N Salzsäure zu und kocht 5 h unter Rückfluss. Nach Erkalten rotiert man das THF im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in 500 ml Dichlormethan auf, wäscht mit Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral, trocknet über Magnesiumsulfat und filtriert dann über eine kurze Säule mit Kieselgel ab. Man rotiert das Lösemittel im Vakuum bis auf ca. 50 ml ab, versetzt mit 300 ml Methanol, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen einmal mit 100 ml Methanol. Nach Trocknen wird der beigefarbene Feststoff fünfmal aus Dimethylformamid umkristallisiert, im Vakuum getrocknet und anschließend zweimal sublimiert ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 360$ °C).

Ausbeute: 14.3 g (19 mmol), 48,6 %, Reinheit 99.9 % (HPLC).

Analog zu Beispiel 17 werden aus den entsprechenden Nitrilen folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 18 und 19):

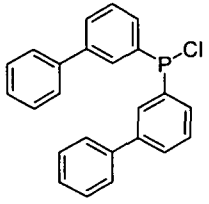
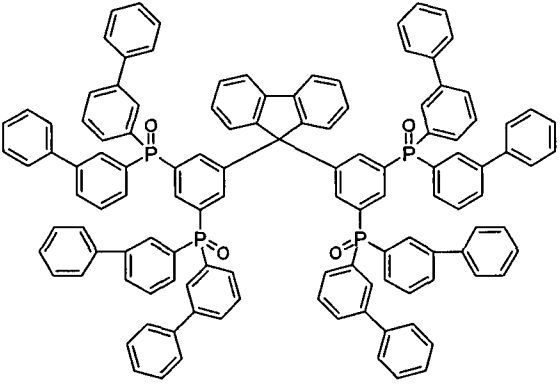
Bsp.	Amin	Produkt	Ausbeute
18			51.8 %
19			37.0 %

35

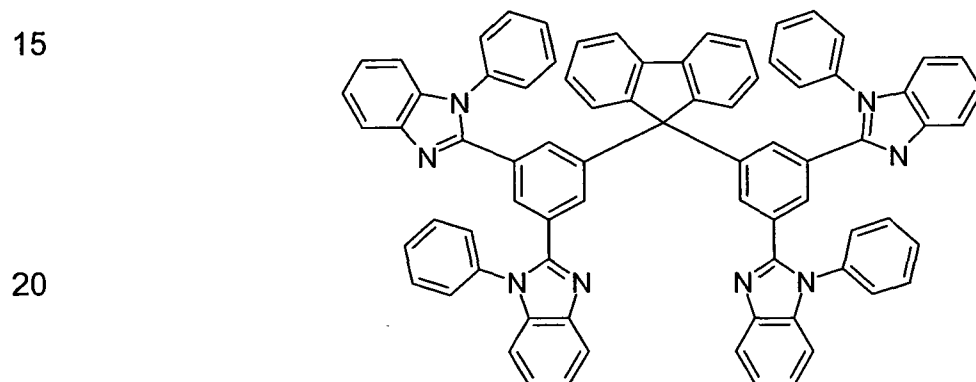
Beispiel 20: Synthese von 9,9-Bis-((3,5-bis-diphenylphosphinyl)-phenyl)fluoren

Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 25.4 g (40 mmol) 9,9-Bis-(3,5-di-
15 bromphenyl)fluoren in 1000 ml THF wird tropfenweise mit 67.5 ml n-Butyl-
litium (2.5 M in Hexan) versetzt und anschließend 30 min. bei -78 °C
gerührt. Dann gibt man ein Gemisch aus 39.7 g (180 mmol) Chlordiphenyl-
phosphin und 50 ml THF zügig zu, rührt 1 h bei -78 °C nach, lässt dann
20 auf Raumtemperatur erwärmen, rotiert das THF im Vakuum vollständig ab,
nimmt den Rückstand in 500 ml Essigsäureethylester auf, versetzt unter
intensivem Rühren tropfenweise mit 150 ml 10 %igem Wasserstoffperoxid,
rührt 16 h nach, trennt die wässrige Phase ab, rotiert das Lösemittel im
Vakuum bis auf ca. 50 ml ab, versetzt mit 300 ml Methanol, saugt vom
ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen einmal mit 100 ml Methanol. Nach
25 Trocknen wird der beigefarbene Feststoff fünfmal aus Chlorbenzol
umkristallisiert, im Vakuum getrocknet und anschließend zweimal
sublimiert ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 390$ °C). Ausbeute: 12.0 g (11 mmol),
26.8 %, Reinheit 99.9 % (HPLC).

Analog zu Beispiel 20 wird aus dem entsprechenden Chlorphosphin
30 folgende erfindungsgemäße Verbindung erhalten (Beispiel 21):

Bsp.	Amin	Produkt	Ausbeute
21			27.6 %

Beispiel 22: Synthese von 9,9-Bis-((3,5-bis-N-phenylbenzimidazol-2-yl)phenyl)fluoren



a) 9,9-Bis-(3,5-dicyano-phenyl)fluoren

Ein Suspension von 63.4 g (100 mmol) 9,9-Bis-(3,5-dibrom-phenyl)fluoren, 58.7 g (500 mmol) Zinkcyanid, 3.3 g (50 mmol) Zink und 11.6 g (10 mmol) Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0) in 1000 ml Dimethylacetamid wird 60 h bei 140 °C gerührt. Nach Erkalten gibt man 1000 ml konz. Ammoniaklösung zu, rührt 1 h nach, saugt ab, und wäscht den Feststoff mit 500 ml Wasser und dreimal mit 100 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 39.8 g (95 mmol), 95.1 %, Reinheit 98 % n. ¹H-NMR.

b) 9,9-Bis-(3,5-dicarboxy-phenyl)fluoren

Eine Suspension von 39.8 g (95 mmol) 9,9-Bis-(3,5-dicyano-phenyl)fluoren wird in einer Lösung von 40 g Natriumhydroxid in einem Gemisch aus 300

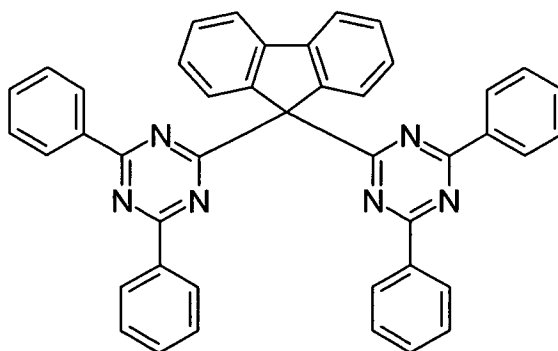
- 78 -

ml Ethanol und 100 ml Wasser so lange (ca. 10 h) unter Rückfluss erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht. Nach Erkalten wird durch Zugabe von 5 N Salzsäure auf pH 1 eingestellt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bis die Mutterlauge mit pH = 4-5 abläuft, trocken gesaugt und dann mit Toluol azeotrop getrocknet. Ausbeute: 44.5 g (90 mmol), 94.8 %, Reinheit 98 % n. ¹H-NMR.

c) 9,9-Bis-((3,5-bis-N-phenylbenzimidazol-2-yl)phenyl)fluoren

44.5 g (90 mmol) 9,9-Bis-(3,5-dicarboxy-phenyl)fluoren wird in 150 ml Thionylchlorid suspendiert, die Suspension wird mit einem Tropfen DMF versetzt und anschließend so lange auf 60 °C erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt, der Rückstand in 500 ml Dichlormethan gelöst und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 66.3 g (360 mmol) N-Phenyl-o-phenylendiamin in einem Gemisch aus 200 ml Dichlormethan und 150 ml Triethylamin versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird weitere 16 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 500 ml 1 N NaOH und dann zweimal mit 500 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann an Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe 1) mit Dichlormethan chromatographiert. Abschließend wird dreimal aus Chlorbenzol umkristallisiert, im Vakuum getrocknet und dann zweimal sublimiert ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 410$ °C). Ausbeute: 33.8 g (31 mmol), 31.0 %, Reinheit 99.9 % (HPLC).

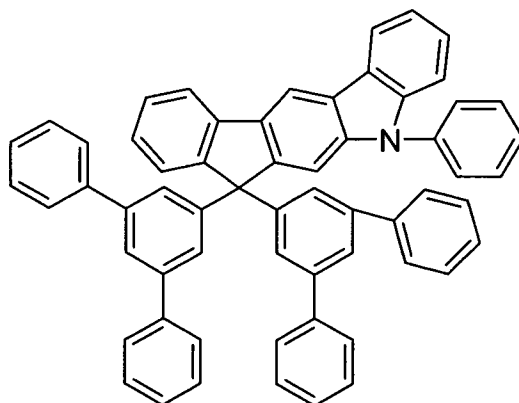
Beispiel 23: Synthese von 9,9-Bis-(4,6-diphenyl-triazin-2-yl)fluoren



- 79 -

Eine Lösung von 16.6 g (100 mmol) Fluoren in 500 ml THF wird mit 7.2 g (300 mmol) Natriumhydrid versetzt. Nach Zugabe von 0.5 ml Diisopropylamin wird die Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 58.9 g (220 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin versetzt und dann 16 h bei 50 °C gerührt. Nach Erkalten wird durch Zugabe von 5 ml Wasser gequench, das THF wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst, die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Dichlormethans wird der Rückstand viermal aus DMF umkristallisiert, im Vakuum getrocknet und dann zweimal sublimiert ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 340$ °C). Ausbeute: 17.0 g (27 mmol), 27.0 %, Reinheit 99.9 % (HPLC).

Beispiel 24: Synthese von 10-Phenyl-12,12-bis-[1,1';3,1'']terphenyl-5'-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



a) 3-(2-Bromphenyl)-N-phenylcarbazol

Ein Gemisch aus 28.7 g (100 mmol) N-Phenylcarbazol-3-boronsäure, 36.1 ml (300 mmol) 1,2-Dibrombenzol in 150 ml Dioxan, 100 ml 2-Ethoxyethanol und 250 ml 2 N Natriumcarbonat-Lösung wird mit 1.1 g (1 mmol) Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0) versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, mit 500 ml Toluol versetzt, dreimal mit 500 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, über Kieselgel filtriert und dann vom Toluol und dem überschüssigen 1,2-Dibrombenzol im Vakuum befreit. Der Rück-

- 80 -

stand wird dreimal mit Ethanol heiß ausgerührt. Ausbeute 26.7 g (67 mmol), 67.1 %, Reinheit 97 % n. ¹H-NMR.

b) 12,12-Bis-(3,5-dibrom-phenyl)-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

5 Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 23.9 g (60 mmol) 3-(2-Bromphenyl)-N-phenylcarbazol in 500 ml THF wird tropfenweise mit 24.0 ml (60 mmol) n-Butyllithium (2.5 N in Hexan) versetzt, anschließend 30 min. bei -78 °C nachgerührt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 38.0 g (60 mmol) 9,9-Bis-(3,5-dibromphenyl)fluoren in 100 ml THF versetzt. Nach voll-
10 endeter Zugabe lässt man auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt das THF im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml Eisessig auf, versetzt mit 5 ml Bromwasserstoff und erhitzt die Suspension eine halbe Stunde unter Rückfluss. Nach Erkalten wird der Feststoff abgesaugt, dreimal mit 300 ml Ethanol gewaschen und einmal aus Toluol/Ethanol umkristallisiert.
15 Ausbeute: 36.2 g (45 mmol), 75.3 %, Reinheit ca. 97 % (HPLC).

c) 10-Phenyl-12,12-bis-[1,1';3,1'']terphenyl-5'-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

20 Darstellung analog zu Beispiel 4. Anstelle von 30.4 g (48 mmol) 9,9-Bis-(3,5-dibromphenyl)fluoren werden 36.0 g (45 mmol) 12,12-Bis-(3,5-dibromphenyl)-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren verwendet. Der Feststoff wird dreimal aus NMP umkristallisiert und nach Trocknen im Vakuum zweimal sublimiert ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 400$ °C). Ausbeute: 15.0 g (19 mmol), 42.3 %, Reinheit ca. 99.9 % (HPLC).
25

Beispiel 25: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen

30 Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in WO 05/003253 beschrieben, dargestellt werden. Hier werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, der Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken sind zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Das erste Devicebeispiel beschreibt einen Vergleichsstandard nach dem
35 Stand der Technik, bei dem die Emissionsschicht aus dem Wirtsmaterial

- 81 -

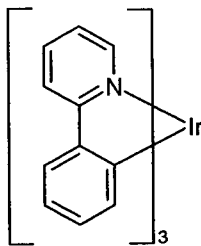
Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton und dem Gastmaterial (Dotand) Ir(ppy)₃ besteht. Des Weiteren werden OLEDs verschiedener Aufbauten beschrieben, jeweils ist das Gastmaterial (Dotand) Ir(ppy)₃. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

5	Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-para-tolyl-amino)spiro-9,9'-bifluoren
	Lochtransportschicht (HTL)	20 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl) oder Amin-1 als Vergleich oder Verbindung 1.
10	Emissionsschicht (EML)	40 nm Host: Spiro-Keton (SK) (Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton) als Vergleich oder Verbindung 2. Dotand: Ir(ppy) ₃ (10 % Dotierung, aufgedampft; synthetisiert nach WO 04/085449).
15	Elektronenleiter (ETL)	20 nm AlQ ₃ (Tris(chinolinato)aluminium(III)) als Vergleich oder Verbindung 3.
	Kathode	1 nm LiF, darauf 150 nm Al.

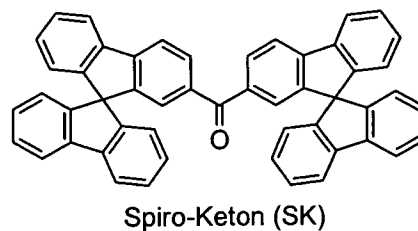
20

Die Strukturen von Ir(ppy)₃, Spiro-Keton (SK) und Amin-1 sind der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet. Dabei ist Amin-1 eine Vergleichsverbindung gemäß dem nächstliegenden Stand der Technik (JP 2005/085599):

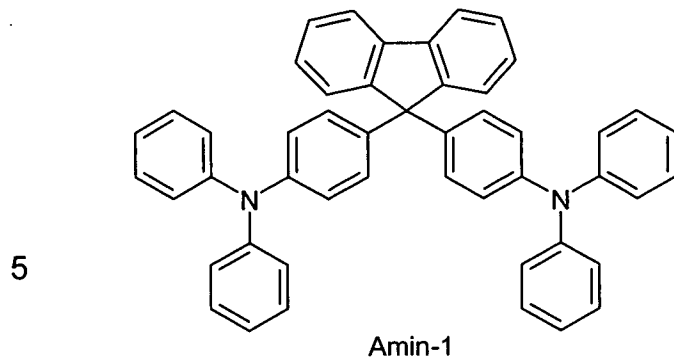
25



30

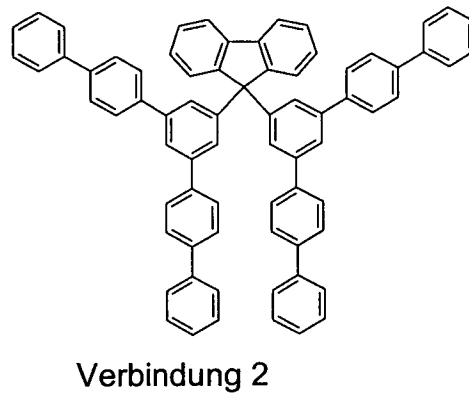
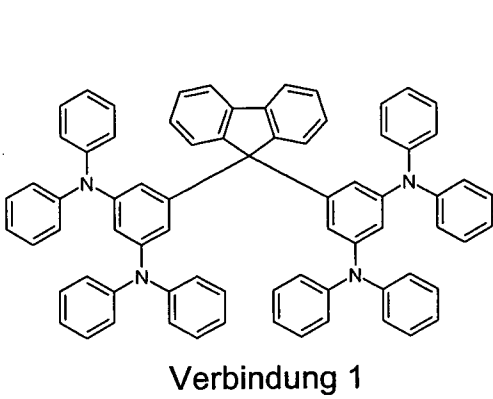


35

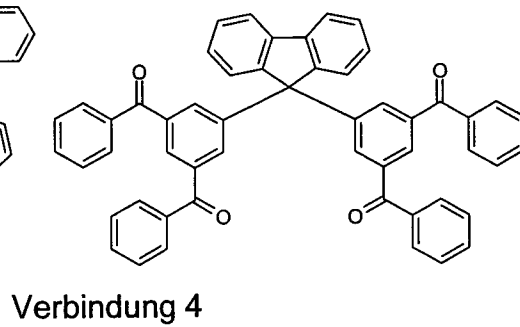
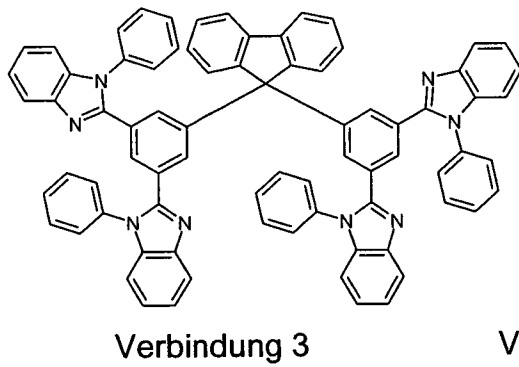


Die erfindungsgemäßen Verbindungen 1 bis 7 sind im Folgenden abgebildet:

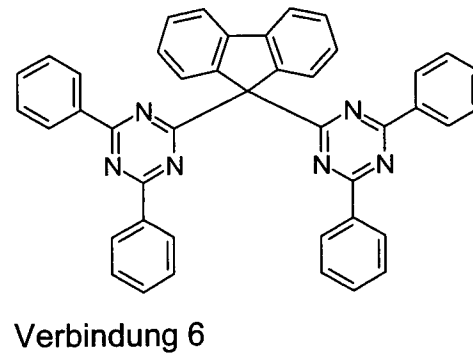
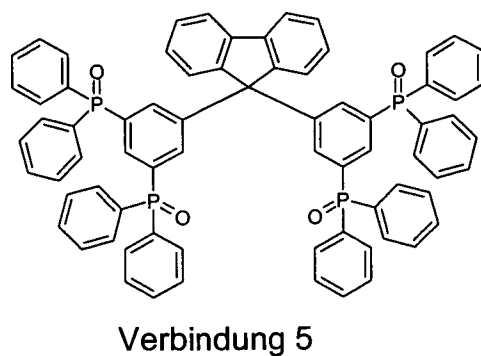
10

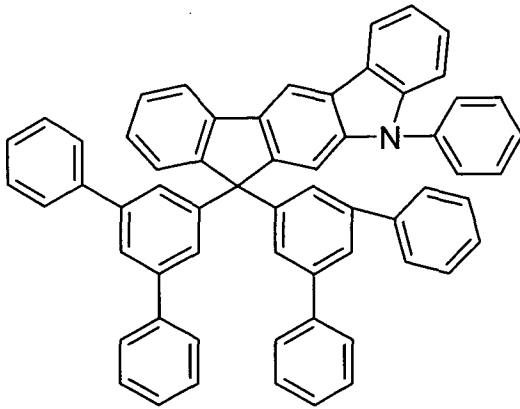


20



30





Verbindung 7

Diese noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt.

Mit OLEDs hergestellt nach dem oben beschriebenen Aufbau und Materialien als Vergleichsexperiment mit NPB als Lochtransportmaterial erhält man unter den oben beschriebenen Bedingungen typischerweise eine maximale Effizienz von etwa 30 cd/A bei Farbkoordinaten von CIE: $x = 0.38$, $y = 0.57$. Für die Referenzleuchtdichte von 1000 cd/m^2 werden Spannungen von 4.4 V benötigt. Die Lebensdauer beträgt etwa 7700 h bei einer Anfangsleuchtdichte von 1000 cd/m^2 (s. Tabelle 1, Beispiel 26). Mit Amin-1 als Lochtransportmaterial in einem ansonsten gleichen Device-aufbau (s. Tabelle 1, Beispiel 27) erhält man zwar eine bessere maximale Effizienz im Bereich von 41 cd/A, jedoch werden für die Referenzleuchtdichte von 1000 cd/m^2 Spannungen von 5.3 V benötigt und die Lebensdauer beträgt nur etwa 5600 h.

Im Gegensatz dazu zeigen erfindungsgemäße OLEDs hergestellt mit dem erfindungsgemäßen Elektronenblockiermaterial (Verbindung 1) eine deutlich erhöhte maximale Effizienz von 47 cd/A bei Farbkoordinaten von CIE: $x = 0.38$, $y = 0.58$, wobei die benötigte Spannung für die Referenzleuchtdichte von 1000 cd/m^2 bei 4.4 V liegt (s. Tabelle 1, Beispiel 28). Die Lebensdauer bei einer Anfangsleuchtdichte von 1000 cd/m^2 ist mit 7400 h vergleichbar mit dem Vergleichsbeispiel 26 (s. Tabelle 1, Beispiel 28).

Im Gegensatz zum Vergleichsexperiment zeigen erfindungsgemäße OLEDs hergestellt mit dem Wirtsmaterial (Verbindung 2) anstelle des Spiro-Ketons bei ansonsten gleichem Aufbau eine maximale Effizienz von 35 cd/A bei verbesserten Farbkoordinaten von CIE: $x = 0.31$, $y = 0.62$, wobei die benötigte Spannung für die Referenzleuchtdichte von 1000 cd/m² bei 5.2 V liegt (s. Tabelle 1, Beispiel 29). Die Lebensdauer bei einer Anfangsleuchtdichte von 1000 cd/m² ist mit 6900 h vergleichbar wie bei Verwendung des Spiro-Ketons (s. Tabelle 1, Beispiel 29).

Setzt man Verbindung 1 als Elektronenblockiermaterial und Verbindung 3 als Elektronentransportmaterial anstelle von Alq ein, so erhält man maximale Effizienzen von 54 cd/A bei Farbkoordinaten von CIE: $x = 0.37$, $y = 0.59$, wobei die benötigte Spannung für die Referenzleuchtdichte von 1000 cd/m² bei 4.1 V liegt (s. Tabelle 1, Beispiel 30). Die Lebensdauer bei einer Anfangsleuchtdichte von 1000 cd/m² ist mit 7200 h vergleichbar und die Spannung mit 4.1 V niedriger als mit dem Referenzmaterial Alq (s. Tabelle 1, Beispiel 22).

Setzt man die erfindungsgemäßen Verbindungen 4, 5 bzw. 7 als Matrixmaterial ein, erhält man sehr gute Effizienzen in Kombination mit guten Lebensdauern. Verbindung 6 eignet sich unter anderem als Elektronenleiter, der bei niedrigen Spannungen gute Effizienzen und Lebensdauern liefert.

25

30

35

Tabelle 1: Device-Ergebnisse mit erfindungsgemäßen Verbindungen mit Ir(ppy)₃ als Dotand

5

10

15

20

25

30

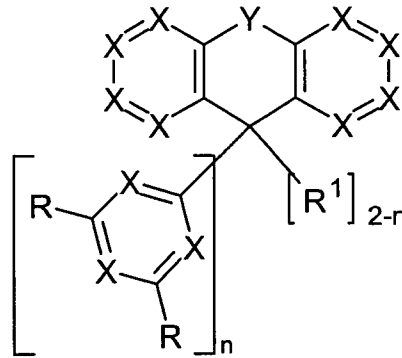
35

Bsp.	HTL/EBL 20 nm	EML 40 nm	ETL 20 nm	Max. Eff. [cd/A]	Spannung [V] bei 1000 cd/m ²	CIE (x, y)	Lebensdauer [h], Anfangs- helligkeit 1000 cd/m ²
26 Vergl.	NPB	SK : Ir(ppy) ₃	Alq	30	4.4	0.38/ 0.57	7700
27 Vergl.	Amin-1	SK : Ir(ppy) ₃	Alq	41	5.3	0.38/ 0.58	5600
28	Verb. 1	SK : Ir(ppy) ₃	Alq	47	4.4	0.38/ 0.58	7400
29	NPB	Verb. 2 : Ir(ppy) ₃	Alq	35	5.2	0.31/ 0.62	6900
30	Verb. 1	SK : Ir(ppy) ₃	Verb. 3	54	4.1	0.37/ 0.59	7200
31	NPB	Verb. 4 : Ir(ppy) ₃	Alq	41	5.2	0.36/ 0.59	7000
32	Verb. 1	Verb. 4 : Ir(ppy) ₃	Alq	57	4.3	0.36/ 0.59	7800
33	Verb. 1	Verb. 5 : Ir(ppy) ₃	Alq	61	4.5	0.36/ 0.59	7200
34	Verb. 1	SK : Ir(ppy) ₃	Verb. 6	52	4.0	0.37/ 0.60	7300
35	Verb. 1	Verb. 7 Ir(ppy) ₃	Alq	53	3.9	0.38/ 0.59	8100

Patentansprüche

1. Verbindungen gemäß Formel (1),

5



10

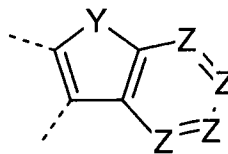
Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

15

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹ oder N, wobei in jedem Cyclus maximal 3 Gruppen X für N stehen; oder zwei direkt benachbarte Gruppen X stehen für eine Einheit der folgenden Formel (7),

20



25

Formel (7)

wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung der Einheit mit den benachbarten C- bzw. N-Atomen andeutet;

30

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder eine Gruppe ausgewählt aus BR¹, C(R¹)₂, C(=O), C(=NR¹), C(=C(R¹)₂), Si(R¹)₂, NR¹, PR¹, P(=O)R¹, O, S, S(=O), S(=O)₂, C(R¹)₂-C(R¹)₂, C(R¹)₂-NR¹ oder CR¹=CR¹;

35

- 87 -

- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N, wobei in jedem Cyclus maximal zwei Symbole Z für N stehen;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I, Triflat, $B(OR^2)_2$, $B(R^2)_2$, $B(N(R^2)_2)_2$, NAr_2 , $N(R^2)_2$, $SiAr_3$, $Si(R^2)_3$, $C(=O)Ar$, $C(=O)R^2$, OAr , OR^2 , SAr , SR^2 , $S(=O)Ar$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2Ar$, $S(=O)_2R^2$, PAR_2 , $P(R^2)_2$, $P(=O)Ar_2$, $P(=O)(R^2)_2$ oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;
- Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar, welche an dasselbe Stickstoff- oder Phosphoratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $B(R^2)$, $C(R^2)_2$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $C=C(R^2)_2$, O, S, $S=O$, SO_2 , $N(R^2)$, $P(R^2)$ und $P(=O)R^2$, miteinander verknüpft sein;
- R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^2)_2$, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $B(R^2)_2$, $B(N(R^2)_2)_2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 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 F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60

- 88 -

aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

5

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

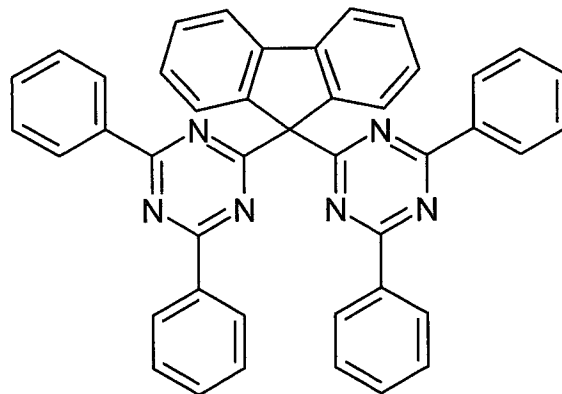
10

n ist 1 oder 2;

15

dabei ist die folgende Verbindung von der Erfindung ausgenommen:

20

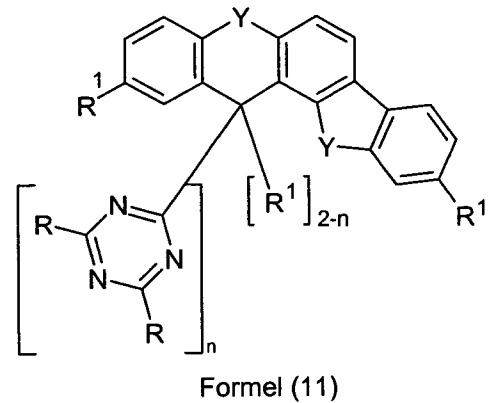
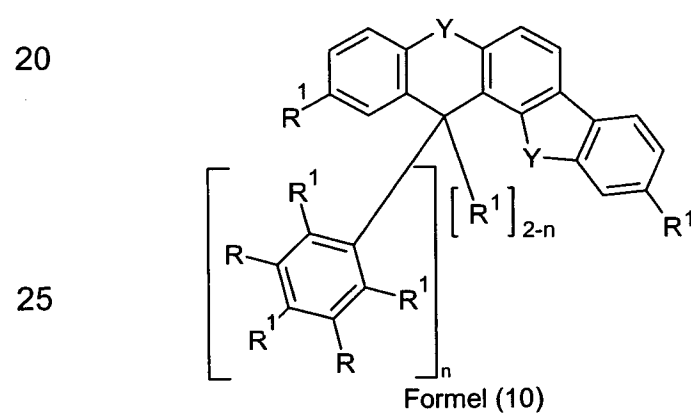
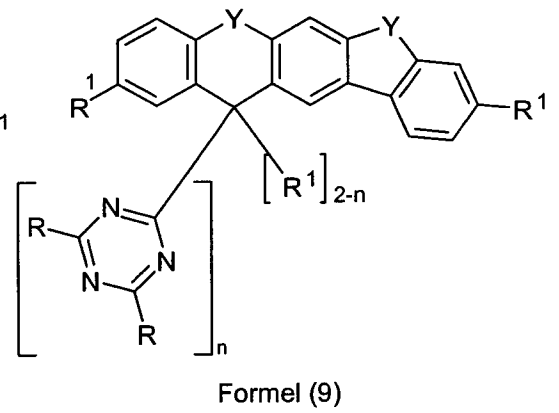
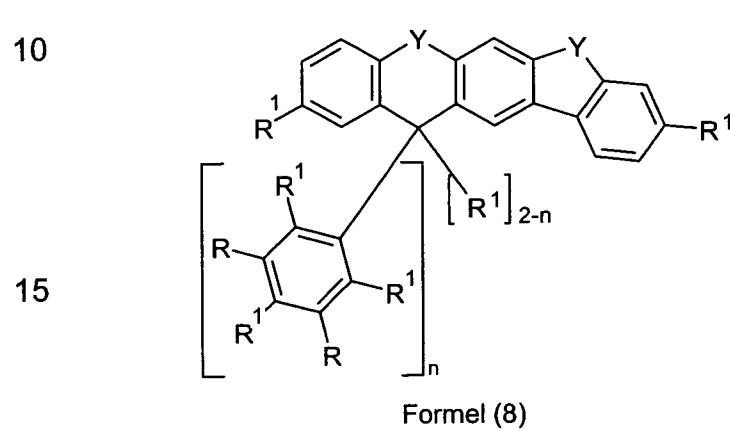
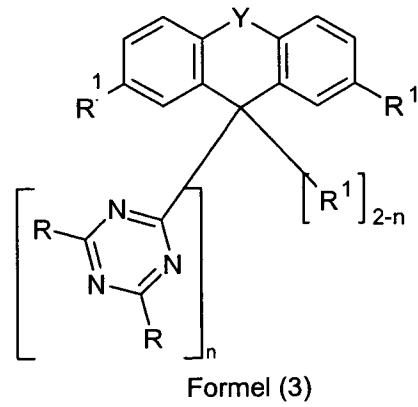
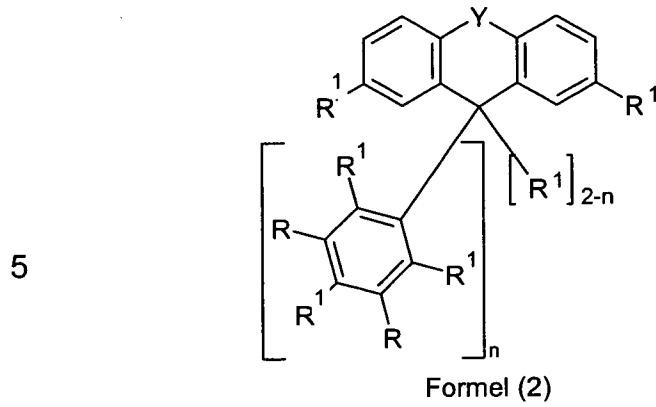


25

2. Verbindungen nach Anspruch 1 gemäß Formel (2), (3), (8), (9), (10) oder (11),

30

35

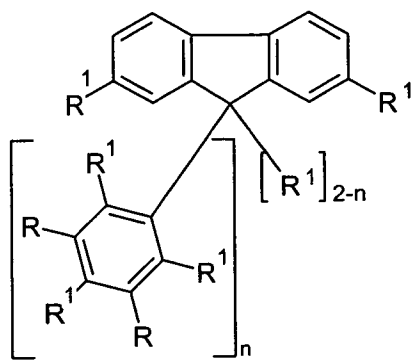


30 wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 aufgeführten Bedeutungen haben.

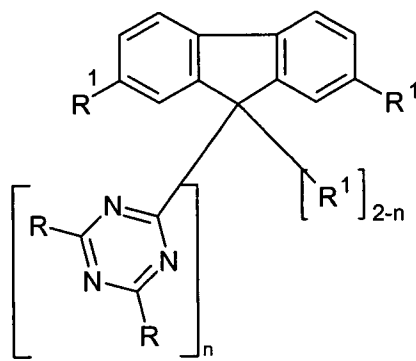
3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol Y für eine Einfachbindung oder für eine Gruppe ausgewählt aus $C(R^1)_2$, O oder NR^1 steht.

4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 gemäß Formel (2a), (3a), (8a), (8b), (9a), (9b), (10a), (10b), (11a) oder (11b),

5



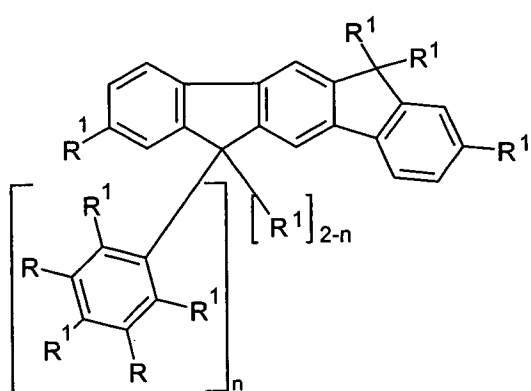
Formel (2a)



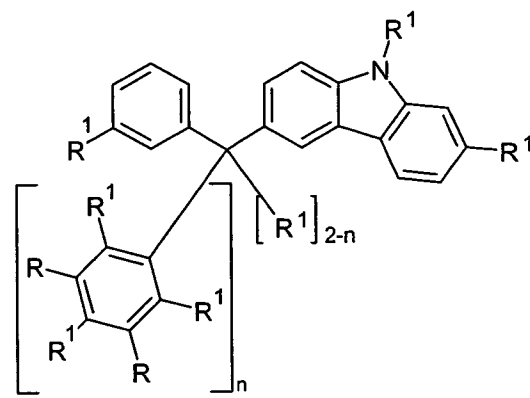
Formel (3a)

10

15



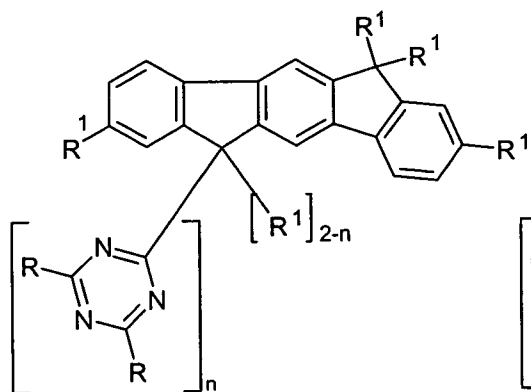
Formel (8a)



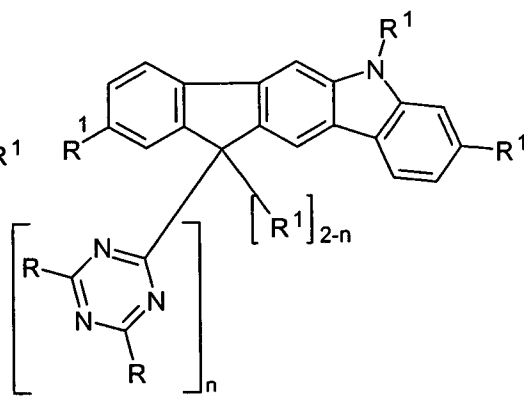
Formel (8b)

20

25



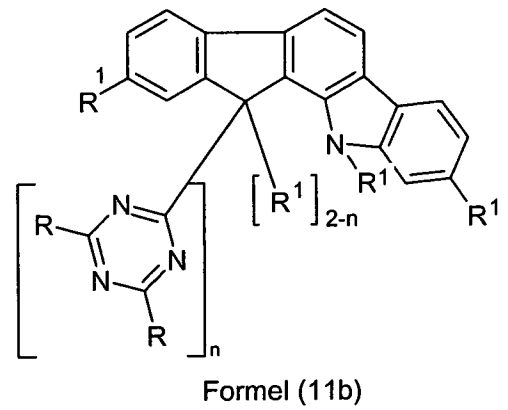
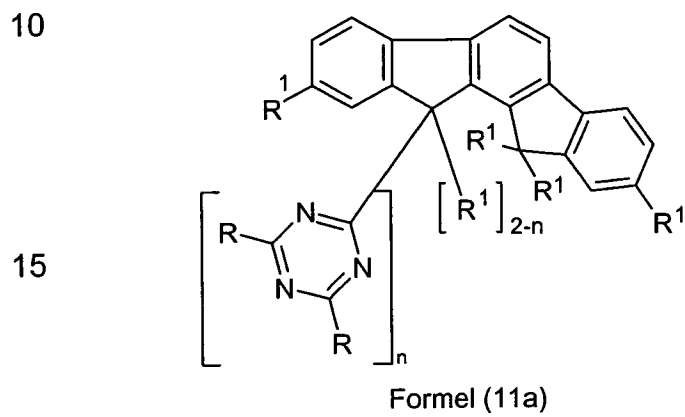
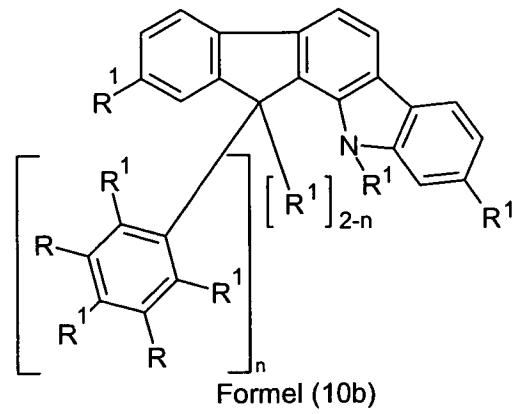
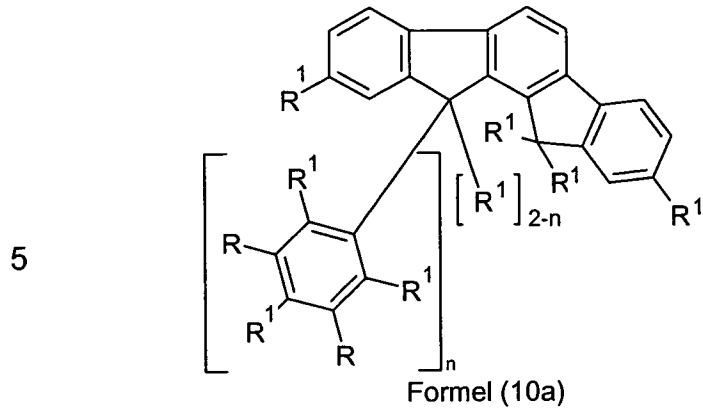
Formel (9a)



Formel (9b)

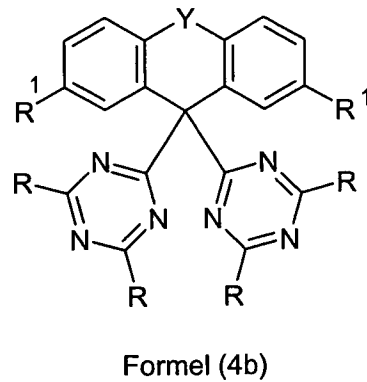
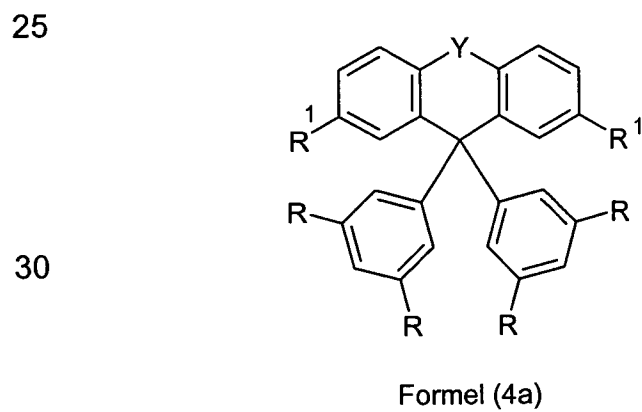
30

35



20 wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 aufgeführten Bedeutungen haben.

5. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 gemäß Formel (4a) oder (4b),



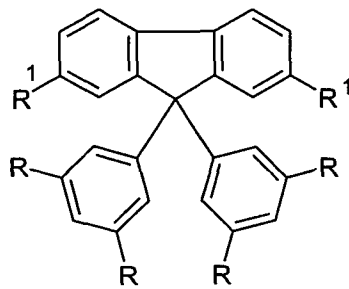
35

- 92 -

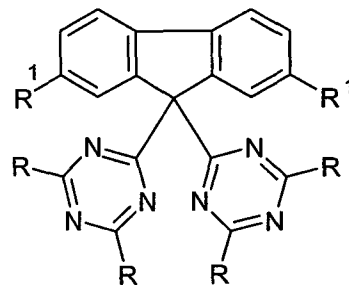
wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 aufgeführten Bedeutungen haben.

6. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 gemäß Formel (4c), (4d), (8c), (8d), (9c), (9d), (10c), (10d), (11c) und (11d),

5



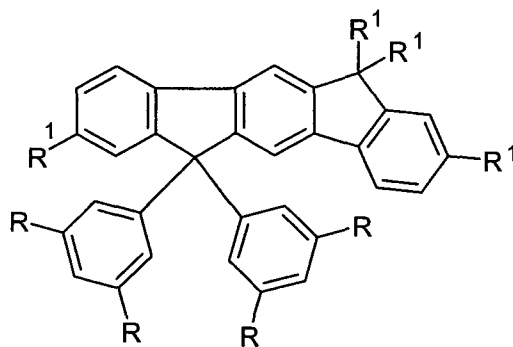
Formel (4c)



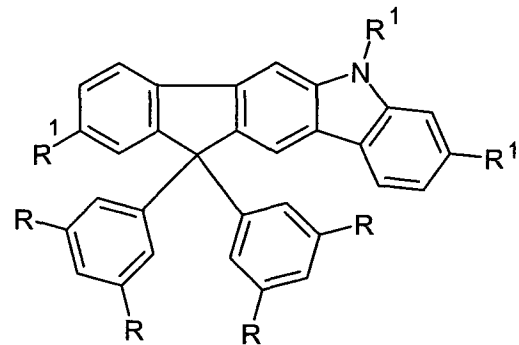
Formel (4d)

10

15



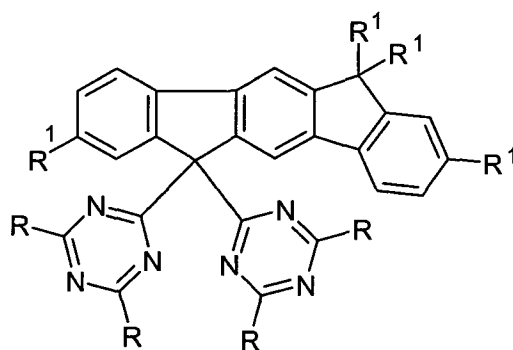
Formel (8c)



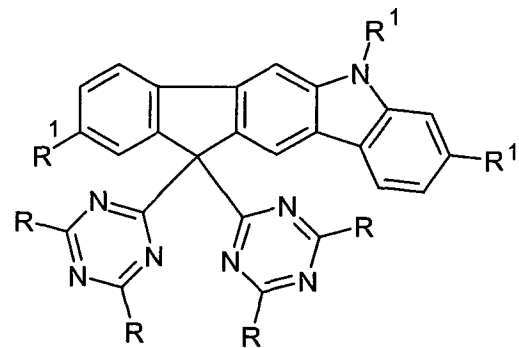
Formel (8d)

20

25



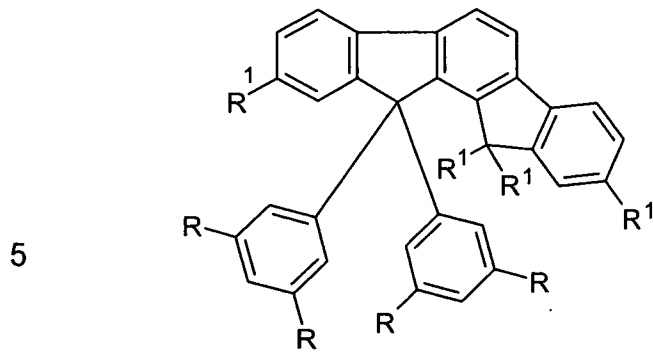
Formel (9c)



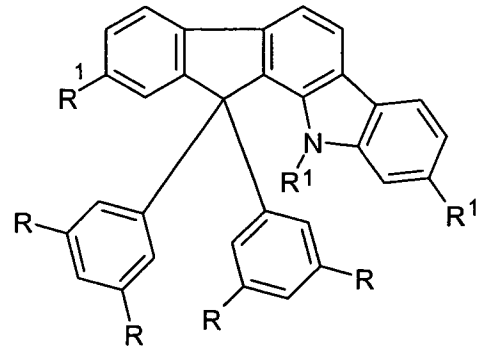
Formel (9d)

30

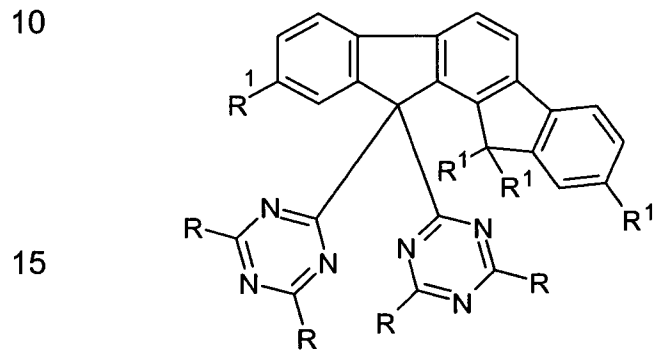
35



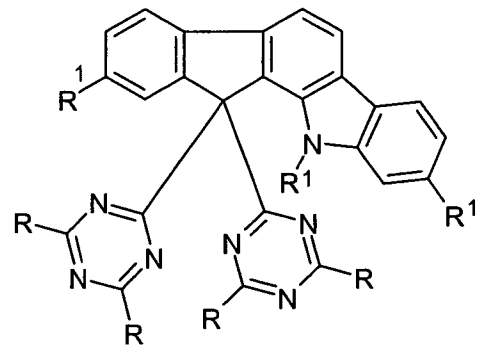
Formel (10c)



Formel (10d)



Formel (11c)



Formel (11d)

20

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

25

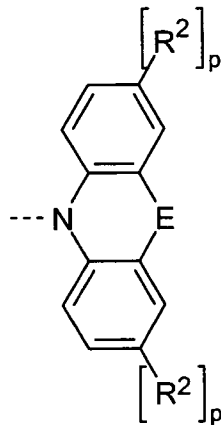
7. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für NAr_2 , C(=O)Ar , P(=O)Ar_2 oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein kann, steht.

30

8. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R bzw. R^1 , wenn er für eine Gruppe N(Ar)_2 steht, ausgewählt ist aus den Gruppen der Formel (5) oder der Formel (6),

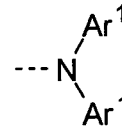
35

5



Formel (5)

10



Formel (6)

wobei R^2 die oben aufgeführte Bedeutung hat und weiterhin gilt:

E steht für eine Einfachbindung, O, S, $N(R^2)$ oder $C(R^2)_2$;

15

Ar^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 15 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 18 bis 30 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 18 bis 22 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

20

25

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

und/oder dass der Rest R, wenn er ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem darstellt, ausgewählt ist aus Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Anthracenyl, Phenylanthracenyl, 1- oder 2-Naphthylanthracenyl, Binaphthyl, Pyrenyl, Fluoranthenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzanthracenyl, N-Benzimidazolyl, Phenyl-N-benzimidazolyl, N-Phenylbenzimidazolyl oder Phenyl-N-phenylbenzimidazolyl.

30

35

- 95 -

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, umfassend die Reaktion von Bis(3,5-dibrom)benzophenon mit einem substituierten oder unsubstituierten 2-Lithiobiphenyl, 2-Lithiodiphenylether, 2-Lithiodiphenylthioether, 2-(2-Lithiophenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan, 2-Lithiophenyldiphenylamin oder einer entsprechenden Grignardverbindung zu den Triarylmethanolen, gefolgt von Cyclisierung unter sauren Bedingungen und gegebenenfalls gefolgt von weiterer Umsetzung der Bromgruppen.
10. Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei ein oder mehrere Reste R^1 oder R^2 Bindungen zwischen den Verbindungen gemäß Formel (1) im Dimer, Trimer, Tetramer bzw. Pentamer bzw. Bindungen der Verbindung gemäß Formel (1) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellen oder wobei diese Bindung über Substituenten an den Gruppen R erfolgt.
11. Mischungen enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder 10 und mindestens eine weitere Verbindung.
12. Lösungen enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder 10 und mindestens ein organisches Lösemittel.
13. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder 10 in elektronischen Vorrichtungen.
14. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder 10, insbesondere ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen

Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) oder organischen Photorezeptoren.

- 5 15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder
mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als Matrixmaterial für fluoreszierende
oder phosphoreszierende Verbindungen eingesetzt wird, insbesondere
wenn eine oder mehrere Gruppen R und/oder R¹ für C(=O)Ar,
S(=O)Ar, S(=O)₂Ar oder P(=O)Ar₂ stehen, und/oder dass die
10 Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als
Lochtransportmaterial bzw. als Lochinjektionsmaterial bzw. als
Elektronenblockiermaterial bzw. als Excitonenblockiermaterial
eingesetzt wird, insbesondere wenn eine oder mehrere Gruppen R
und/oder R¹ für N(Ar)₂ stehen, und/oder dass die Verbindung nach
15 einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als Elektronentransport-
material bzw. als Lochblockiermaterial eingesetzt wird, insbesondere
wenn die Gruppe Y für C=O, P(=O), SO oder SO₂ steht und/oder
mindestens einer der Substituenten R und/oder R¹ für eine
Heteroarylgruppe, welche einen elektronenarmen Heterocyclus
20 darstellt, oder für C(=O)Ar, P(=O)Ar₂, S(=O)Ar oder S(O)₂Ar steht.

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/001736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07D209/86 C07D235/08 C07D251/24 C07D471/14 C07C13/567
 C07C25/22 C07C49/786 C07C211/54 C07F9/53 C09K11/06
 H01L51/50 H05B33/14

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 C07C C07F C09K H01L H05B

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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 666 970 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 7 June 2006 (2006-06-07) * Verbindungen der Formel 7 *claim 5; example 30	1-8
X	JP 2005 085599 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 31 March 2005 (2005-03-31) abstract; claims 1-7	1-15
X	US 5 698 740 A (T. ENOKIDA ET AL.) 16 December 1997 (1997-12-16) claims 1-4	1-15
X	WO 2005/053055 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH) 9 June 2005 (2005-06-09) cited in the application claims 1-29; example 26	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 Juni 2009

Date of mailing of the international search report

02/07/2009

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

Herz, Claus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/001736

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 200735 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-366366 XP002527927 -& JP 2007 049055 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 22 February 2007 (2007-02-22) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
X	<p>DATABASE BEILSTEIN [Online] BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002527926 Database accession no. 8563317 (BRN) abstract & K.-T. LIU ET AL.: JOURNAL OF THE CHINESE CHEMICAL SOCIETY, vol. 47, no. 1, 2000, pages 71-76, Taipei, TW</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8
X	<p>D. S. TARBELL, Y. SATO: "The Synthesis of 9-Phenanthrylmethylchlorophenol and Related Compounds" J. AM. CHEM. SOC., vol. 68, 1946, pages 1091-1094, XP002527921 * Verbindung der Formel XII * page 1092</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8
X	<p>S. SETAYESH ET AL.: "Polyfluorenes with Polyphenylene Dendron Side Chains: Toward Non-Aggregating, Light-Emitting Polymers" J. AM. CHEM. SOC., vol. 123, no. 5, 16 January 2001 (2001-01-16), pages 946-953, XP002527922 * Schema 5 * page 950</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
X	<p>K.-T. LIU ET AL.: "Solvolysis of 9-aryl-9-chlorofluorenes revisited. Solvent and substituent effect" ORGANIC REACTIVITY, vol. 31, no. 1, 1997, pages 59-66, XP009116780 * Verbindung der Formel Ii * page 59</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/001736

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	K.-T. LIU, Y.-S. LIN: "Solvent and Substituent Effects in the Solvolysis of 9-Aryl-9-bromofluorenes" JOURNAL OF THE CHINESE CHEMICAL SOCIETY, vol. 47, no. 1, 2000, pages 71-76, XP009116779 * Verbindungen der Formel 5i und 6i * page 71 -----	1-8
X	M. R. PIXTON, D. R. PAUL: "Gas Transport Properties of Polyarylates Part II: Tetrabromination of the Bisphenol" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART B: POLYMER PHYSICS, vol. 33, 1995, pages 1353-1364, XP002527923 table II -----	1-8
X	M. BALLESTER ET AL.: "Inert Carbon Free Radicals. 5. Perchloro-9-phenylfluorenyl Radical Series" J. ORG. CHEM., vol. 49, no. 5, 1984, pages 770-778, XP002527924 * Verbindungen der Formel 6, 7, 8, 12, 14, 16, 19, 25, 26, 27 * -----	1-8
X	JP 2005 272614 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 6 October 2005 (2005-10-06) * Verbindungen der Formel U-10, U-11, U-14 * page 7 - page 8; claim 1 -----	1-8,10
X	US 2004/192848 A1 (S. ANGIOLINI ET AL.) 30 September 2004 (2004-09-30) column 4 - column 5; claims 1-25 -----	1-15
X	R. BOLTON ET AL.: "Competition in Intramolecular Arylation of Triphenylmethanols" J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS. II, 1986, pages 405-408, XP009116852 * Verbindungen der Formel 5 * -----	1-8
X	US 2005/209404 A1 (S. SAKURAI ET AL.) 22 September 2005 (2005-09-22) claim 1 -----	1-8,10
X	JP 09 080791 A (CANON INC.) 28 March 1997 (1997-03-28) page 11; claims 1-6 -----	1-8,10
X	EP 1 651 013 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 26 April 2006 (2006-04-26) * Verbindung der Formel 58 *claim 1 -----	1-15
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/001736

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 94/04250 A1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 3 March 1994 (1994-03-03) page 23; claims 28,30,36	1-8,10
X	US 5 447 960 A (D. M. SINNOTT ET AL.) 5 September 1995 (1995-09-05) * Verbindungen der Formel I *	1-8
X	US 5 176 977 A (M. F. MOLLAIRE, P. S. ALEXANDROVICH) 5 January 1993 (1993-01-05) claims 8,11; table II	1-8,10
X	EP 0 539 778 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 5 May 1993 (1993-05-05) * Verbindungen der Formel I *	1-8
X	US 5 232 471 A (N. CHEN ET AL.) 3 August 1993 (1993-08-03) examples 1,3	1-8,10
X	WO 98/02379 A2 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 22 January 1998 (1998-01-22) claim 4	1-8,10
X	US 2003/162653 A1 (T. O. JEANES, J. OSBY) 28 August 2003 (2003-08-28) claim 13; example 4	1-8,10
X	US 5 007 945 A (C.-F. TIEN, A. D. SURNAMER) 16 April 1991 (1991-04-16) claim 1; example 1	1-8,10
X	JP 10 095972 A (MITSUI PETROCHEM. IND., LTD.) 14 April 1998 (1998-04-14) claims 1-4	1-15
X	JP 11 255859 A (NAKAYA TADAO) 21 September 1999 (1999-09-21) claims 1-6	1-8,10
X	WO 2006/033554 A1 (LG CHEM, LTD.) 30 March 2006 (2006-03-30) page 10, line 6 - line 8; claim 6; example 6	1-8,10
X	JP 2006 089541 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 6 April 2006 (2006-04-06) * Polymer der Formel PA-3 ,PA-4 ,PA-5, PA-6, PA-13, PA-14, PA-15, PA-16, PA-17, PA-18, PA-20, PA-21, PA-22 *claims 1-7	1-8,10
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/001736

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	N. CHEN ET AL.: "New gas separation membrane materials - halogenated dicarbonyl phenylene based polyarylates" POLYMERIC MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, vol. 66, 1992, pages 412-413, XP009116849 figure 1 -----	1-8, 10
X	K. ONO ET AL.: "Synthesis and Properties of 9,9'-Diaryl-4,5-diazafluorenes. A New Type of Electron-Transporting and Hole-Blocking Material in EL Device" CHEMISTRY LETTERS, vol. 33, no. 3, 9 February 2004 (2004-02-09), pages 276-277, XP009116781 * Verbindung der Formel 1c * -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/001736

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1666970	A	07-06-2006	WO 2005029189 A1 KR 20060071423 A US 2007059632 A1	31-03-2005 26-06-2006 15-03-2007
JP 2005085599	A	31-03-2005	NONE	
US 5698740	A	16-12-1997	NONE	
WO 2005053055	A1	09-06-2005	CN 1954446 A DE 10356099 A1 EP 1687857 A1 JP 2007520875 T KR 20060122874 A US 2007051944 A1	25-04-2007 07-07-2005 09-08-2006 26-07-2007 30-11-2006 08-03-2007
JP 2007049055	A	22-02-2007	NONE	
JP 2005272614	A	06-10-2005	JP 4177778 B2	05-11-2008
US 2004192848	A1	30-09-2004	NONE	
US 2005209404	A1	22-09-2005	NONE	
JP 9080791	A	28-03-1997	NONE	
EP 1651013	A1	26-04-2006	CN 1817066 A WO 2005004549 A1 US 2008233431 A1 US 2007099025 A1	09-08-2006 13-01-2005 25-09-2008 03-05-2007
WO 9404250	A1	03-03-1994	AU 682829 B2 AU 5014993 A AU 5268198 A CA 2141603 A1 DE 69328869 D1 DE 69328869 T2 EP 0655013 A1 JP 8500054 T JP 3274467 B2 NO 950521 A	23-10-1997 15-03-1994 23-04-1998 03-03-1994 20-07-2000 01-02-2001 31-05-1995 09-01-1996 15-04-2002 12-04-1995
US 5447960	A	05-09-1995	NONE	
US 5176977	A	05-01-1993	NONE	
EP 0539778	A1	05-05-1993	CA 2078830 A1 DE 69226600 D1 DE 69226600 T2 JP 3039048 B2 JP 5127374 A MX 9206155 A1 US 5275910 A	02-05-1993 17-09-1998 04-02-1999 08-05-2000 25-05-1993 01-05-1993 04-01-1994
US 5232471	A	03-08-1993	NONE	
WO 9802379	A2	22-01-1998	AU 3902097 A	09-02-1998
US 2003162653	A1	28-08-2003	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/001736

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5007945	A	16-04-1991	EP 0451847 A1 16-10-1991
			JP 4227828 A 17-08-1992
			JP 6055264 B 27-07-1994
JP 10095972	A	14-04-1998	JP 3824385 B2 20-09-2006
JP 11255859	A	21-09-1999	NONE
WO 2006033554	A1	30-03-2006	CN 101010623 A 01-08-2007
			JP 2008513833 T 01-05-2008
			KR 20060051545 A 19-05-2006
			US 2008102226 A1 01-05-2008
JP 2006089541	A	06-04-2006	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/001736

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C07D209/86	C07D235/08	C07D251/24	C07D471/14	C07C13/567
	C07C25/22	C07C49/786	C07C211/54	C07F9/53	C09K11/06
	H01L51/50	H05B33/14			
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)					
C07D C07C C07F C09K H01L H05B					
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)					
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 666 970 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 7. Juni 2006 (2006-06-07) * Verbindungen der Formel 7 *Anspruch 5; Beispiel 30				1-8
X	JP 2005 085599 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 31. März 2005 (2005-03-31) Zusammenfassung; Ansprüche 1-7				1-15
X	US 5 698 740 A (T. ENOKIDA ET AL.) 16. Dezember 1997 (1997-12-16) Ansprüche 1-4				1-15
X	WO 2005/053055 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH) 9. Juni 2005 (2005-06-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-29; Beispiel 26				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			*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		
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
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)			*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		
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht			*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absenddatum des internationalen Recherchenberichts		
3. Juni 2009			02/07/2009		
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 Herz, Claus		

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200735 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-366366 XP002527927 -& JP 2007 049055 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 22. Februar 2007 (2007-02-22) Zusammenfassung -----	1-15
X	DATABASE BEILSTEIN [Online] BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002527926 Database accession no. 8563317 (BRN) Zusammenfassung & K.-T. LIU ET AL.: JOURNAL OF THE CHINESE CHEMICAL SOCIETY, Bd. 47, Nr. 1, 2000, Seiten 71-76, Taipei, TW -----	1-8
X	D. S. TARBELL, Y. SATO: "The Synthesis of 9-Phenanthrylmethyldichlorophenol and Related Compounds" J. AM. CHEM. SOC., Bd. 68, 1946, Seiten 1091-1094, XP002527921 * Verbindung der Formel XII * Seite 1092 -----	1-8
X	S. SETAYESH ET AL.: "Polyfluorenes with Polyphenylene Dendron Side Chains: Toward Non-Aggregating, Light-Emitting Polymers" J. AM. CHEM. SOC., Bd. 123, Nr. 5, 16. Januar 2001 (2001-01-16), Seiten 946-953, XP002527922 * Schema 5 * Seite 950 -----	1-15
X	K.-T. LIU ET AL.: "Solvolysis of 9-aryl-9-chlorofluorenes revisited. Solvent and substituent effect" ORGANIC REACTIVITY, Bd. 31, Nr. 1, 1997, Seiten 59-66, XP009116780 * Verbindung der Formel Ii * Seite 59 -----	1-8
	-/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	K.-T. LIU, Y.-S. LIN: "Solvent and Substituent Effects in the Solvolysis of 9-Aryl-9-bromofluorenes" JOURNAL OF THE CHINESE CHEMICAL SOCIETY, Bd. 47, Nr. 1, 2000, Seiten 71-76, XP009116779 * Verbindungen der Formel 5i und 6i * Seite 71	1-8
X	M. R. PIXTON, D. R. PAUL: "Gas Transport Properties of Polyarylates Part II: Tetrabromination of the Bisphenol" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART B: POLYMER PHYSICS, Bd. 33, 1995, Seiten 1353-1364, XP002527923 Tabelle II	1-8
X	M. BALLESTER ET AL.: "Inert Carbon Free Radicals. 5. Perchloro-9-phenylfluorenyl Radical Series" J. ORG. CHEM., Bd. 49, Nr. 5, 1984, Seiten 770-778, XP002527924 * Verbindungen der Formel 6, 7, 8, 12, 14, 16, 19, 25, 26, 27 *	1-8
X	JP 2005 272614 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 6. Oktober 2005 (2005-10-06) * Verbindungen der Formel U-10, U-11, U-14 * Seite 7 - Seite 8; Anspruch 1	1-8,10
X	US 2004/192848 A1 (S. ANGIOLINI ET AL.) 30. September 2004 (2004-09-30) Spalte 4 - Spalte 5; Ansprüche 1-25	1-15
X	R. BOLTON ET AL.: "Competition in Intramolecular Arylation of Triphenylmethanols" J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS. II, 1986, Seiten 405-408, XP009116852 * Verbindungen der Formel 5 *	1-8
X	US 2005/209404 A1 (S. SAKURAI ET AL.) 22. September 2005 (2005-09-22) Anspruch 1	1-8,10
X	JP 09 080791 A (CANON INC.) 28. März 1997 (1997-03-28) Seite 11; Ansprüche 1-6	1-8,10
X	EP 1 651 013 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 26. April 2006 (2006-04-26) * Verbindung der Formel 58 *Anspruch 1	1-15

-/--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94/04250 A1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 3. März 1994 (1994-03-03) Seite 23; Ansprüche 28,30,36	1-8,10
X	US 5 447 960 A (D. M. SINNOTT ET AL.) 5. September 1995 (1995-09-05) * Verbindungen der Formel I *	1-8
X	US 5 176 977 A (M. F. MOLLAIRE, P. S. ALEXANDROVICH) 5. Januar 1993 (1993-01-05) Ansprüche 8,11; Tabelle II	1-8,10
X	EP 0 539 778 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 5. Mai 1993 (1993-05-05) * Verbindungen der Formel I *	1-8
X	US 5 232 471 A (N. CHEN ET AL.) 3. August 1993 (1993-08-03) Beispiele 1,3	1-8,10
X	WO 98/02379 A2 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 22. Januar 1998 (1998-01-22) Anspruch 4	1-8,10
X	US 2003/162653 A1 (T. O. JEANES, J. OSBY) 28. August 2003 (2003-08-28) Anspruch 13; Beispiel 4	1-8,10
X	US 5 007 945 A (C.-F. TIEN, A. D. SURNAMER) 16. April 1991 (1991-04-16) Anspruch 1; Beispiel 1	1-8,10
X	JP 10 095972 A (MITSUI PETROCHEM. IND., LTD.) 14. April 1998 (1998-04-14) Ansprüche 1-4	1-15
X	JP 11 255859 A (NAKAYA TADAO) 21. September 1999 (1999-09-21) Ansprüche 1-6	1-8,10
X	WO 2006/033554 A1 (LG CHEM, LTD.) 30. März 2006 (2006-03-30) Seite 10, Zeile 6 - Zeile 8; Anspruch 6; Beispiel 6	1-8,10
X	JP 2006 089541 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 6. April 2006 (2006-04-06) * Polymer der Formel PA-3, PA-4, PA-5, PA-6, PA-13, PA-14, PA-15, PA-16, PA-17, PA-18, PA-20, PA-21, PA-22 *Ansprüche 1-7	1-8,10
	-/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>N. CHEN ET AL.: "New gas separation membrane materials - halogenated dicarbonyl phenylene based polyarylates" POLYMERIC MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, Bd. 66, 1992, Seiten 412-413, XP009116849 Abbildung 1</p>	1-8,10
X	<p>-----</p> <p>K. ONO ET AL.: "Synthesis and Properties of 9,9'-Diaryl-4,5-diazafluorenes. A New Type of Electron-Transporting and Hole-Blocking Material in EL Device" CHEMISTRY LETTERS, Bd. 33, Nr. 3, 9. Februar 2004 (2004-02-09), Seiten 276-277, XP009116781 * Verbindung der Formel 1c *</p> <p>-----</p>	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/001736

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1666970	A	07-06-2006	WO 2005029189 A1	31-03-2005
			KR 20060071423 A	26-06-2006
			US 2007059632 A1	15-03-2007
JP 2005085599	A	31-03-2005	KEINE	
US 5698740	A	16-12-1997	KEINE	
WO 2005053055	A1	09-06-2005	CN 1954446 A	25-04-2007
			DE 10356099 A1	07-07-2005
			EP 1687857 A1	09-08-2006
			JP 2007520875 T	26-07-2007
			KR 20060122874 A	30-11-2006
			US 2007051944 A1	08-03-2007
JP 2007049055	A	22-02-2007	KEINE	
JP 2005272614	A	06-10-2005	JP 4177778 B2	05-11-2008
US 2004192848	A1	30-09-2004	KEINE	
US 2005209404	A1	22-09-2005	KEINE	
JP 9080791	A	28-03-1997	KEINE	
EP 1651013	A1	26-04-2006	CN 1817066 A	09-08-2006
			WO 2005004549 A1	13-01-2005
			US 2008233431 A1	25-09-2008
			US 2007099025 A1	03-05-2007
WO 9404250	A1	03-03-1994	AU 682829 B2	23-10-1997
			AU 5014993 A	15-03-1994
			AU 5268198 A	23-04-1998
			CA 2141603 A1	03-03-1994
			DE 69328869 D1	20-07-2000
			DE 69328869 T2	01-02-2001
			EP 0655013 A1	31-05-1995
			JP 8500054 T	09-01-1996
			JP 3274467 B2	15-04-2002
			NO 950521 A	12-04-1995
US 5447960	A	05-09-1995	KEINE	
US 5176977	A	05-01-1993	KEINE	
EP 0539778	A1	05-05-1993	CA 2078830 A1	02-05-1993
			DE 69226600 D1	17-09-1998
			DE 69226600 T2	04-02-1999
			JP 3039048 B2	08-05-2000
			JP 5127374 A	25-05-1993
			MX 9206155 A1	01-05-1993
			US 5275910 A	04-01-1994
US 5232471	A	03-08-1993	KEINE	
WO 9802379	A2	22-01-1998	AU 3902097 A	09-02-1998
US 2003162653	A1	28-08-2003	KEINE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/001736

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5007945 A	16-04-1991	EP 0451847 A1 JP 4227828 A JP 6055264 B	16-10-1991 17-08-1992 27-07-1994
JP 10095972 A	14-04-1998	JP 3824385 B2	20-09-2006
JP 11255859 A	21-09-1999	KEINE	
WO 2006033554 A1	30-03-2006	CN 101010623 A JP 2008513833 T KR 20060051545 A US 2008102226 A1	01-08-2007 01-05-2008 19-05-2006 01-05-2008
JP 2006089541 A	06-04-2006	KEINE	