

(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

18. August 2016 (18.08.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/128103 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 51/54 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/000034

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Januar 2016 (11.01.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

15000375.4 9. Februar 2015 (09.02.2015) EP

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

(72) Erfinder: STOESEL, Philipp; Guentherburgallee 93,
60389 Frankfurt am Main (DE). PARHAM, Amir
Hossain; Roemischer Ring 26, 60486 Frankfurt am Main
(DE). PFLUMM, Christof; Birngartenweg 131, 64291
Darmstadt (DE). JATSCH, Anja; Josef-May-Strasse 2,
60489 Frankfurt am Main (DE). EBERLE, Thomas;
Willy-Brandt-Strasse 6, 76829 Landau (DE). KROEBER,
Jonas, Valentin; Fahrgasse 4, 60311 Frankfurt am Main
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: ELECTRONIC DEVICE CONTAINING CYCLIC LACTAMS

(54) Bezeichnung : ELEKTRONISCHE VORRICHTUNG ENTHALTEND CYCLISCHE LACTAME

(57) Abstract: The present invention relates to electronic devices containing special cyclic lactams, more particularly organic electroluminescent devices, and to special cyclic lactams for use in electronic devices, more particularly in organic electroluminescent devices.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft elektronische Vorrichtungen enthaltend spezielle cyclische Lactame, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, sowie spezielle cyclische Lactame für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.



WO 2016/128103 A1

Elektronische Vorrichtung enthaltend cyclische Lactame

Die vorliegende Erfindung betrifft elektronische Vorrichtungen enthaltend spezielle cyclische Lactame, insbesondere organische

5 Elektrolumineszenzvorrichtungen, sowie spezielle cyclische Lactame für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

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

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

30

Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Lactame, z. B. gemäß WO 2011/116865, WO 2011/137951 oder WO 2014/056567, als

Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt. Generell sind hier weitere Verbesserungen wünschenswert, insbesondere in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die thermische Stabilität der Materialien.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von elektronischen Vorrichtungen enthaltend Verbindungen, welche sich für den Einsatz als Matrixmaterial oder als Elektronentransport- bzw. Lochblockiermaterial eignen. Insbesondere ist es die Aufgabe der vor-

10 liegenden Erfindung, grün, gelb und rot und gegebenenfalls auch blau phosphoreszierende OLEDs bereitzustellen bzw. spezielle Matrixmaterialien bereitzustellen, welche sich für grün und rot und gegebenenfalls auch blau phosphoreszierende OLEDs eignen.

15

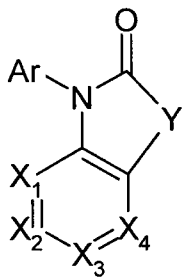
Überraschend wurde gefunden, dass die unten näher beschriebenen Verbindungen der Formel (1) diese Aufgabe lösen und zu Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und/oder der Betriebsspannung. Dies gilt insbesondere für rot und grün phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen, vor allem bei Einsatz der Verbindungen der Formel (1) oder der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial. Die Materialien zeichnen sich weiterhin durch eine hohe Temperaturstabilität aus. Elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sind

20

25 daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

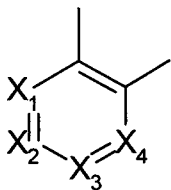
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1),

30



Formel (1)

oder mindestens zwei Verbindungen der Formel (1), die über mindestens ein gemeinsames aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem Ar verbunden sind oder mindestens zwei Verbindungen der Formel (1), die eine gemeinsame Struktureinheit

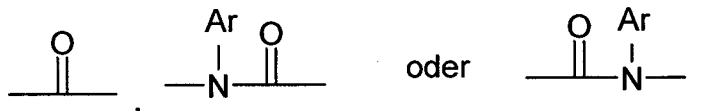


haben,

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

X_1, X_2, X_3, X_4 sind jeweils unabhängig voneinander CR oder N;

Y ist bei jedem Auftreten



Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

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

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, CHO, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂,

$N(Ar^1)_2$, $N(R^1)_2$, $C(=O)Ar^1$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)(Ar^1)_2$, $CR^2=CR^2Ar^1$, $C\equiv CAr^1$, OSO_2R^1 ;

einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder

5 Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, wobei die genannten

Kohlenwasserstoffgruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $-C\equiv C-$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, $C=O$, $C=S$,
10 $C=Se$, $C=NR^1$, $P(=O)(R^1)$, SO , SO_2 , NR^1 , O , S oder $CONR^1$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können;

einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann,
15

einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann,
20 oder einer Kombination dieser Systeme,

wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann oder

25 wobei der Substituent R von X_1 und/oder der Substituent R von X_4 zusammen mit dem jeweils benachbarten N-Ar ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

30 R^1 ist jeweils unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, einer geradkettigen oder verzweigten Alkenylgruppe mit 2 bis 20

C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R¹ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können und R² ist jeweils unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei auch zwei oder mehrere Reste R² miteinander ein Ringsystem bilden können.

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

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen farbstoffsensibilisierten Solarzellen (O-DSSC), Solarzellen enthaltend Perovskit, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“ (D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* **2008**, 1-4), bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) und besonders bevorzugt phosphoreszierenden OLEDs.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demzufolge die elektronische Vorrichtung enthaltend Verbindungen der Formel (1), wie zuvor und nachfolgend bevorzugt beschrieben, ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen lichtemittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen farbstoffsensibilisierten Solarzellen, Solarzellen enthaltend Perovskit, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen, organischen Laserdioden und Organic Plasmon Emitting Devices.

Die elektronische Vorrichtung, bevorzugt die organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierenden Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei

emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Weiterhin lässt sich weiße Emission bevorzugt erzeugen durch Verwendung einer blauen Emissionsschicht und einer Emissionsschicht, die rot und grün emittiert, wobei diese beiden Emissionsschichten durch eine Ladungserzeugungsschicht voneinander separiert sein können.

Die Verbindung gemäß Formel (1), wie zuvor beschrieben oder bevorzugt nachfolgend beschrieben, kann dabei in unterschiedlichen Schichten der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die nachfolgend ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen oder der nachfolgend beschriebenen Verbindungen der Formeln (2), (2a), (3), (3a) bis (3j), (4), (4a), (5) und (5a), (6) bis (11), (6*) bis (11*), (12) bis (33), (34) bis (41) und (42 bis (57) als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht, je nach genauer Substitution.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die elektronische Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) bzw. die nachfolgend ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen der Formel (1) oder der nachfolgend beschriebenen Verbindungen der Formeln (2), (2a), (3), (3a) bis (3j), (4), (4a), (5) und (5a), (6) bis (11), (6*) bis (11*), (12) bis (33), (34) bis (41) und (42 bis (57), als Matrixmaterial für einen fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Emitter und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht

und/oder in einer Lochtransportschicht eingesetzt wird, je nach genauer Substitution.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die elektronische Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) bzw. die nachfolgend ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen der Formel (1) oder der nachfolgend beschriebenen Verbindungen der Formeln (2), (2a), (3), (3a) bis (3j), (4), (4a), (5) und (5a), (6) bis (11), (6*) bis (11*), (12) bis (33), (34) bis (41) und (42 bis (57), als Matrixmaterial für einen
10 fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Emitter und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht eingesetzt wird.

15 Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen und lichtemittierenden elektrochemischen Zellen können für verschiedene Anwendungen eingesetzt werden, beispielsweise für einfarbige oder mehrfarbige Displays, für Beleuchtungsanwendungen oder für medizinische und/oder kosmetische Anwendungen, beispielsweise in der Phototherapie.

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 ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Aryl-
25 gruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Phenyl, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridinyl, Pyrimidinyl, Thiophenyl, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Chinolinyl oder Isochinolinyl, verstanden. Miteinander durch
30 Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5-60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 3-60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 4 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit, wie z. B. ein B-, Si-, C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme abgeleitet von Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether oder Stilben als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die 1 bis 40 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden.

Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy,

i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden.

Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere
5 Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio,
10 Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine
15 oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

20 Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R¹ 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,

25 Anthracen, Phenanthren, Pyren, Benzanthracen, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen,
30 Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin,

Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 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 oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme.

Ein bevorzugtes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen ist abgeleitet von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, Furan, Pyrrol, Triazin, Carbazol, Benzofuran, Benzothiophen, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Chinolin, Isochinolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Azacarbazol, Imidazol, Benzimidazol, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Triphenylamin oder Kombinationen aus zwei oder drei dieser Gruppen.

R¹ wird jeweils unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, einer geradkettigen oder verzweigten Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder eine geradkettige oder verzweigte

Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R¹ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder hetero-

5 aromatisches Ringsystem bilden können.

R¹ bedeutet bevorzugt H, D, F, CN oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen.

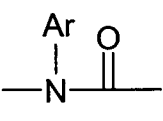
10 R¹ bedeutet besonders bevorzugt H, F, CN, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

R² wird jeweils unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei auch zwei oder

15 mehrere Reste R² miteinander ein Ringsystem bilden können.

R² bedeutet bevorzugt H, D oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen.
R² bedeutet besonders bevorzugt H.

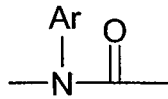
20 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung sind Verbindungen der Formel (1) enthalten, in

denen Y für  steht und Ar jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung hat.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demzufolge die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, wobei Y in Formel (1)

30



bedeutet und Ar jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung hat.

5

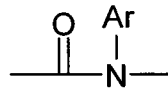
In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung sind Verbindungen der Formel (1) enthalten, in

denen Y für $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{Ar} \\ | \\ \text{---N---} \end{array}$ steht und Ar jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung hat.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demzufolge die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, wobei Y in Formel (1)

15



bedeutet und Ar jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung hat.

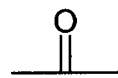
20

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung sind Verbindungen der Formel (1) enthalten, in

denen Y für $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---} \end{array}$ steht.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demzufolge die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, wobei Y in Formel (1)



bedeutet.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung sind Verbindungen der Formel (1) enthalten, in denen mindestens eine Variable der Gruppe X₁, X₂, X₃ oder X₄ N bedeutet

und die restlichen Variablen CR bedeuten und R jeweils unabhängig voneinander eine der in Formel (1) genannten Bedeutungen hat.

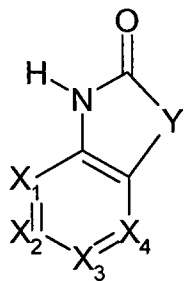
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demzufolge die
5 erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, wobei in Formel (1) mindestens eine Variable der Gruppe X_1 , X_2 , X_3 oder X_4 N bedeutet und die restlichen Variablen CR bedeuten und R jeweils unabhängig voneinander eine der in Formel (1) genannten Bedeutungen hat.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung sind Verbindungen der Formel (1) enthalten, in denen die Variablen X_1 , X_2 , X_3 und X_4 CR bedeuten und R jeweils unabhängig voneinander eine der in Formel (1) genannten Bedeutungen
15 hat.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demzufolge die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, wobei in Formel (1) die Variablen X_1 , X_2 , X_3 und
20 X_4 CR bedeuten und R jeweils unabhängig voneinander eine der in Formel (1) genannten Bedeutungen hat.

Verbindungen der Formel (1), wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben, können nach Syntheseverfahren hergestellt werden, die dem
25 Fachmann auf dem Gebiet der organischen Synthese bekannt sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Formel (1), wie zuvor beschrieben oder bevorzugt beschrieben, durch eine Kupplungsreaktion an
30 der N-H-Gruppe von Verbindungen der Formel A,



Formel A

wobei X_1 , X_2 , X_3 und X_4 eine bei Formel (1) oder den nachfolgenden bevorzugten Ausführungsformen der Verbindungen der Formel (1) angegebene Bedeutung haben und Y bei jedem Auftreten



mit Verbindungen der Formel B,

Ar-L

Formel B,

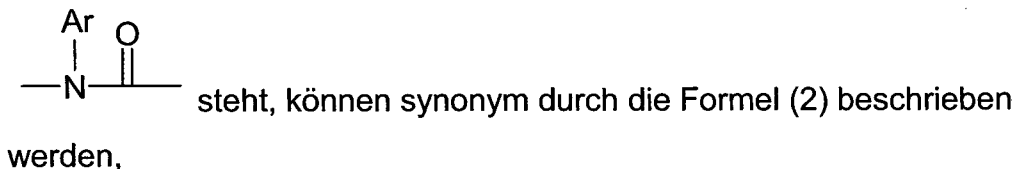
wobei Ar eine in Formel (1) angegebene Bedeutung hat und L einer Abgangsgruppe entspricht, die für die Kupplungsreaktion geeignet ist.

Das Verfahren zur Herstellung gilt insbesondere für die Herstellung von Verbindungen der Formeln (42), (47) bis (51), (56) und (57), wobei die Bedeutungen von X_1 , X_2 , X_3 und X_4 , sowie von Y und Ar diesen Verbindungen angepasst wird.

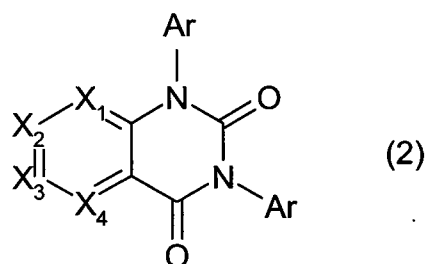
Es sind sehr viele Kupplungsreaktionen bekannt. Geeignet ist beispielsweise die Ullmann-Reaktion. Wird dieser Reaktionstyp gewählt, so ist L bevorzugt I oder Br. Eine Ullmann-Reaktion beschreibt allgemein eine Kupfer-katalysierte Kupplung eines Nucleophils mit einem Arylhalogenid. Geeignet ist beispielsweise die Hartwig-Buchwald-Reaktion. Wird dieser Reaktionstyp gewählt, so ist L bevorzugt Br. Eine Hartwig-Buchwald-Reaktion beschreibt allgemein eine Palladium-katalysierte Kupplung eines Nucleophils mit einem Arylhalogenid.

Weitere Verfahrensvarianten zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1) werden nachfolgend bei den bevorzugten Ausführungsformen beschrieben.

5 Verbindungen der Formel (1), in denen Y für



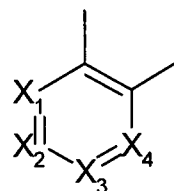
10



15 wobei X₁, X₂, X₃, X₄, Ar, R, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine bevorzugt genannte Bedeutung haben.

20 In dieser Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung, in der mindestens eine Verbindung der Formel (2) enthalten ist oder mindestens zwei Verbindungen der Formel (2) enthalten sind, die über mindestens ein gemeinsames aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem Ar verbunden sind oder mindestens zwei Verbindungen der Formel (2), die eine gemeinsame Struktureinheit

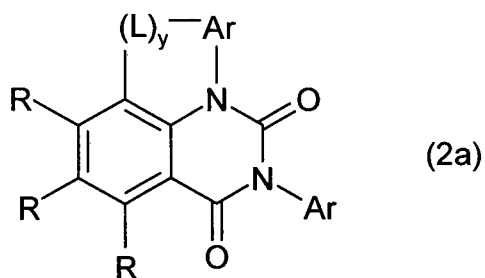
25



30 haben, wie zuvor beschrieben, ist es bevorzugt, wenn X₁, X₂, X₃ und X₄ CR bedeuten oder Teil der zweiten Verbindung der Formel (2) sind, wobei Ar, R, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte

Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

Eine bevorzugte Ausführungsform der genannten Verbindungen der Formel (2) enthaltend in der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung entspricht der Formel (2a). Die Formel (2a) beschreibt demzufolge Verbindungen der Formel (2), wobei X_1 , X_2 , X_3 und X_4 CR bedeuten und wobei der Substituent R von X_1 zusammen mit dem jeweils benachbarten N-Ar ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bildet, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann,

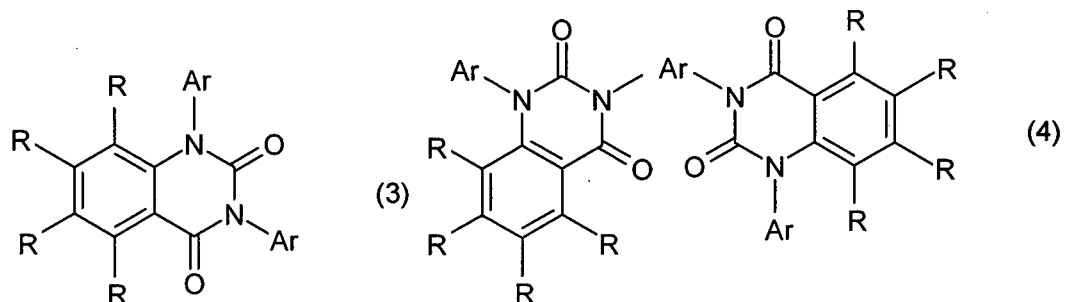


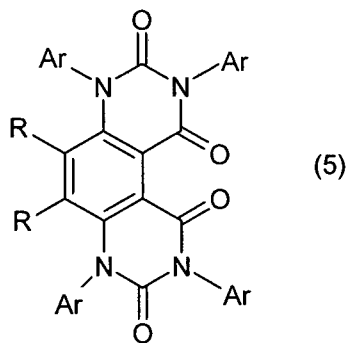
wobei y 0 oder 1 bedeutet,

L für C(=O) oder -O- steht und

wobei Ar, R, R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

Bevorzugte Ausführungsformen der genannten Verbindungen der Formel (2) in der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind die Verbindungen der Formeln (3), (4) und (5),

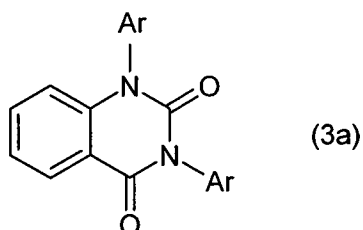




wobei Ar, R, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor
genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte
Bedeutung haben.

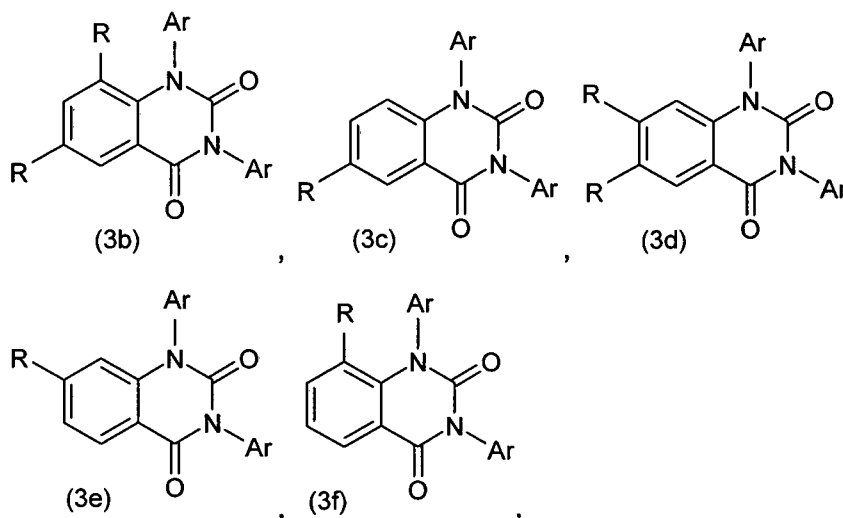
In Verbindungen der Formel (3) ist R jeweils unabhängig voneinander H
oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60
aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹
substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R
ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder
heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder
mehreren Resten R¹ substituiert sein kann oder wobei einer der
Substituenten R, mit dem benachbarten N-Ar ein monocyclisches oder
polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches
Ringsystem bildet, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert
sein kann. Derartige bevorzugte Verbindungen der Formel (3) können
durch die Formeln (3a) bis (3j) beschrieben werden.

Die Formel (3a) beschreibt demzufolge Verbindungen der Formel (3), in
denen alle Substituenten R für H stehen,



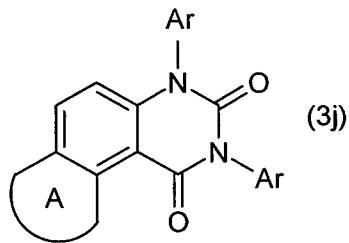
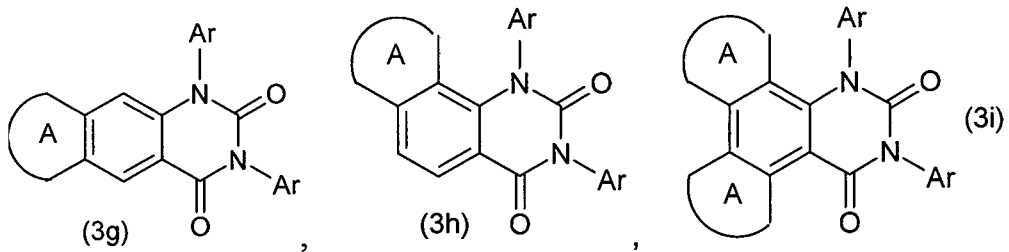
wobei Ar, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

- 5 Die Formeln (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f) beschreiben demzufolge Verbindungen der Formel (3), in denen zwei oder drei Substituenten R für H stehen und zwei Substituenten oder ein Substituent R für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen stehen/steht, die/das jeweils mit einem oder
- 10 mehreren Resten R¹ substituiert sein kann,



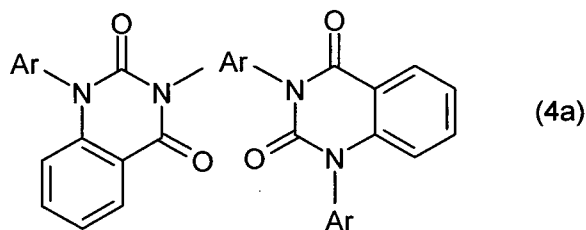
wobei Ar, R, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

- 25 Die Formeln (3g), (3h), (3i) und (3j) beschreiben demzufolge Verbindungen der Formel (3), wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, welches durch das Symbol „A“ gekennzeichnet ist und die restlichen Substituenten R für H stehen,



wobei Ar, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

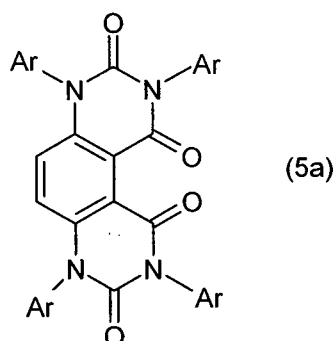
15 In Verbindungen der Formel (4) ist R bevorzugt H, entsprechend der Formel (4a),



wobei Ar, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

25 In Verbindungen der Formel (5) ist R bevorzugt H, entsprechend der Formel (5a),

30



wobei Ar, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

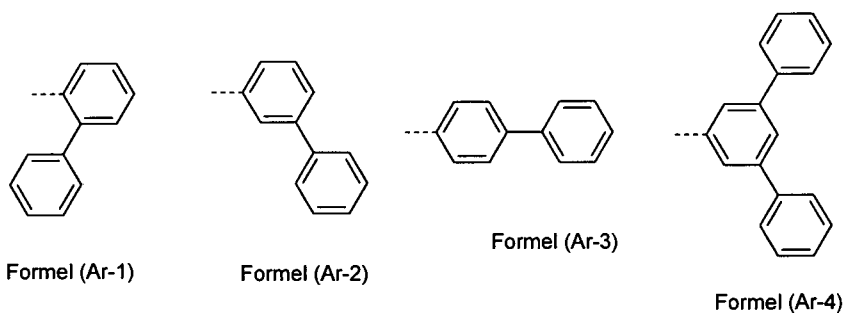
10

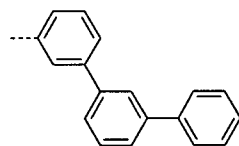
In den Verbindungen der Formeln (2), (2a), (3), (3a) bis (3j), (4), (4a), (5) und (5a) steht Ar jeweils unabhängig voneinander bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Ar in dieser Ausführungsform der Erfindung durch einen bevorzugten Rest R¹ substituiert, wie zuvor beschrieben. Besonders bevorzugt ist in dieser Ausführungsform Ar unsubstituiert.

15

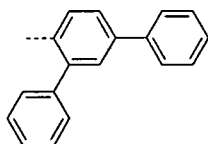
In den Verbindungen der Formeln (2), (2a), (3), (3a) bis (3j), (4), (4a), (5) und (5a) steht Ar jeweils unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder einen der Reste der Formeln (Ar-1) bis (Ar-145),

20

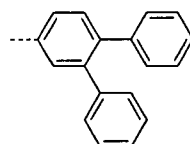




Formel (Ar-5)

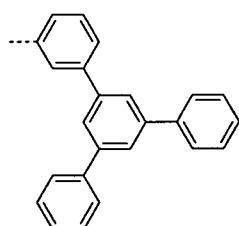


Formel (Ar-6)

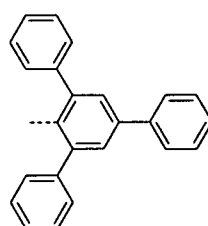


Formel (Ar-7)

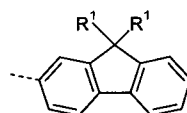
5



Formel (Ar-8)

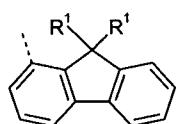


Formel (Ar-9)

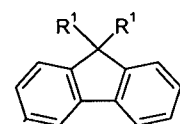


Formel (Ar-10)

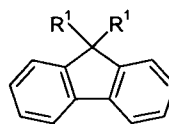
10



Formel (Ar-11)

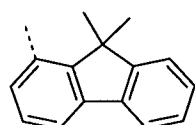


Formel (Ar-12)

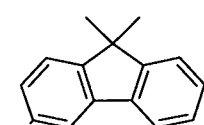


Formel (Ar-13)

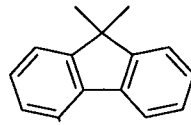
15



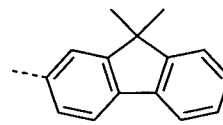
Formel (Ar-14)



Formel (Ar-15)

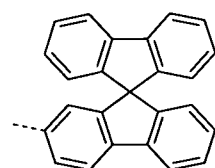


Formel (Ar-16)

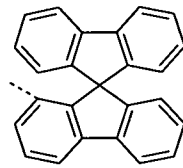


Formel (Ar-17)

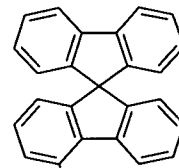
20



Formel (Ar-18)

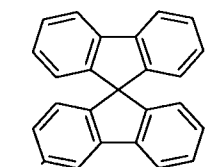


Formel (Ar-19)

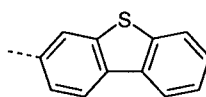


Formel (Ar-20)

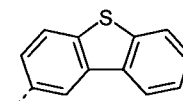
25



Formel (Ar-21)

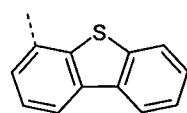


Formel (Ar-22)

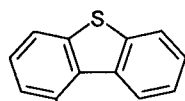


Formel (Ar-23)

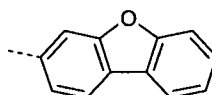
30



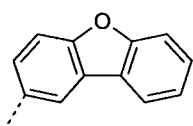
Formel (Ar-24)



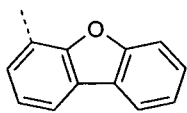
Formel (Ar-25)



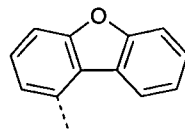
Formel (Ar-26)



Formel (Ar-27)

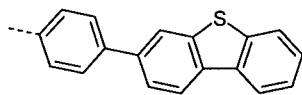


Formel (Ar-28)

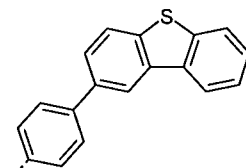


Formel (Ar-29)

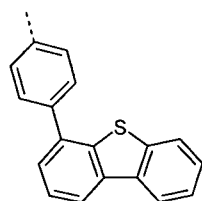
5



Formel (Ar-30)

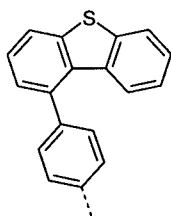


Formel (Ar-31)

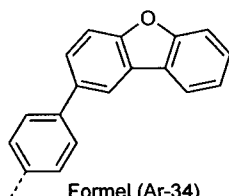


Formel (Ar-32)

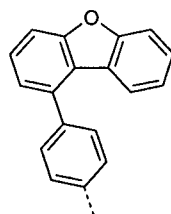
10



Formel (Ar-33)

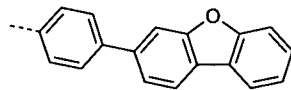


Formel (Ar-34)

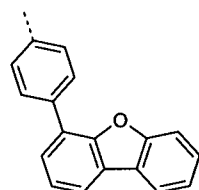


Formel (Ar-35)

15

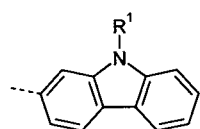


Formel (Ar-36)

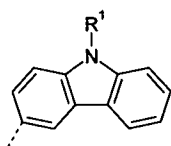


Formel (Ar-37)

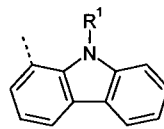
20



Formel (Ar-38)

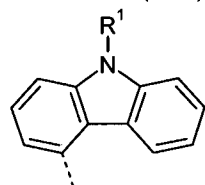


Formel (Ar-39)

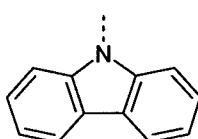


Formel (Ar-40)

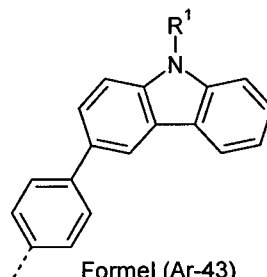
25



Formel (Ar-41)

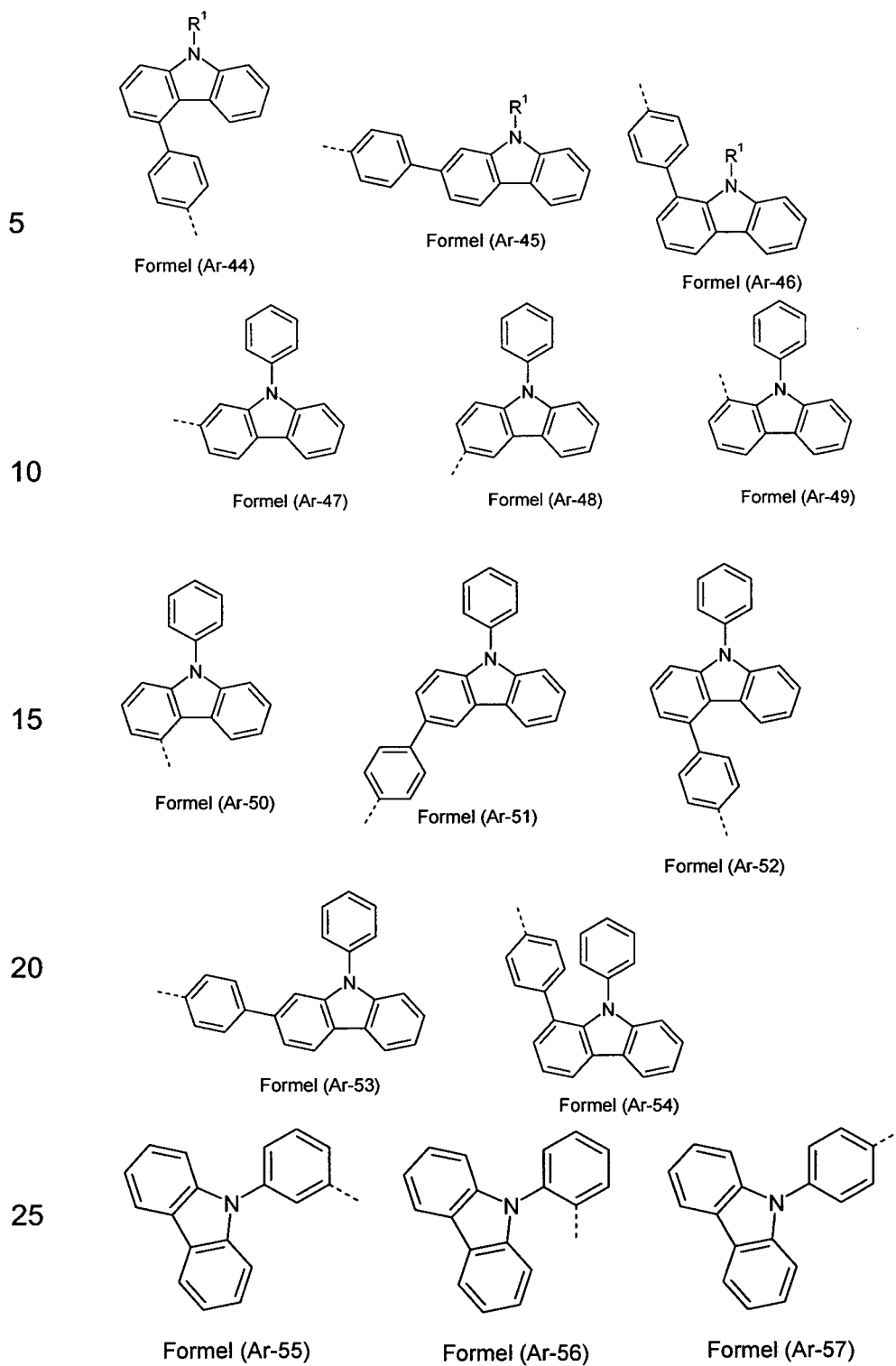


Formel (Ar-42)

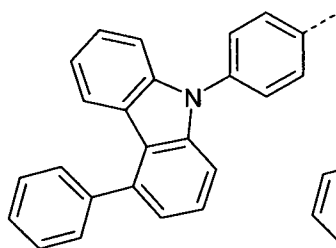


Formel (Ar-43)

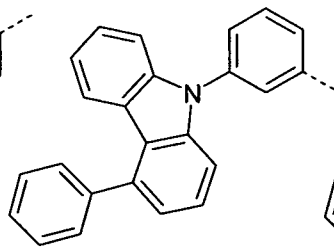
30



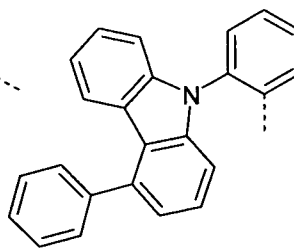
5



Formel (Ar-58)

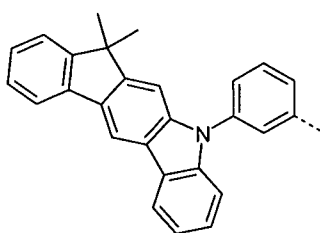


Formel (Ar-59)

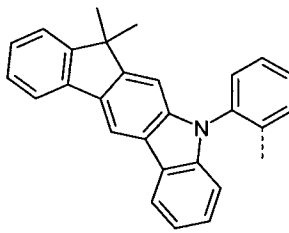


Formel (Ar-60)

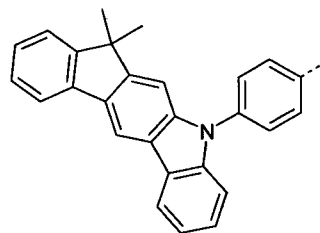
10



Formel (Ar-61)

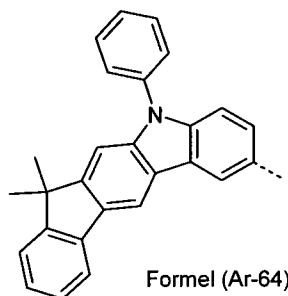


Formel (Ar-62)

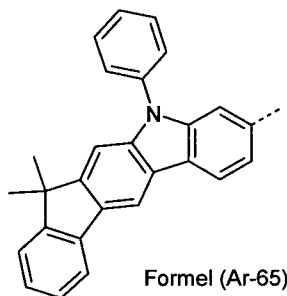


Formel (Ar-63)

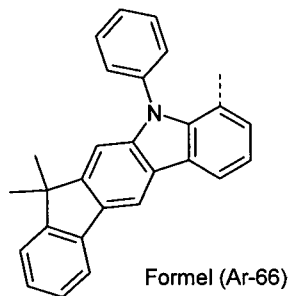
15



Formel (Ar-64)

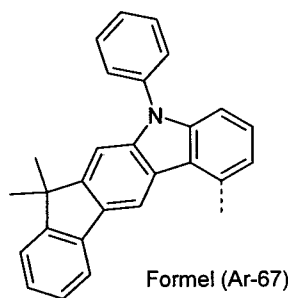


Formel (Ar-65)

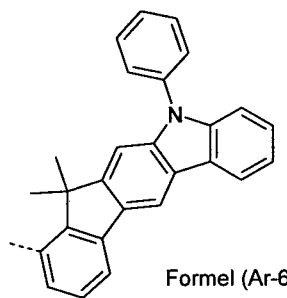


Formel (Ar-66)

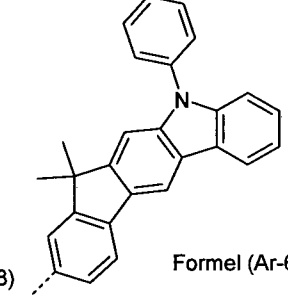
20



Formel (Ar-67)

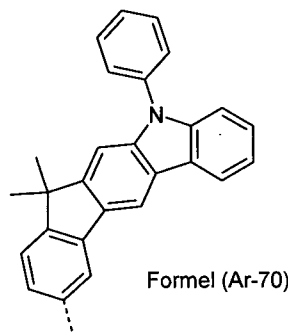


Formel (Ar-68)

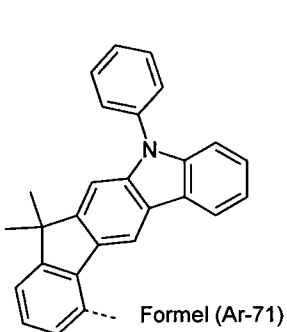


Formel (Ar-69)

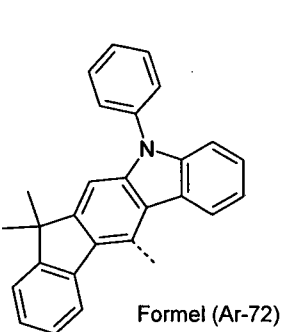
25



Formel (Ar-70)

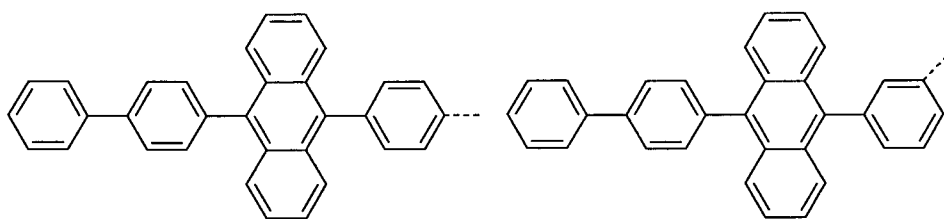


Formel (Ar-71)



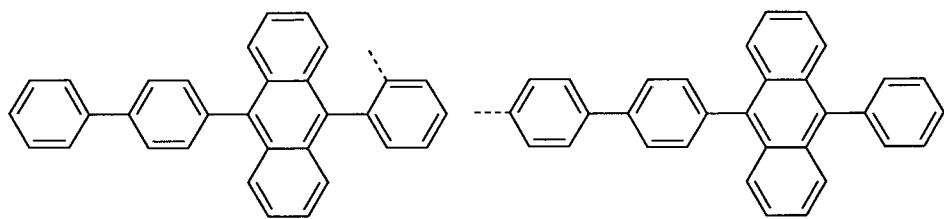
Formel (Ar-72)

30



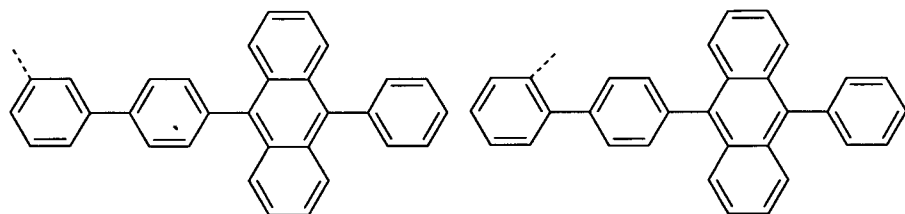
Formel (Ar-73)

Formel (Ar-74)



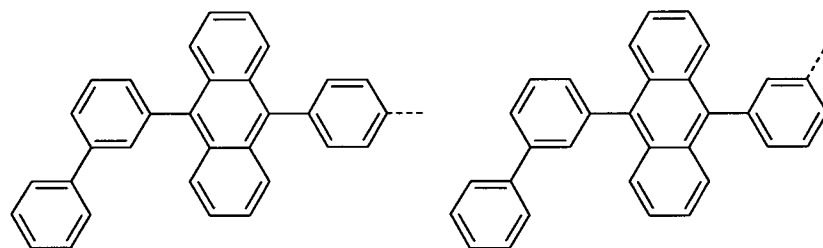
Formel (Ar-75)

Formel (Ar-76)



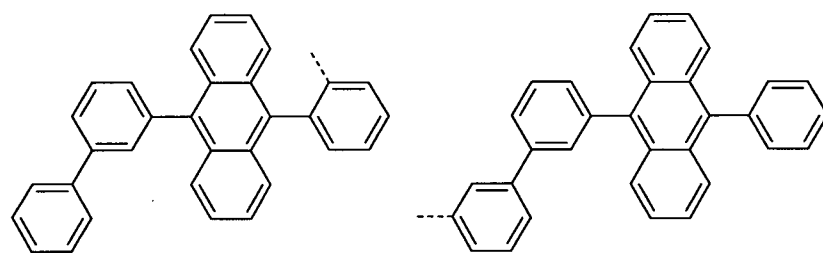
Formel (Ar-77)

Formel (Ar-78)



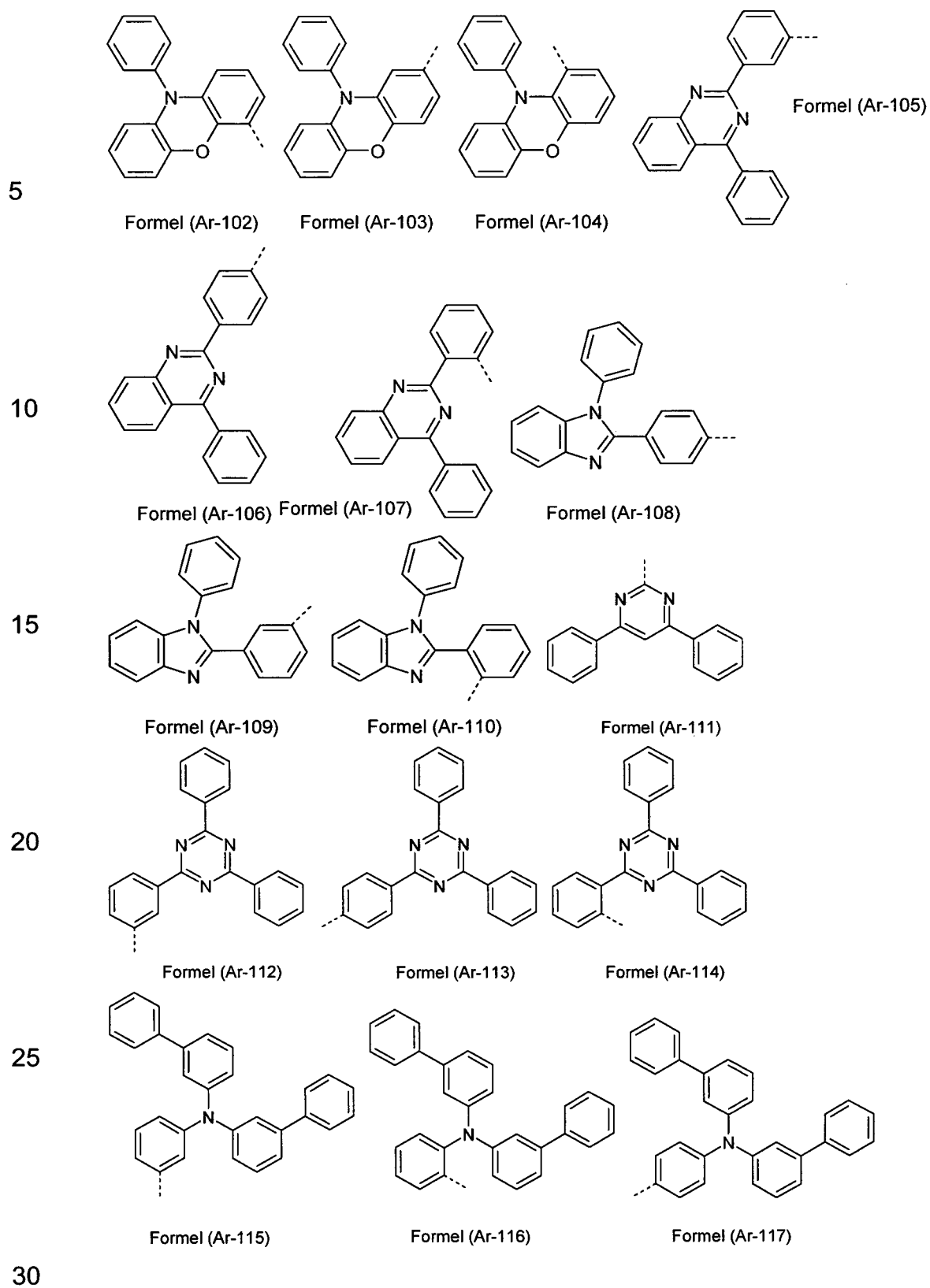
Formel (Ar-79)

Formel (Ar-80)

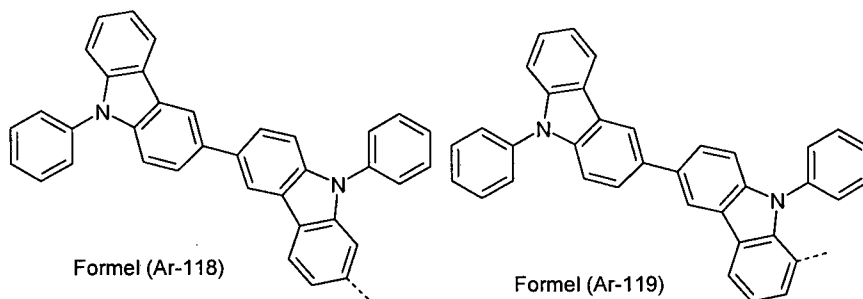


Formel (Ar-81)

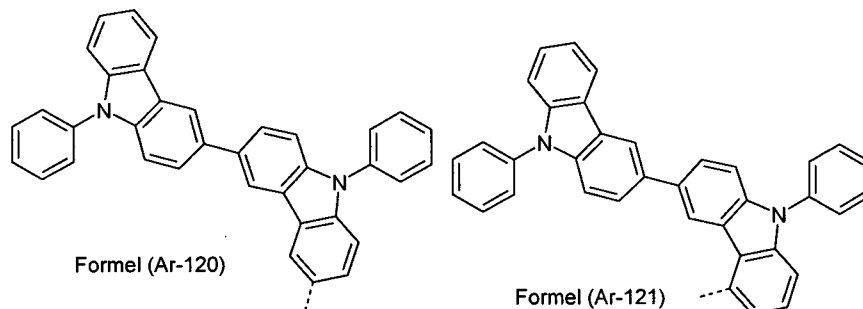
Formel (Ar-82)



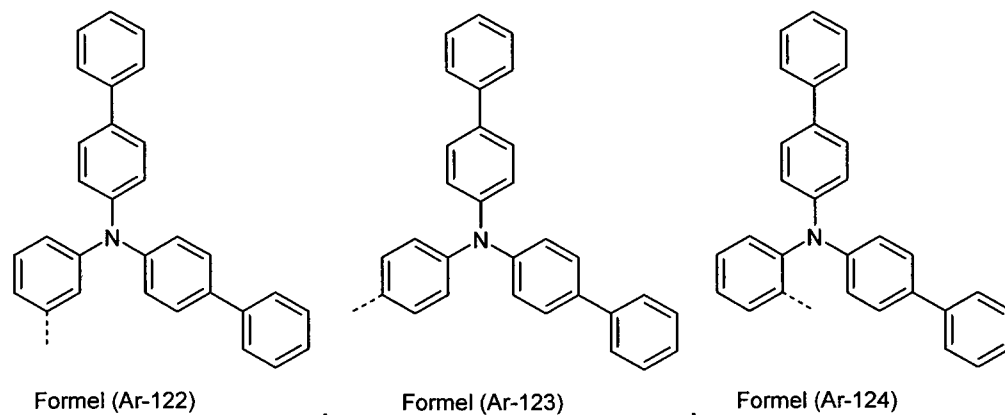
5



10

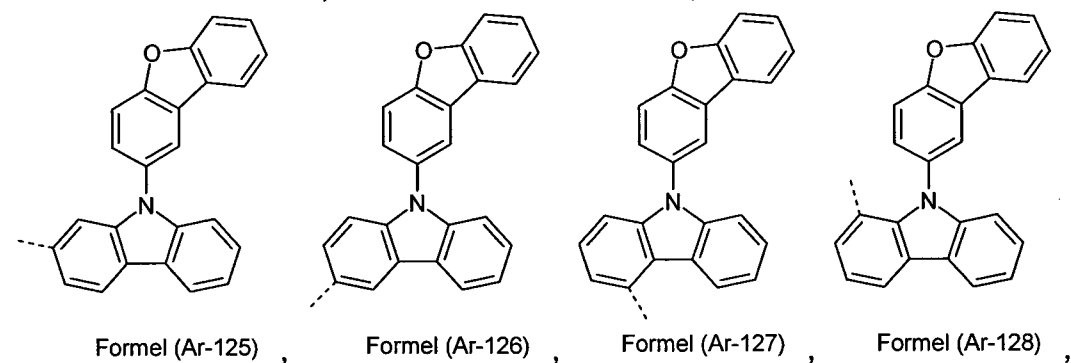


15

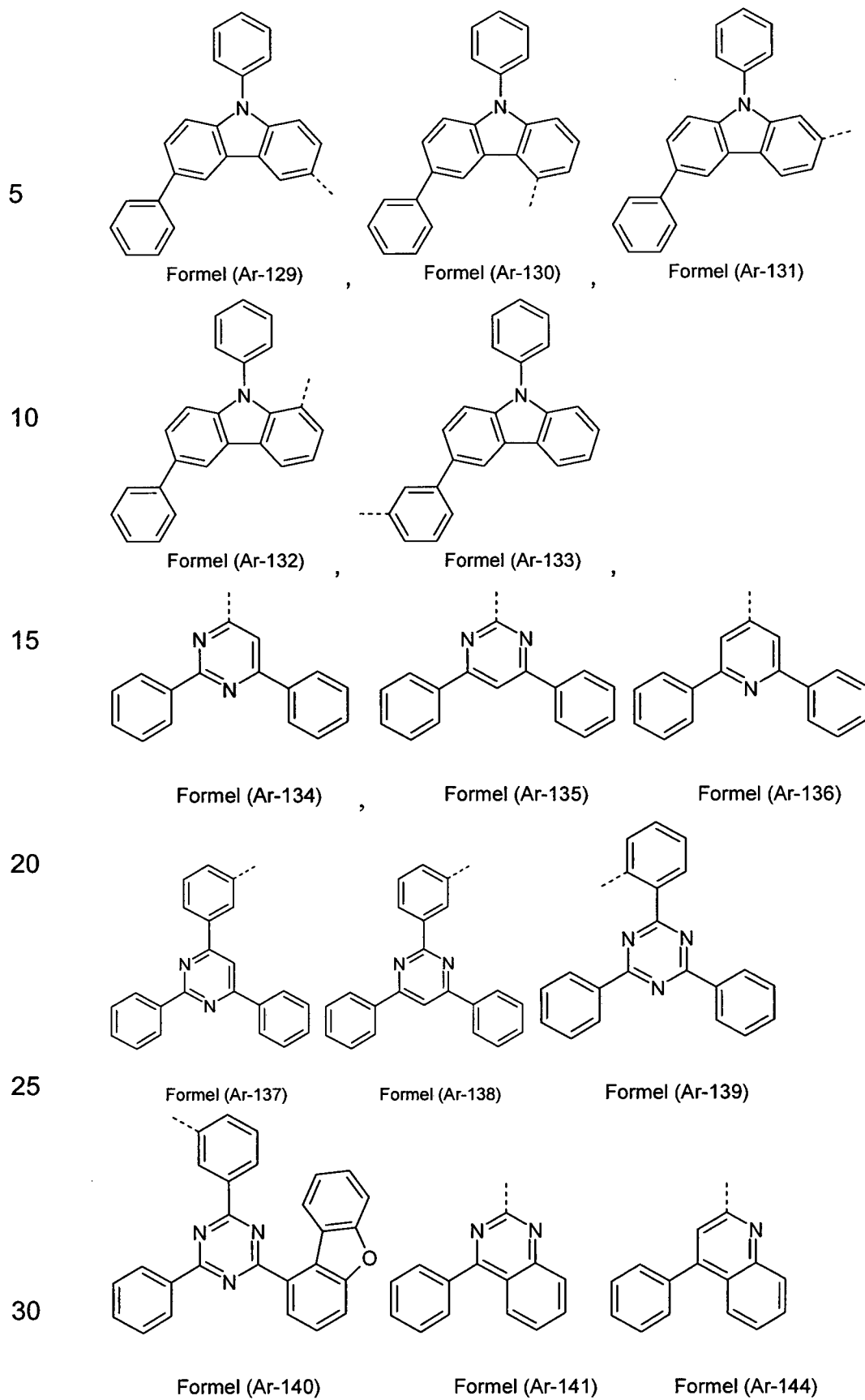


20

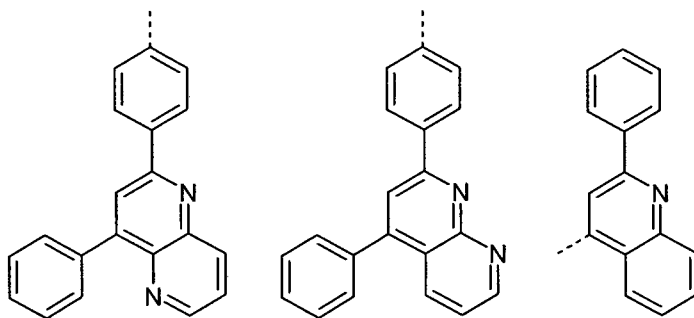
25



30



5



Formel (Ar-145)

Formel (Ar-146) Formel (Ar-145) ,

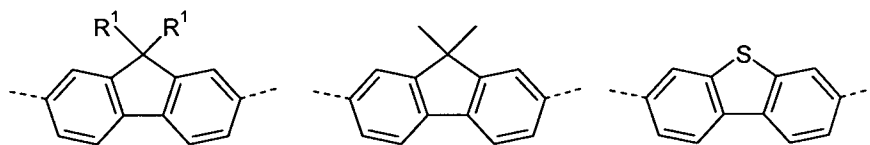
10

wobei die gestrichelte Bindung die Bindung an das Grundgerüst angibt und die angegebenen Gruppen für Ar jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

15

In Verbindungen der Formel (4) oder (4a), wie zuvor beschrieben, steht das verbindende aromatische oder heteroaromatische Ringsystem Ar ganz besonders bevorzugt für einen Rest der Formel (Ar-10), (Ar-17), (Ar-22), (Ar-23), (Ar-29), (Ar-39) oder (Ar-43), wobei die gestrichelte Bindung eine Verknüpfung an das eine Grundgerüst angibt und die zweite Verknüpfungsstelle an das zweite Grundgerüst beliebig ist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen der Formel (4) oder (4a) sind die zwei Verknüpfungsstellen des verbindenden aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystems Ar bevorzugt symmetrisch ausgewählt, beispielsweise dargestellt durch die Formeln (Ar-146) bis (Ar-152),

20



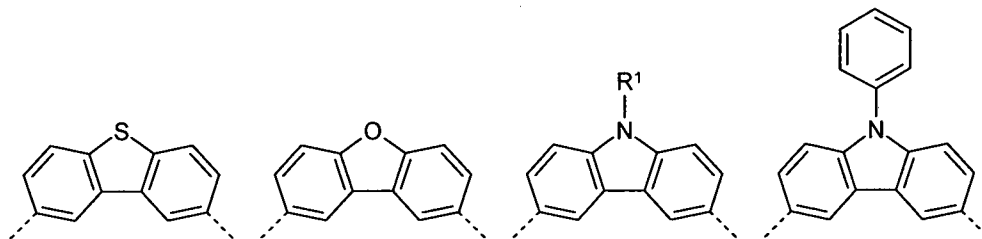
25

Formel (Ar-146)

Formel (Ar-147)

Formel (Ar-148)

30



Formel (Ar-149)

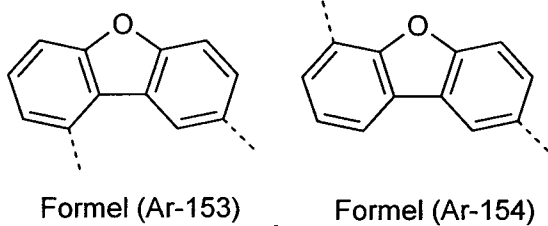
Formel (Ar-150)

Formel (Ar-151)

Formel (Ar-152) ,

oder die zwei Verknüpfungsstellen des verbindenden aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystems Ar werden bevorzugt aus den Teilformeln (Ar-153) oder (Ar-145) ausgewählt

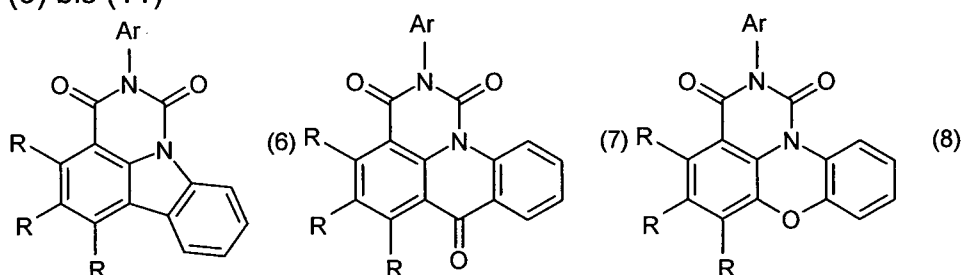
5



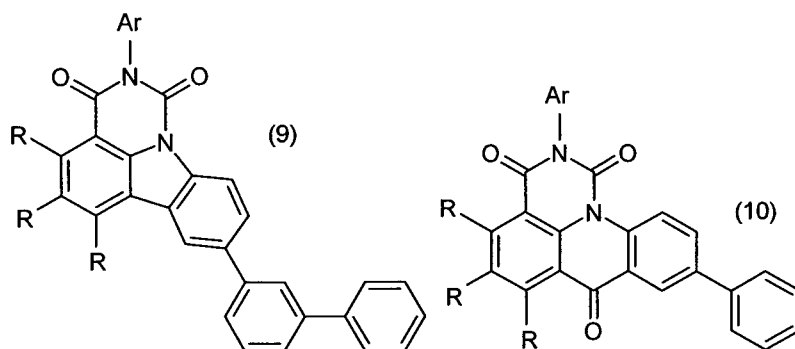
10

Bevorzugte Verbindungen der Formel (2a) sind Verbindungen der Formeln (6) bis (11)

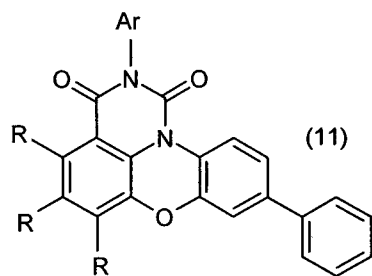
15



20



25

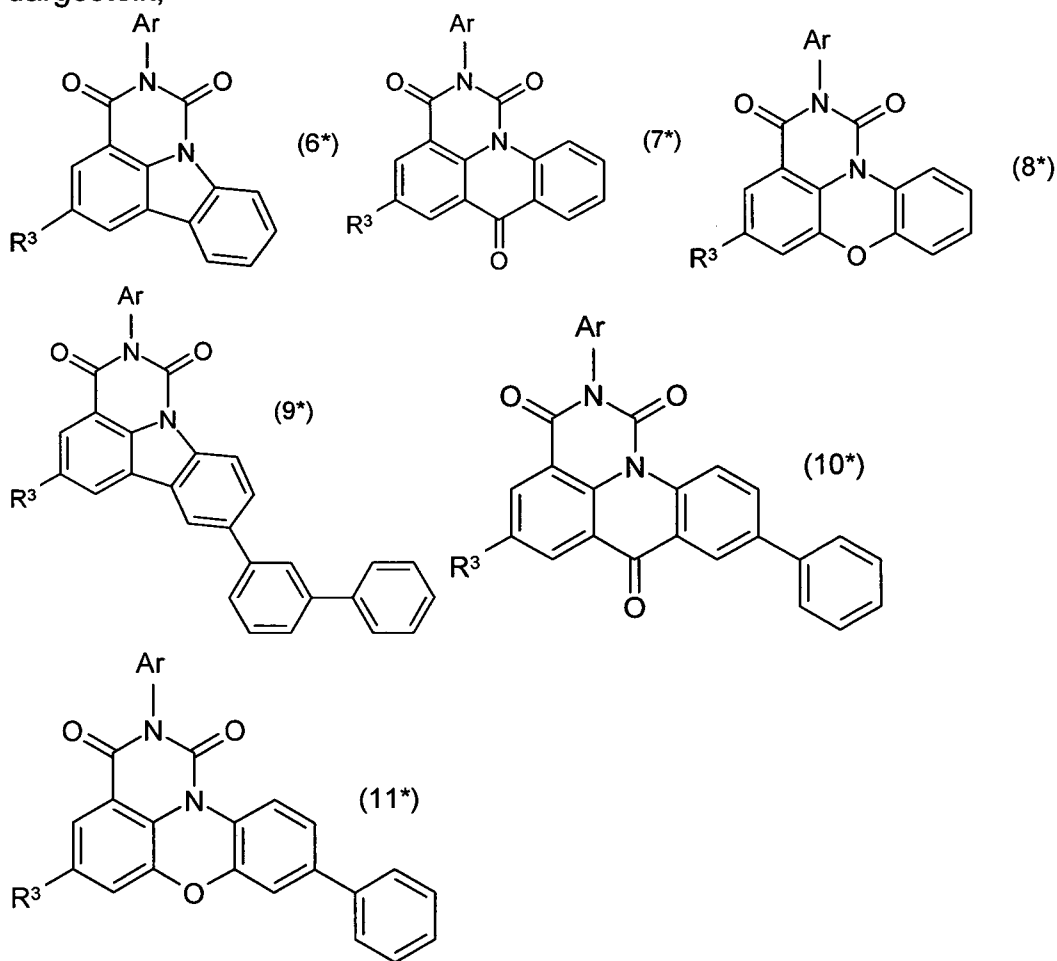


30

wobei Ar, R, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine zuvor oder nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben. In Verbindungen der Formeln (6) bis (11) sind 2 Substituenten R bevorzugt H und ein Substituent R entspricht einem Substituenten R³, wobei

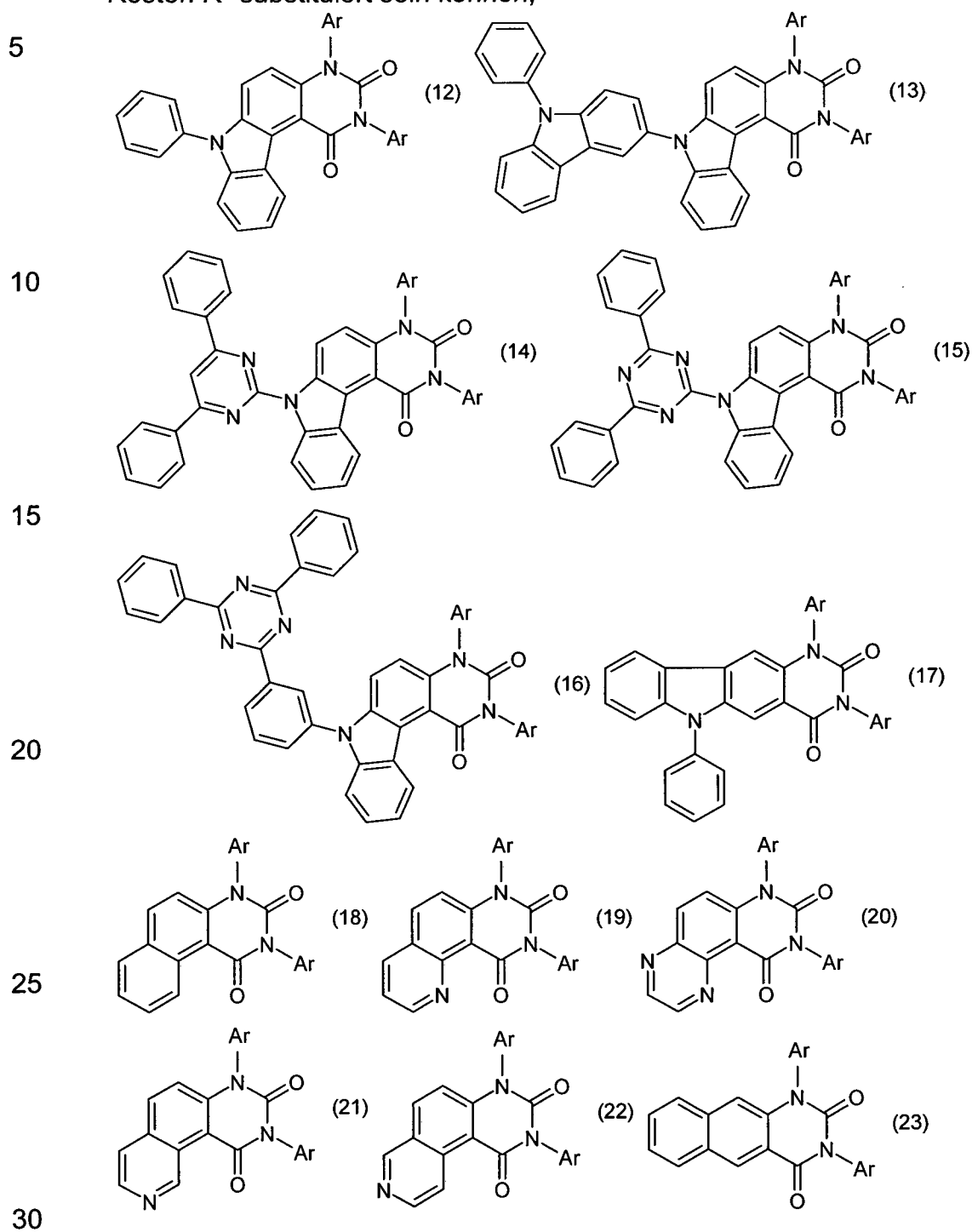
R^3 aus der Gruppe bestehend aus D, F, CN, einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, einer geradkettigen oder verzweigten Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen ersetzt sein können, ausgewählt wird.

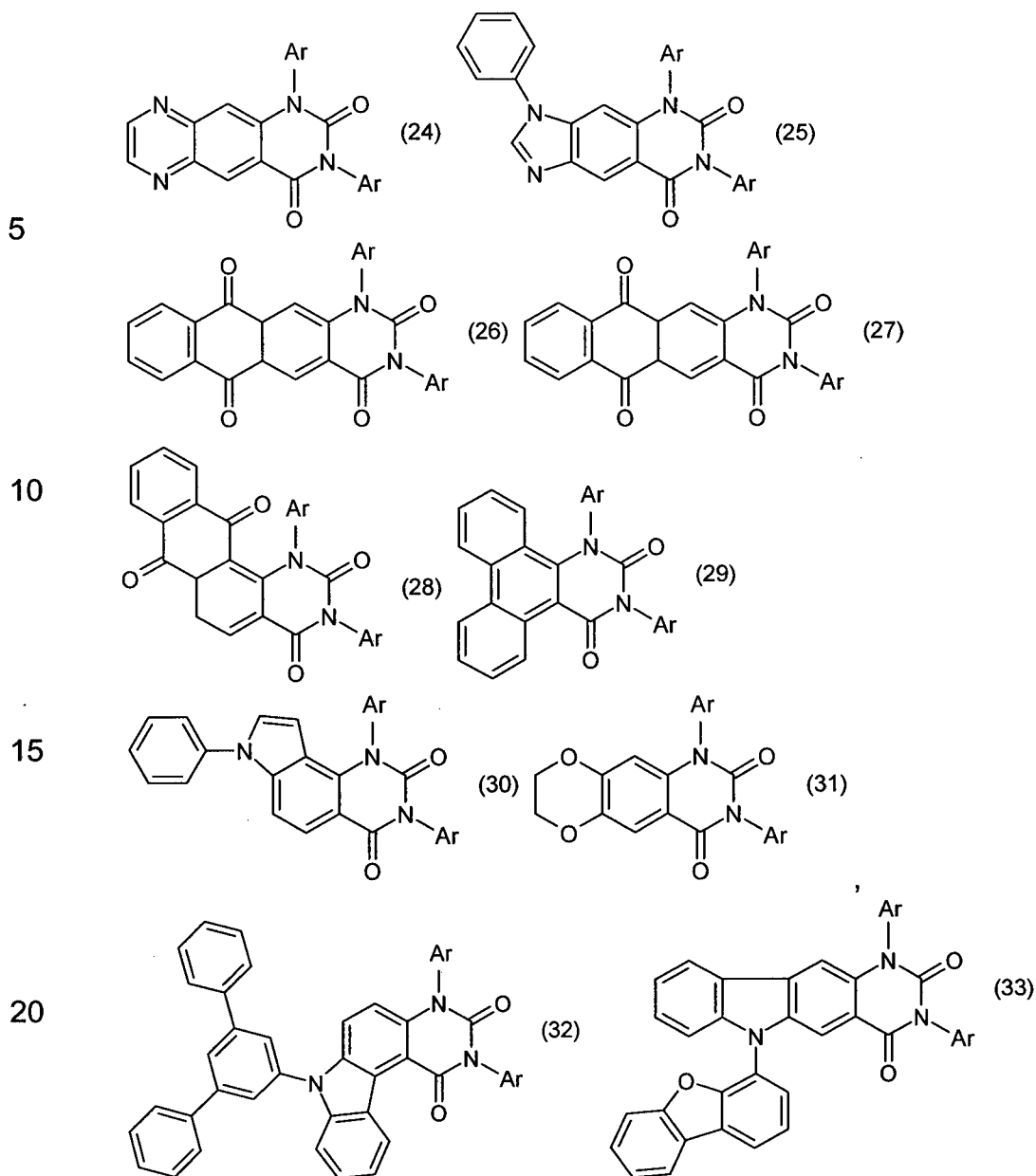
Bevorzugte Verbindungen werden durch die Formeln (6*) bis (11*) dargestellt,



wobei Ar, R, R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine zuvor oder nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln (3g), (3h), (3i) und (3j) sind Verbindungen der Formeln (12) bis (33), die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein können,





wobei Ar, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte
Bedeutung oder eine zuvor oder nachfolgend angegebene bevorzugte
Bedeutung haben. In den Verbindungen der Formeln (12) bis (33) ist R¹
ganz besonders bevorzugt H.

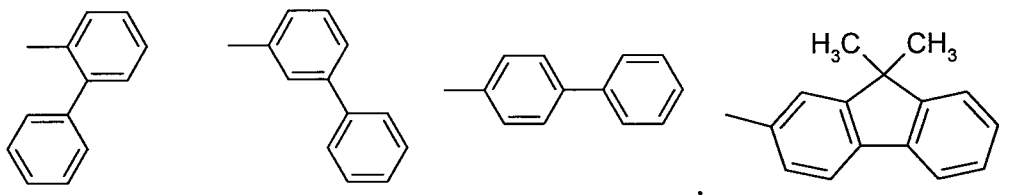
In Verbindungen der Formel (2), wie zuvor beschrieben oder als bevorzugte
Verbindungen der Formeln (2a), (3), (3a) bis (3j), (4), (4a), (5) und (5a), (6)
bis (33) oder (6*) bis (11*) beschrieben, ist R oder R³ jeweils unabhängig
voneinander bevorzugt H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches

Ringsystem mit 5 bis 24 Ringatomen, wie zuvor beschrieben. R ist jeweils unabhängig voneinander besonders bevorzugt

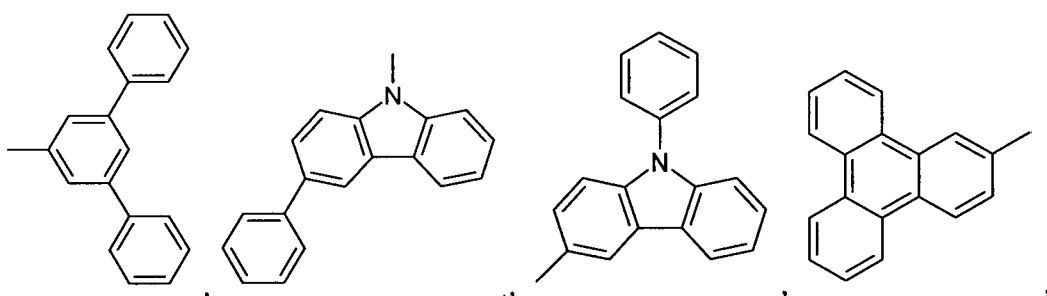
H,

Phenyl,

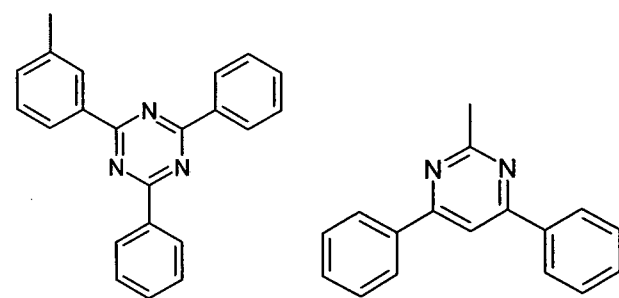
5



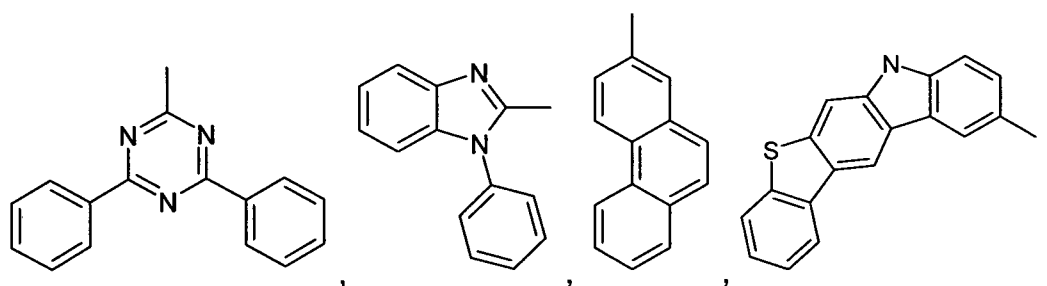
10



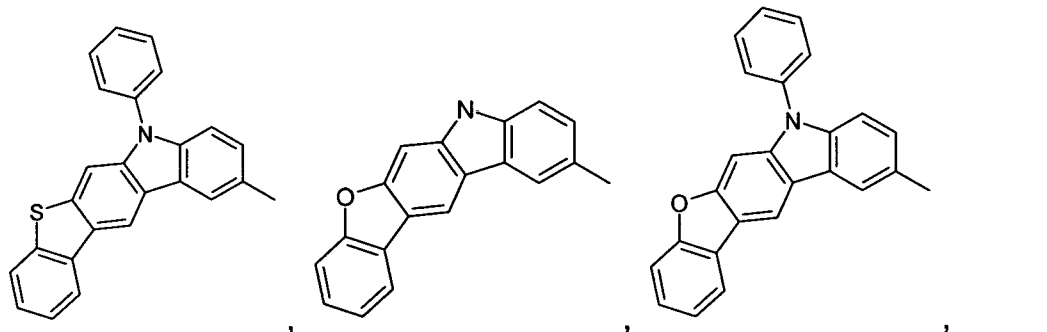
15



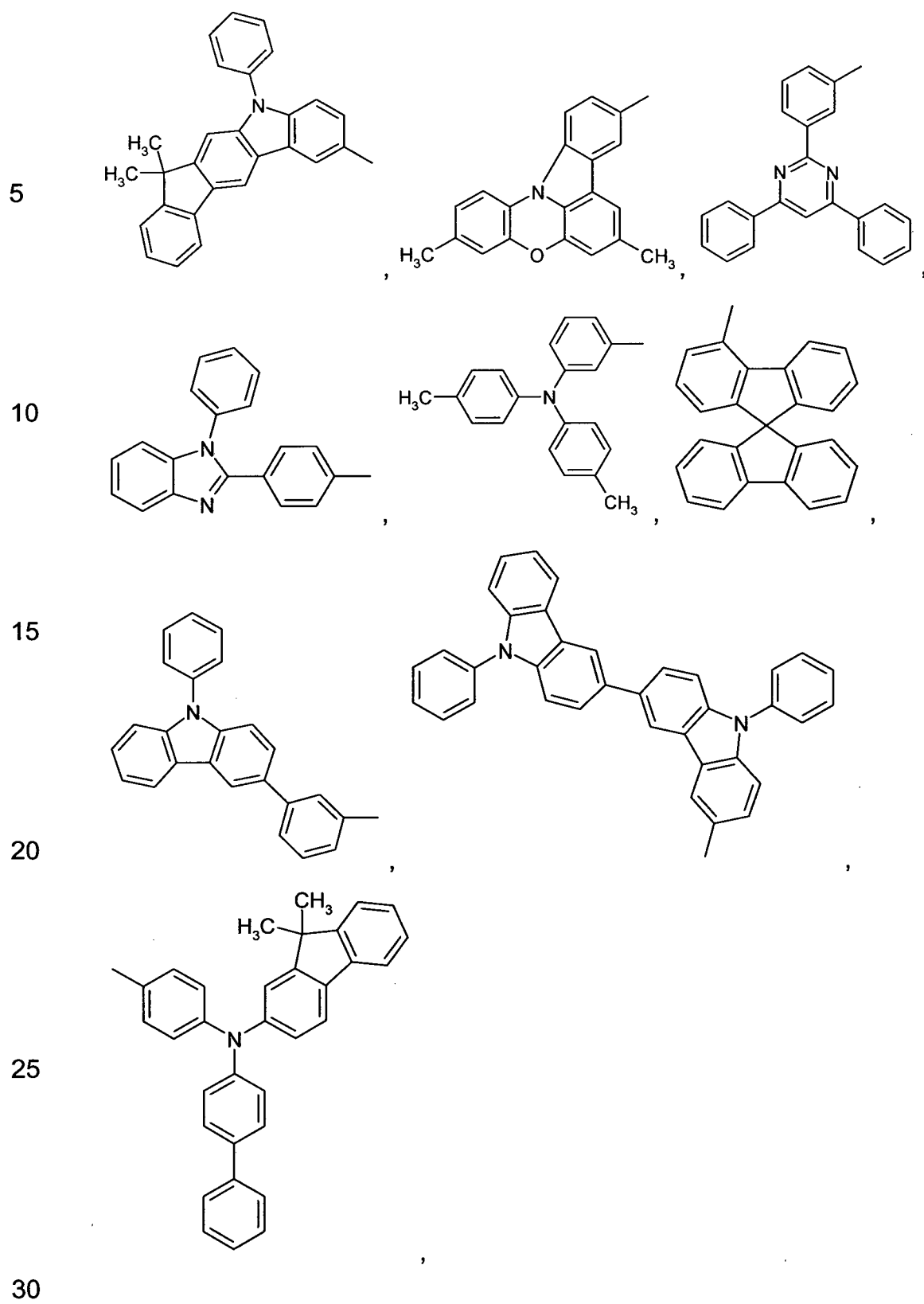
20

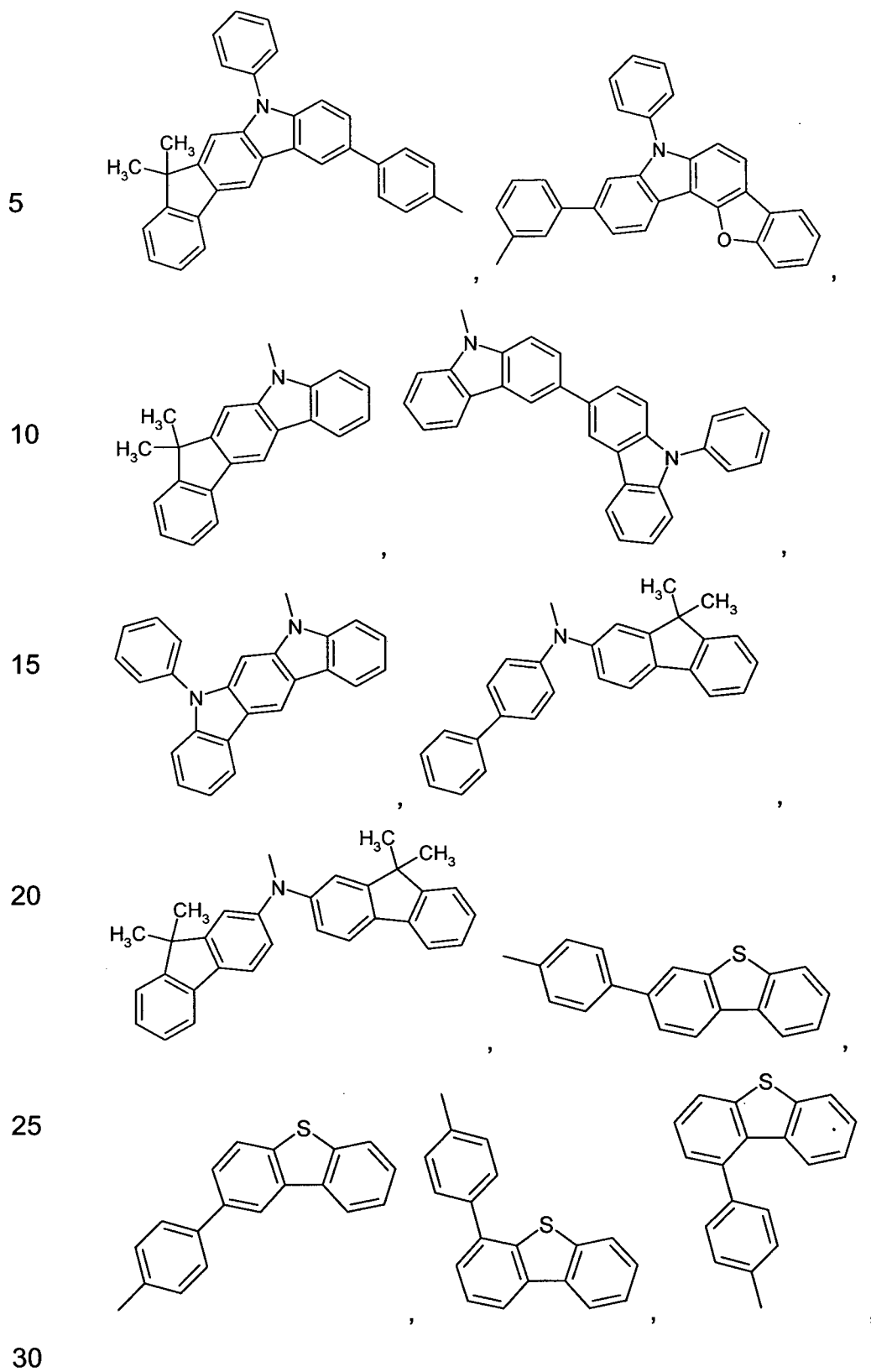


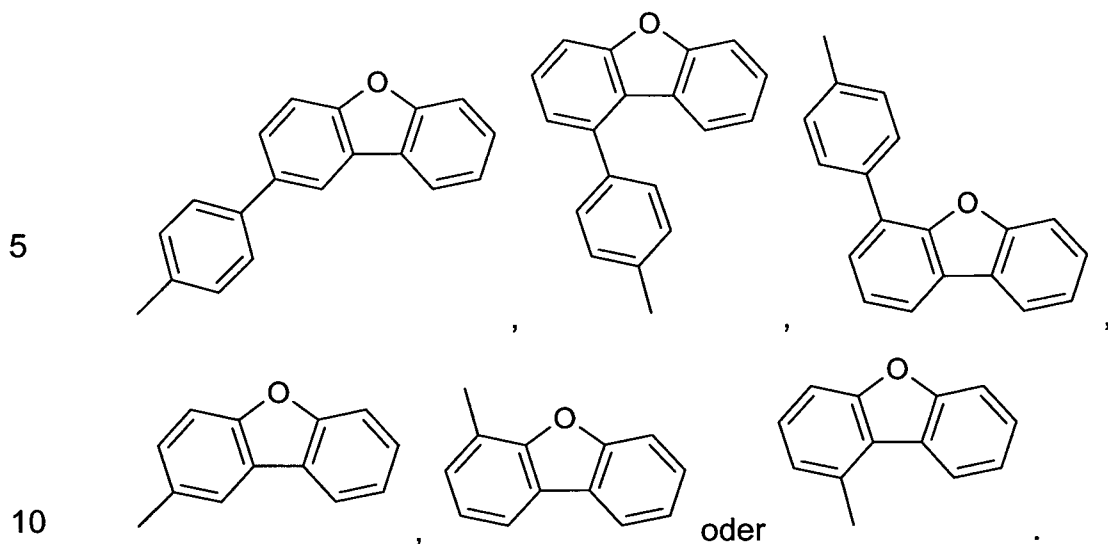
25



30

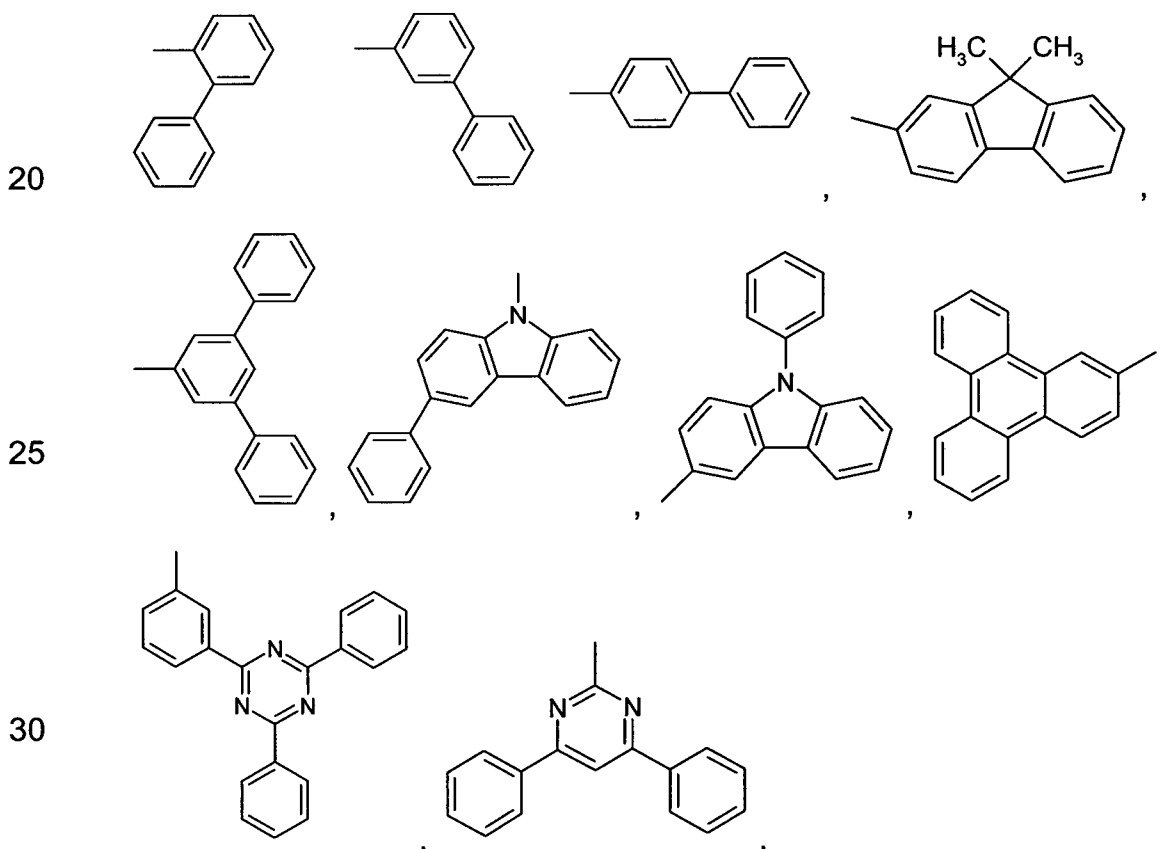




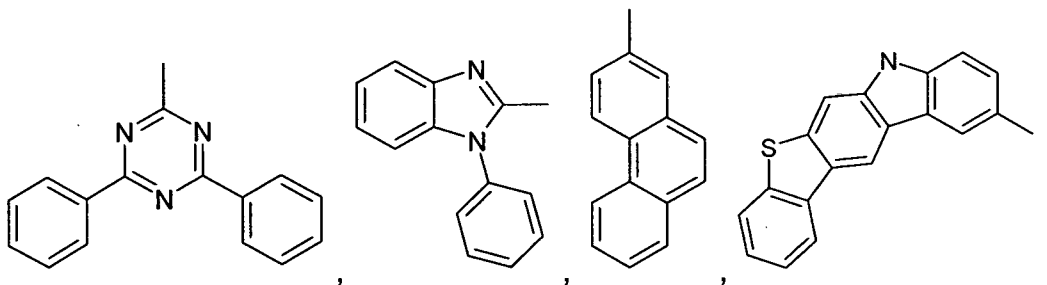


R ist jeweils unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt H oder Phenyl.

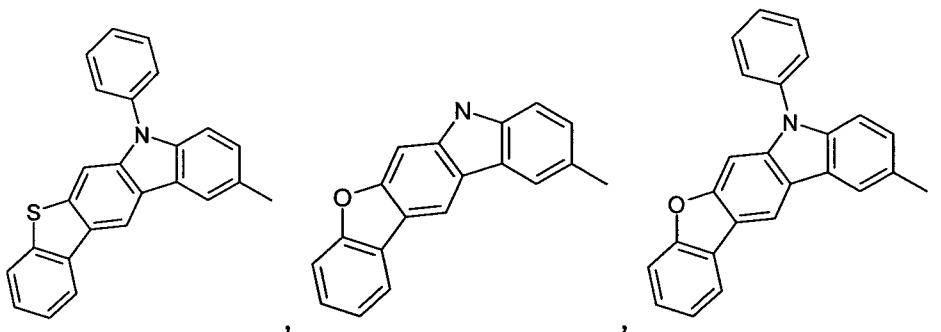
15 R³ ist jeweils unabhängig voneinander besonders bevorzugt Phenyl,



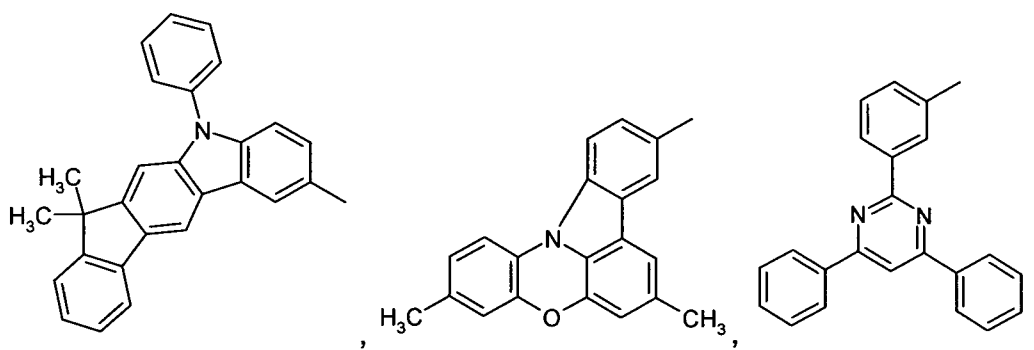
5



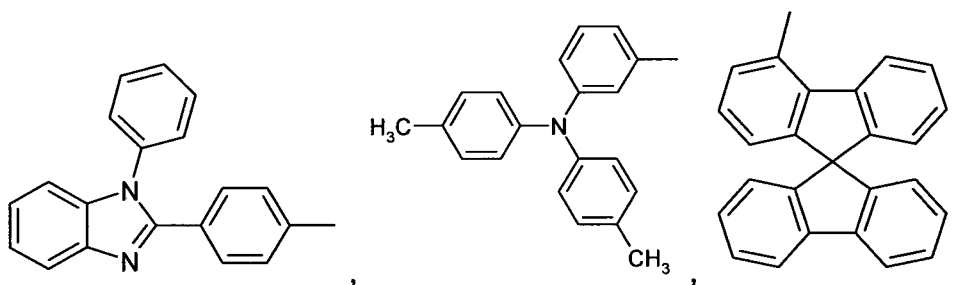
10



15

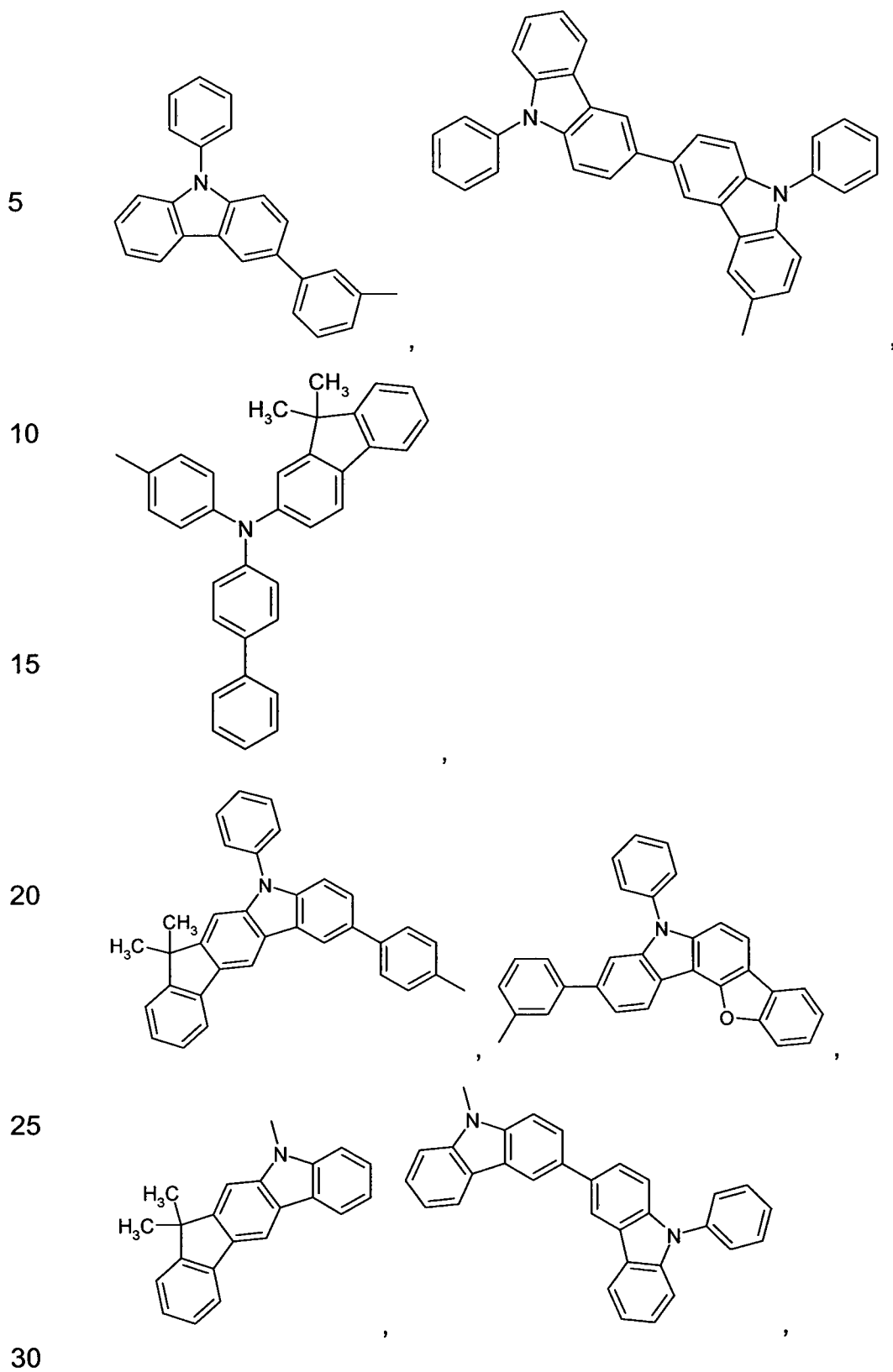


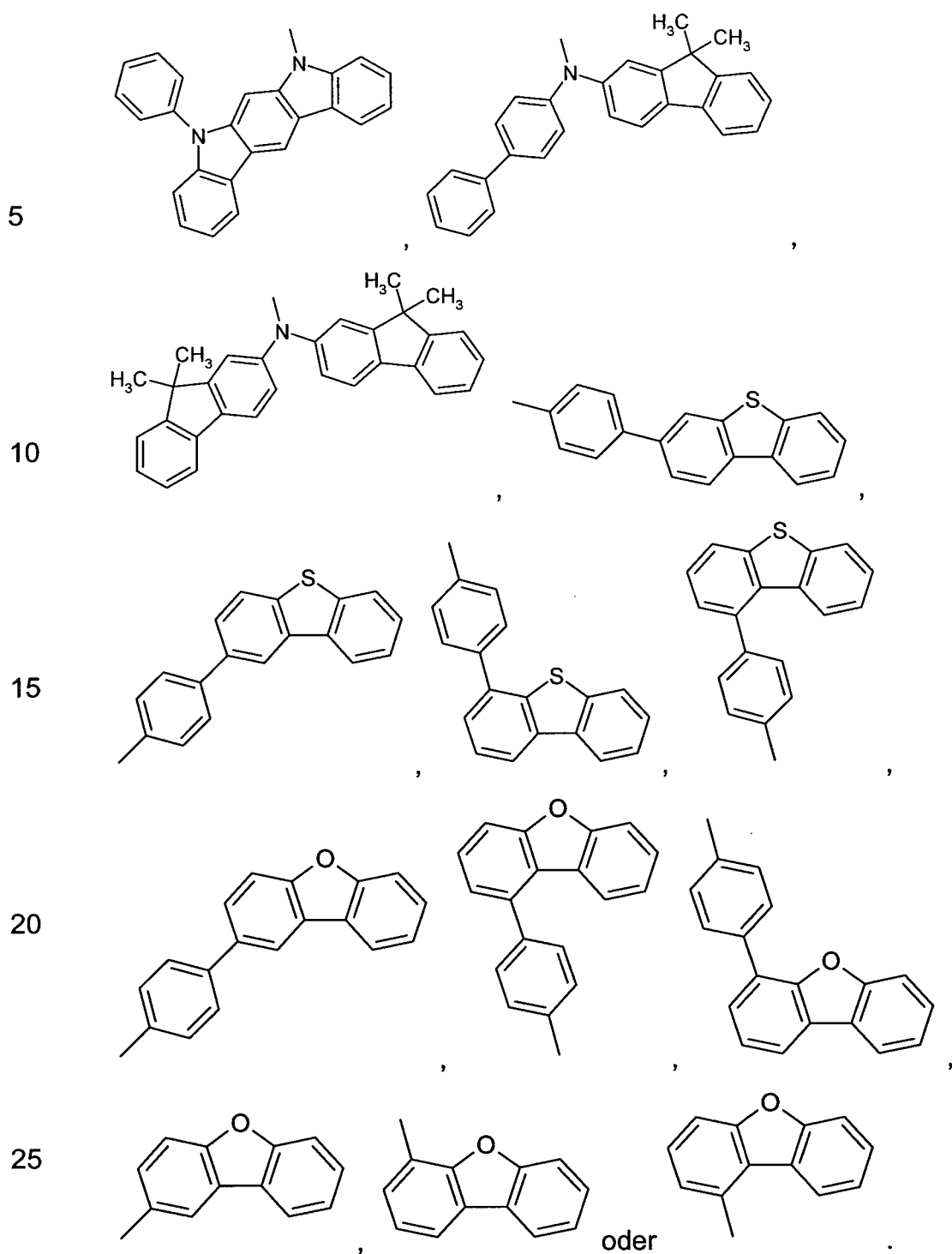
20



25

30





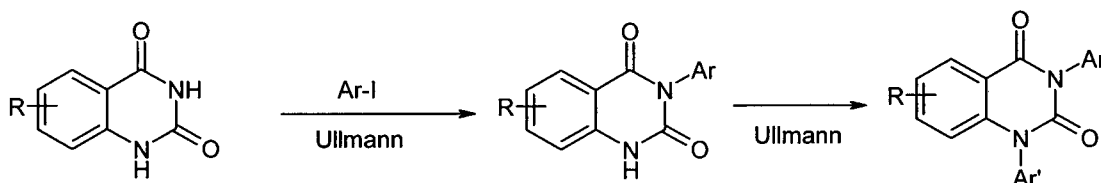
In Verbindungen der Formel (2), wie zuvor beschrieben oder als bevorzugte Verbindungen der Formeln (2a), (3), (3a) bis (3k), (4), (4a), (5) und (5a), (6) bis (33), (6*) bis (11*) beschrieben, bedeutet Ar jeweils unabhängig

voneinander bevorzugt ein Ringsystem entsprechend der Formeln (Ar-1) bis (Ar-145).

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel (2), wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, können nach dem Fachmann prinzipiell bekannten Syntheseschritten dargestellt werden, wie nachfolgend beschrieben.

Arylsubstituierte Verbindungen der Formel (2) wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, können nach Schema 1 hergestellt werden:

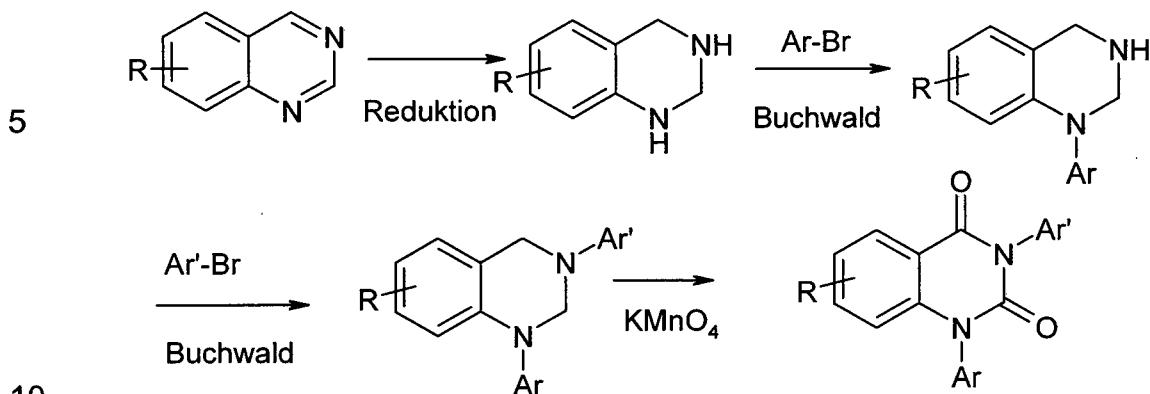
Schema 1



In Schema 1 wird das 2,4(1H,3H)-Chinazolin-Grundgerüst in einer Ullmann-Reaktion zu einer symmetrischen oder unsymmetrischen Verbindung der Formel (2) umgesetzt, wie zuvor beschrieben. Die Reaktionsbedingungen sowie Startmaterialien der Ullmann-Reaktion sind dem Fachmann bekannt.

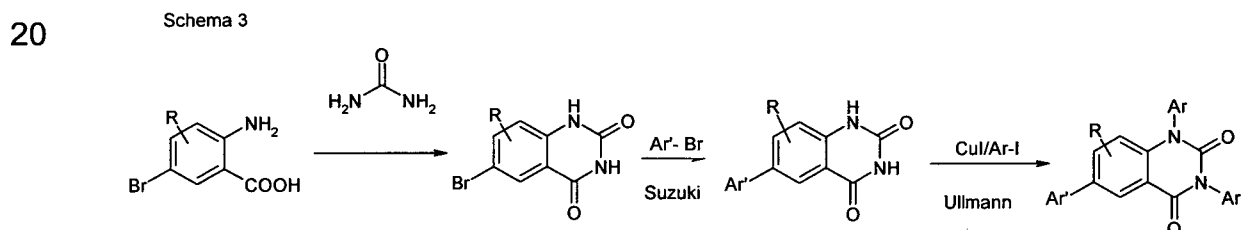
Schema 2 zeigt eine weitere Alternative zur Herstellung der arylsubstituierte Verbindungen der Formel (2), wie zuvor beschrieben, wobei gegebenenfalls durch R substituiertes Chinoxalin reduziert wird und das entstehende Amin entsprechend mit einer Buchwald-Reaktion aryliert wird und nachfolgend mit einem Oxidationsmittel, beispielsweise Kaliumpermanganat, oxidiert wird.

Schema 2



In Schema 2 haben R und Ar eine Bedeutung, wie zuvor angegeben. Die Kennzeichnung Ar' bedeutet lediglich, dass Ar jeweils unabhängig voneinander ist. Die Reaktionsbedingungen einer Reduktion sowie der Buchwald-Arylierung sind dem Fachmann bekannt. Die Reduktion kann beispielsweise durch Umsetzung mit Natriumtetrahydridoborat erfolgen.

Schema 3 zeigt eine alternative Herstellung der Verbindungen der Formel (2), wie zuvor beschrieben, wobei als Startmaterial eine gegebenenfalls durch R substituierte 2-Amino-5-bromo-benzoesäure eingesetzt wird:

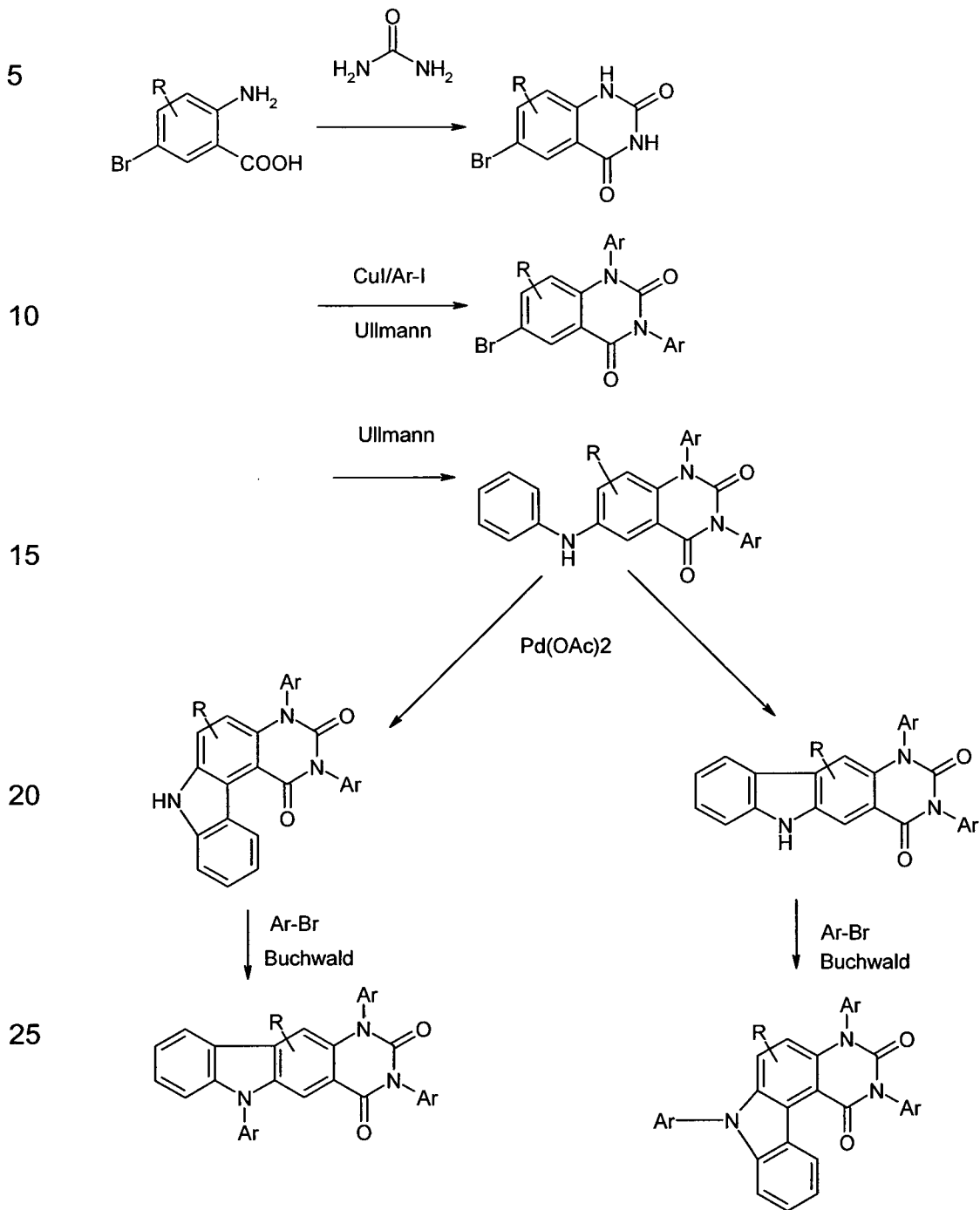


Schema 4 zeigt eine alternative Herstellung der Verbindungen der Formel (2), wie zuvor beschrieben, wobei als Startmaterial eine gegebenenfalls durch R substituierte 2-Amino-5-bromo-benzoesäure eingesetzt wird:

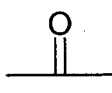
In Schema 3 und Schema 4 haben die Bezeichnungen R und Ar eine Bedeutung, wie zuvor angegeben. Die Kennzeichnung Ar' bedeutet lediglich, dass Ar jeweils unabhängig voneinander ist.

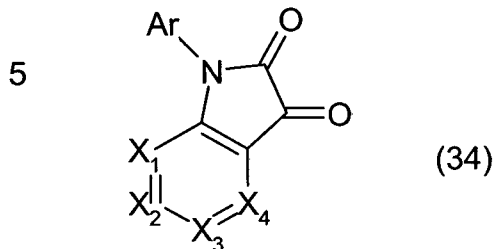
Die Reaktionsbedingungen einer Suzuki-Reaktion, einer Ullmann-Reaktion oder einer Buchwald-Reaktion sind dem Fachmann bekannt.

Schema 4



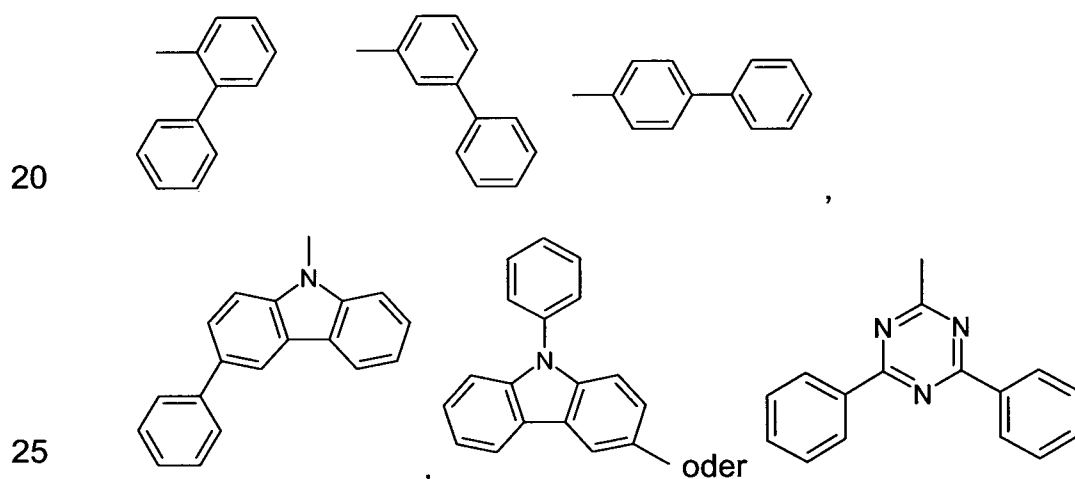
Geeignete Reaktionsbedingungen werden auch im Ausführungsteil beschrieben.

Verbindungen der Formel (1), in denen Y für  steht, können synonym durch die Formel (34) beschrieben werden,



10 wobei X₁, X₂, X₃, X₄, Ar, R, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine bei Formel (1) genannte Bedeutung haben.

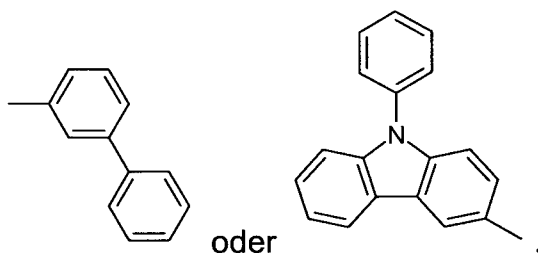
15 In einer bevorzugten Ausführungsform von Verbindungen der Formel (34), bedeuten X₁, X₂, X₃ und X₄ CR. Besonders bevorzugt stehen in dieser Ausführungsform drei Substituenten R für H und ein Substituent entspricht bevorzugt Phenyl,



oder zwei benachbarte Substituenten R sind miteinander derart verbunden, dass ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem gebildet wird.

30 Ganz besonders bevorzugt stehen in dieser Ausführungsform drei Substituenten R für H und ein Substituent entspricht bevorzugt Phenyl,

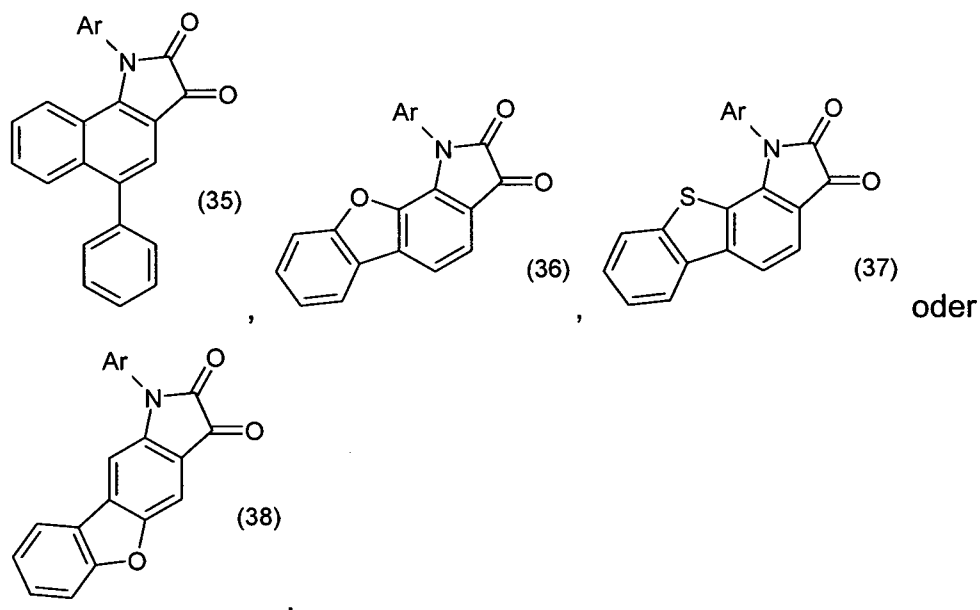
5



10

Ausführungsformen der Verbindung der Formel (34), in der zwei benachbarte Substituenten R miteinander verbunden sind, dass ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem gebildet wird, werden bevorzugt durch die Verbindungen der Formeln (35) bis (38) beschrieben,

15



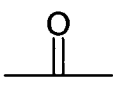
20

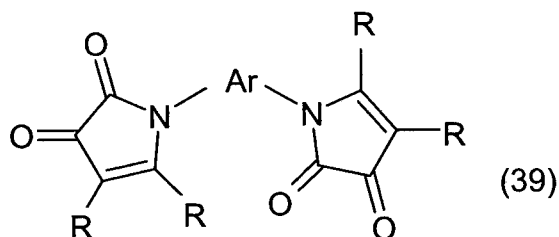
25

wobei Ar eine zuvor genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung hat.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der elektronischen Vorrichtung sind Verbindungen der Formel (39) enthalten, in denen zwei Verbindungen der

Formel (1), in denen Y für  steht, über ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem miteinander verbunden sind,



5

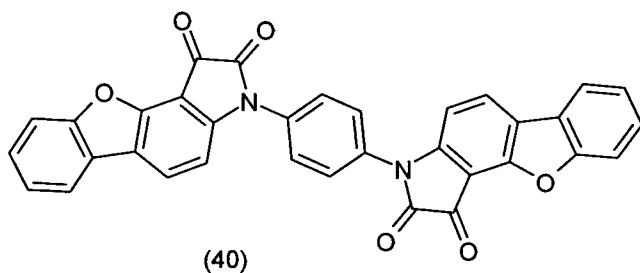
wobei Ar, R, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben. Das verbindende aromatische oder heteroaromatische Ringsystem Ar ist bevorzugt Phenylen oder entspricht einer der Formeln (Ar-146) bis (Ar-152).

10

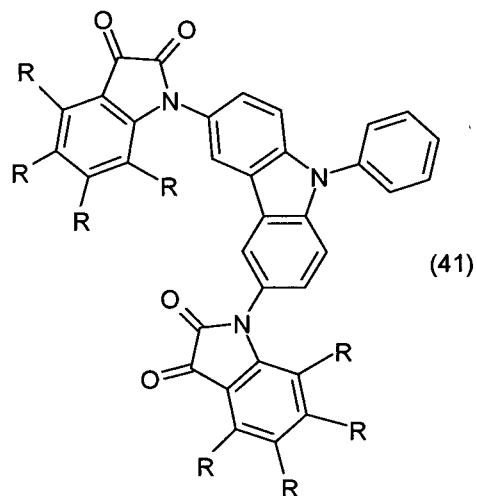
Bevorzugt sind in Verbindungen der Formel (39) die Substituenten R H oder Phenyl oder sie sind miteinander verbunden, so dass ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder

15

heteroaromatisches Ringsystem gebildet wird. Bevorzugte Verbindungen der Formel (39) entsprechen den Formeln (40) und (41),



20



25

30

wobei R jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben. In den Verbindungen der Formel (41) stehen ganz besonders bevorzugt 3 Substituenten R für H und 1 Substituent R ist Phenyl.

5

In einer Ausführungsform von Verbindungen der Formeln (34) bis (41), wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt hinsichtlich der Substituenten R beschrieben, steht Ar bevorzugt für Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder einen der Reste der Formeln (Ar-1) bis (Ar-145).

10

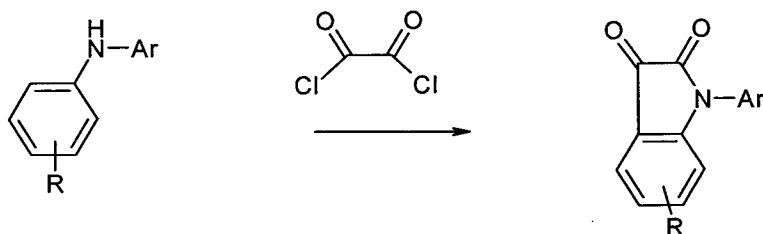
In einer Ausführungsform von Verbindungen der Formeln (34) bis (41), wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt hinsichtlich der Substituenten R beschrieben, steht Ar besonders bevorzugt für einen der Reste der Formel (Ar-2), (Ar-4), (Ar-18), (Ar-27), (Ar-48), (Ar-113), (Ar-126) oder (Ar-129).

15

Verbindungen der Formel (34) können ausgehend von Diarylaminen durch Umsetzung mit beispielsweise Oxalylchlorid hergestellt werden. Schema 5 beschreibt derartige Umsetzungen, wobei Ar und R eine zuvor genannte Bedeutung oder bevorzugte Bedeutung haben:

20

Schema 5



25

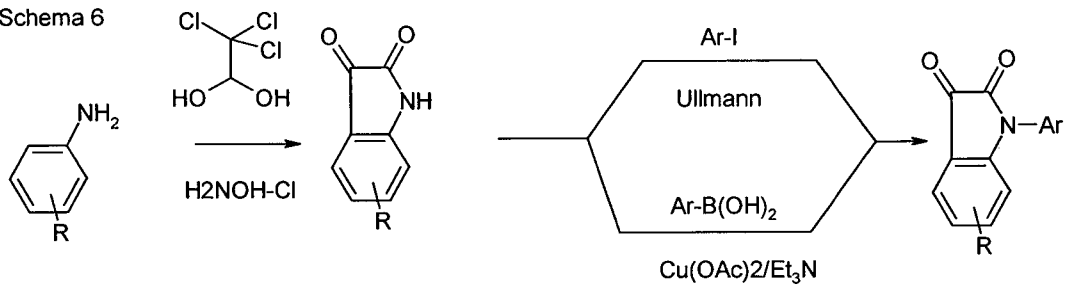
Alternativ können Verbindungen der Formel (34) durch Umsetzung eines kommerziell erhältlichen 1H-Indol-2,3-dions mit einem Arylhalogenid nach Bedingungen der Ullmann-Reaktion oder mit einer Arylboronsäure nach der Literatur Organic Letters, 2004, 6, 18, 3079-82 hergestellt werden. Gegebenenfalls kann 1H-Indol-2,3-dion auch aus einem Anilinderivat hergestellt werden. Schema 6 fasst diese alternative Synthese zusammen,

30

wobei Ar und R eine zuvor genannte Bedeutung oder bevorzugte Bedeutung haben.

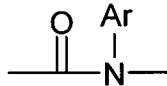
Schema 6

5



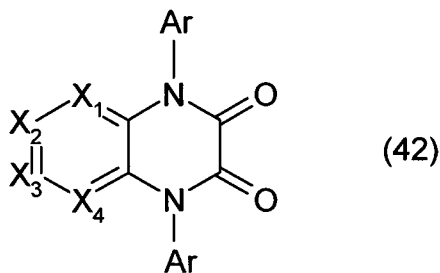
10

Verbindungen der Formel (1), in denen Y für



steht, können synonym durch die Formel (42) beschrieben werden,

15



20

wobei X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , Ar, R, R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine bei Formel (1) genannte Bedeutung haben.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung sind Verbindungen der Formel (42) enthalten, in denen die Variablen X_1 , X_2 , X_3 und X_4 CR bedeuten und R und Ar jeweils unabhängig voneinander eine der in Formel (1) genannten Bedeutungen haben.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demzufolge die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, wobei in Formel (42) die Variablen X_1 , X_2 , X_3

und X_4 CR bedeuten und R und Ar jeweils unabhängig voneinander eine der in Formel (1) genannten Bedeutungen haben.

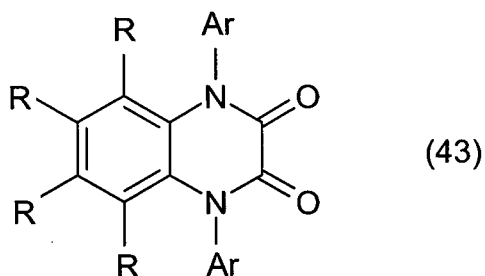
In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung sind Verbindungen der Formel (42) enthalten, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, wobei X_1 , X_2 , X_3 und X_4 jeweils unabhängig voneinander CR bedeuten und R jeweils unabhängig voneinander H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen ist, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann oder wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann oder

wobei der Substituent R in X_1 und/oder der Substituent R in X_4 zusammen mit dem jeweils benachbarten N-Ar ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

R^1 bedeutet bevorzugt H, D, F, CN oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen.

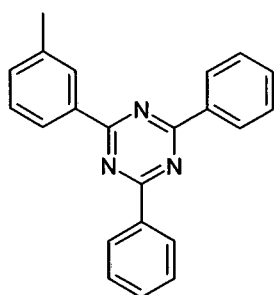
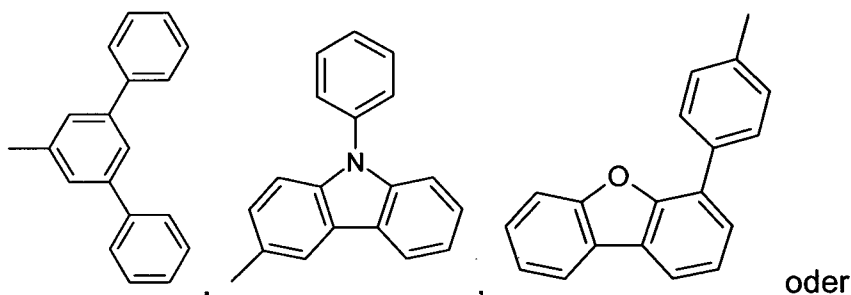
R^1 bedeutet besonders bevorzugt H, F, CN, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

Die Formel (43) beschreibt demzufolge Verbindungen der Formel (42), in denen die Substituenten X_1 bis X_4 für CR stehen,



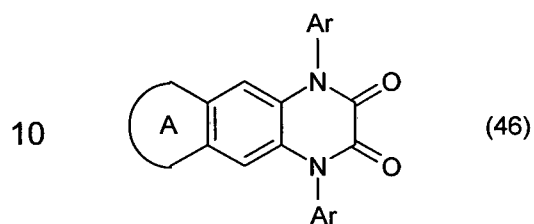
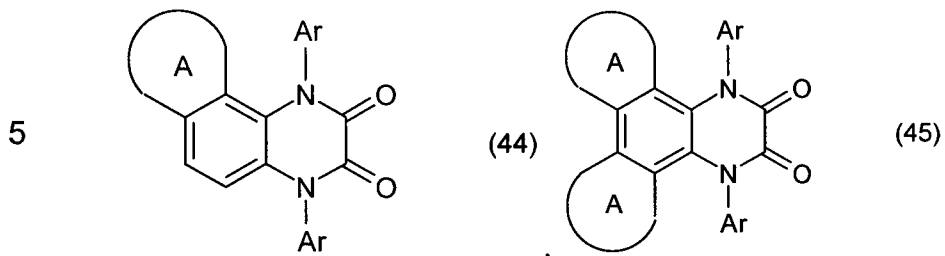
wobei Ar, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben und R H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen ist, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann bedeuten.

In dieser Ausführungsform der elektronischen Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (43) ist R besonders bevorzugt jeweils unabhängig voneinander H, Phenyl,



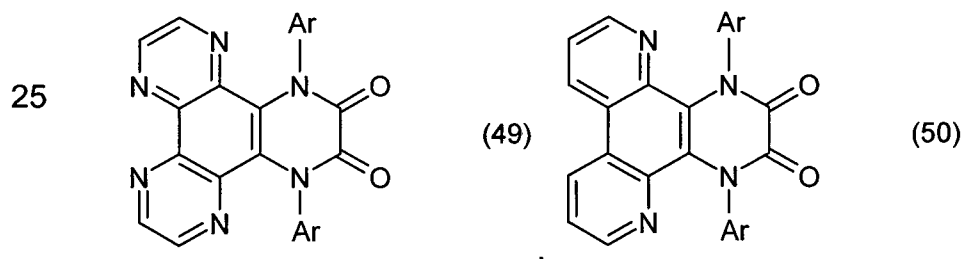
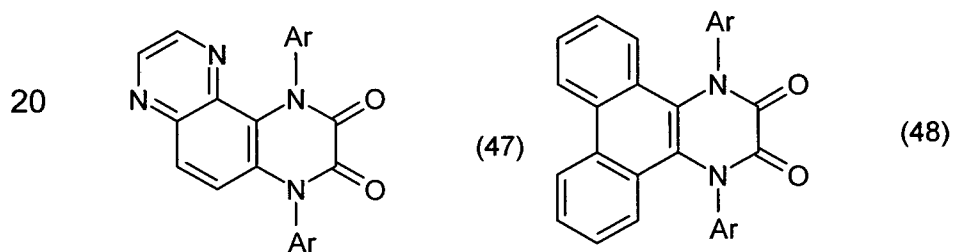
Die Formeln (44), (45) und (46) beschreiben demzufolge Verbindungen der Formel (42), wobei X_1 , X_2 , X_3 und X_4 jeweils unabhängig voneinander CR bedeuten und zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder

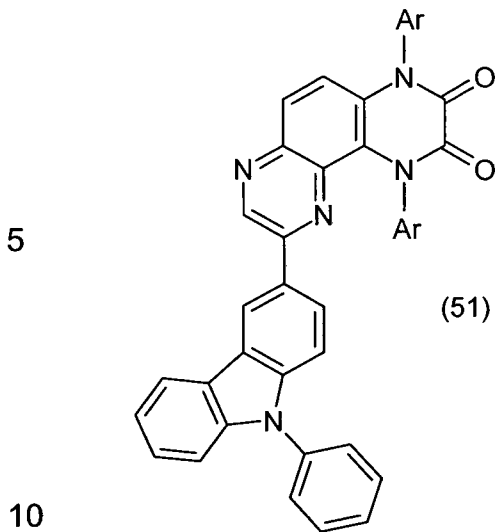
heteroaromatisches Ringsystem bilden, welches durch das Symbol „A“ gekennzeichnet ist und die restlichen Substituenten R¹ H bedeuten,



wobei Ar, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln (44) bis (46) entsprechen den Verbindungen der Formeln (47) bis (51)





wobei Ar, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

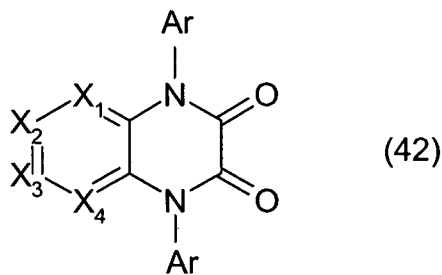
15 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung sind Verbindungen der Formel (42) enthalten, wobei X₁, X₂, X₃ und X₄ jeweils unabhängig voneinander CR bedeuten, wobei der Substituent R in X₁ und/oder der Substituent R in X₄ zusammen mit dem jeweils benachbarten N-Ar ein monocyclisches oder

20 polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, und Ar, R, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung

25 haben.

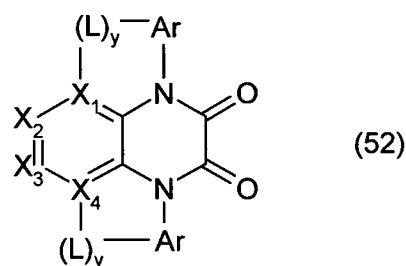
Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls die Verbindungen der Formel (42),

30



wobei X_1 , X_2 , X_3 und X_4 jeweils unabhängig voneinander CR bedeuten,
wobei der Substituent R in X_1 und/oder der Substituent R in X_4 zusammen
mit dem jeweils benachbarten N-Ar ein monocyclisches oder
polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches
Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert
sein kann,
und Ar, R, R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte
Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung
haben.

Die Formel (52) beschreibt demzufolge Verbindungen der Formel (42),
wobei X_1 , X_2 , X_3 und X_4 jeweils unabhängig voneinander CR bedeuten und
der Substituent R von X_1 und/oder der Substituent R von X_4 zusammen mit
dem jeweils benachbarten N-Ar ein monocyclisches oder polycyclisches,
aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden,
das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann,

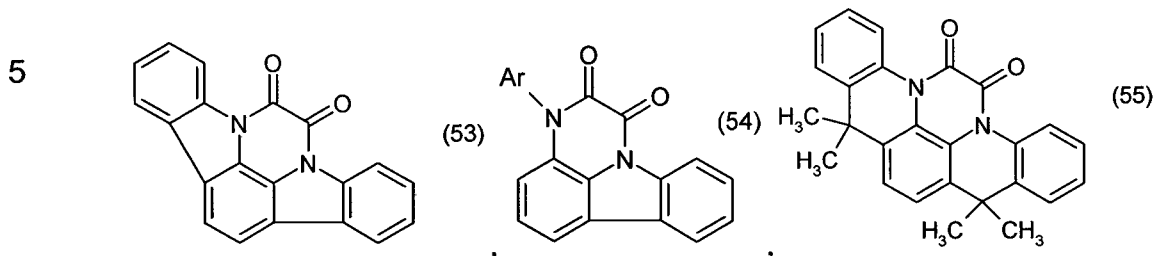


wobei

y jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeutet,

L jeweils unabhängig voneinander $-C(R^1)_2-$ bedeutet und Ar, R, R^1 und R^2
jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung oder eine
nachfolgend angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (52) werden durch die Formeln (53) bis (55) beschrieben,

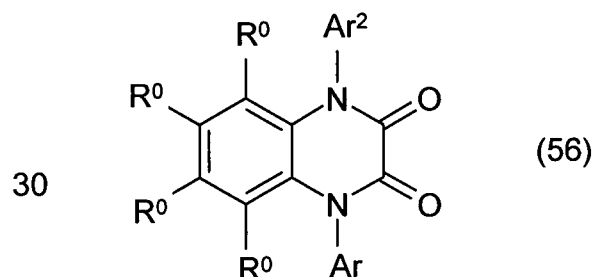


10 die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können und Ar, R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine zuvor genannte Bedeutung haben.

15 In den Verbindungen der Formeln (42) bis (55) steht Ar jeweils unabhängig voneinander bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Ar in dieser Ausführungsform der Erfindung durch einen bevorzugten Rest R^1 substituiert, wie zuvor beschrieben. Besonders bevorzugt ist in dieser Ausführungsform Ar unsubstituiert.

20 In den Verbindungen der Formeln (42) bis (55) steht Ar jeweils unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder einen der Reste der Formeln (Ar-1) bis (Ar-145).

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die neuen Verbindungen der Formel (56)



wobei

Ar ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-60 aromatischen Ringatomen bedeutet, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein kann,

- 5 Ar^2 ein aromatisches Ringsystem mit 13 bis 40 C-Atomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 4 bis 40 C-Atomen bedeutet, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein kann, R^0 jeweils unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-
10 Atomen, einer geradkettigen oder verzweigten Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-
15 Atomen ersetzt sein können, ausgewählt wird und wobei R^1 und R jeweils unabhängig voneinander eine wie bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben.

- 20 Die Verbindungen der Formel (56) sind spezielle Verbindungen der Formel (42), wie zuvor beschrieben.

In bevorzugten Verbindungen der Formel (56) ist R^0 H oder Phenyl.

- In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (56) ist R^0 H oder Phenyl und Ar entspricht jeweils unabhängig voneinander Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder einem der Reste der Formeln
25 (Ar-1) bis (Ar-133).

In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (56) ist R^0 H oder Phenyl und Ar^2 entspricht jeweils unabhängig voneinander einem der Reste der Formeln (Ar-1) bis (Ar-133).

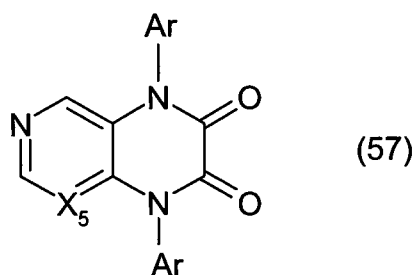
- In ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (56) ist R^0 H
30 oder Phenyl, Ar^2 entspricht jeweils unabhängig voneinander einem der Reste der Formeln (Ar-1) bis (Ar-145) und Ar entspricht jeweils unabhängig

voneinander Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder einem der Reste der Formeln (Ar-1) bis (Ar-145).

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung sind Verbindungen der Formel (42) enthalten, in denen mindestens eine Variable der Gruppe X_1 , X_2 , X_3 oder X_4 N bedeutet und die restlichen Variablen CR oder N bedeuten und R und Ar jeweils unabhängig voneinander eine der in Formel (1) genannten Bedeutungen haben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demzufolge die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, wobei in Formel (42) mindestens eine Variable der Gruppe X_1 , X_2 , X_3 oder X_4 N bedeutet und die restlichen Variablen CR bedeuten und R und Ar jeweils unabhängig voneinander eine der in Formel (1) genannten Bedeutungen haben.

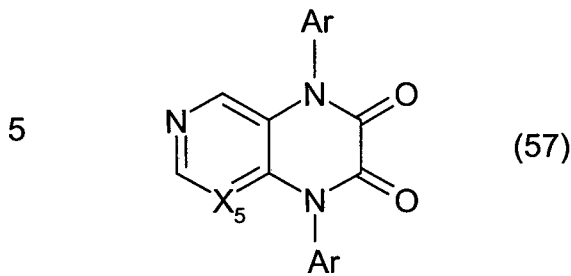
Bevorzugte Verbindungen der Formel (42), in denen mindestens eine Variable der Gruppe X_1 , X_2 , X_3 oder X_4 N bedeutet und die restlichen Variablen CR oder N bedeuten und R und Ar jeweils unabhängig voneinander eine der in Formel (1) genannten Bedeutungen haben, entsprechen der Formel (57),



wobei

X_5 CR oder N entspricht und Ar eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung hat.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls die Verbindungen der Formel (57),



wobei

10 X_5 CR oder N entspricht und Ar und R eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben.

Die Verbindungen der Formel (57) sind spezielle Verbindungen der Formel (42), wie zuvor beschrieben.

15 In bevorzugten Verbindungen der Formel (57) entspricht Ar jeweils unabhängig voneinander Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder einem der Reste der Formeln (Ar-1) bis (Ar-133), die gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit R^1 substituiert sein können, und R und R^1 haben eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung oder eine bevorzugt angegebene Bedeutung.

20 In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (57) entspricht Ar jeweils unabhängig voneinander Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder einem der Reste der Formeln (Ar-1) bis (Ar-133), die gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit R^1 substituiert sein können, und R entspricht H.

25

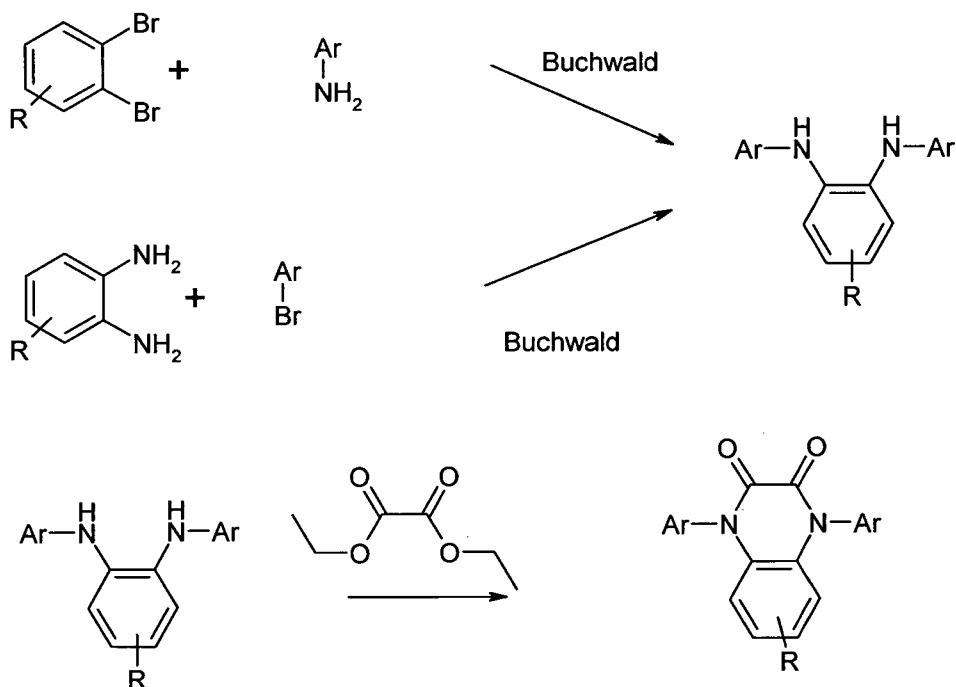
Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel (42) bzw. die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (42), wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben, können nach dem Fachmann prinzipiell bekannten Syntheseschritten dargestellt werden, wie

30 nachfolgend beschrieben. Geeignete Startmaterialien, wie in den folgenden

Schemata angegeben, sind zum Teil kommerziell erhältlich oder können nach bekannten Syntheseverfahren hergestellt werden.

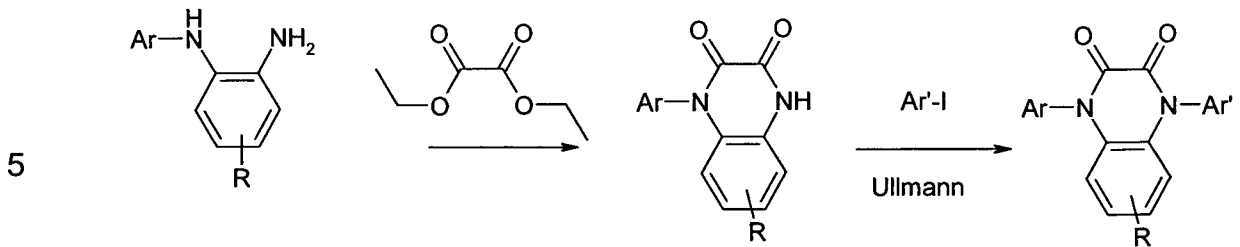
1,4-Dihydro-1,4-diaryl-2,3-chinoxalindion-Derivate der Formel (42) werden beispielsweise synthetisiert, indem ein ortho-Dibrom-substituierter Aromat mit einem primären Amin oder ein ortho-Diamino-substituierter Aromat mit einem Arylbromid in einer Hartwig-Buchwald-Kupplung umgesetzt wird und anschließend mit Ethyloxalat eine Umsetzung durchgeführt wird, wie in Schema 7 beschrieben, wobei R und Ar eine Bedeutung hat, wie zuvor beschrieben oder als bevorzugt beschrieben:

Schema 7



Alternativ kann die Synthese nach Schema 8 stattfinden, wobei R und Ar eine zuvor genannte Bedeutung oder bevorzugte Bedeutung haben. Die Kennzeichnung Ar' bedeutet, dass Ar jeweils unabhängig voneinander eine Bedeutung haben, wie zuvor angegeben.

Schema 8



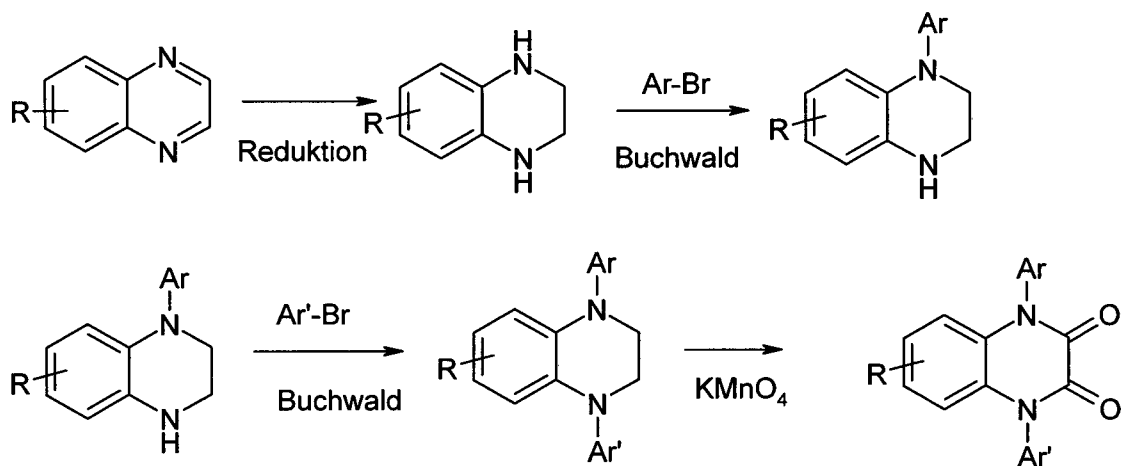
Die Reaktionsbedingungen für eine Ullmann-Reaktion sind dem Fachmann bekannt und sind ebenfalls im Ausführungsteil beschrieben.

10

Alternativ kann die Synthese nach Schema 9 stattfinden, wobei R und Ar eine zuvor genannte Bedeutung oder bevorzugte Bedeutung haben. Die Kennzeichnung Ar' bedeutet, dass Ar jeweils unabhängig voneinander eine Bedeutung haben, wie zuvor angegeben.

Schema 9

15



20

25

In Schema 9 wird beschrieben, dass gegebenenfalls durch R substituiertes Chinoxalin reduziert wird und das entstehende Amin entsprechend mit einer Buchwald-Reaktion aryliert wird und nachfolgend mit einem Oxidationsmittel, beispielsweise Kaliumpermanganat, oxidiert wird. Die Reaktionsbedingungen für eine Buchwald-Reaktion sind dem Fachmann bekannt. Als Reduktionsmittel kann Natriumtetrahydridoborat verwendet werden.

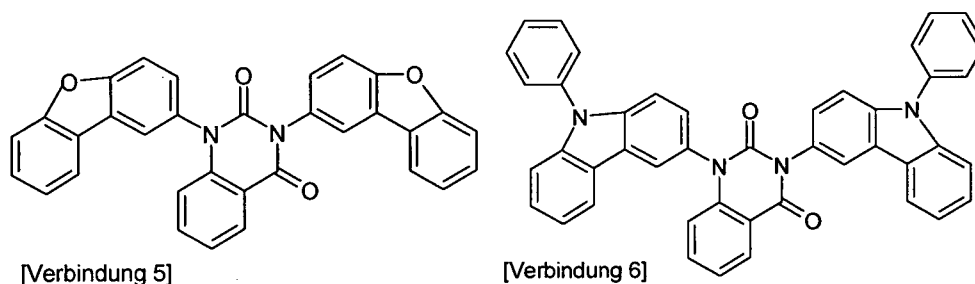
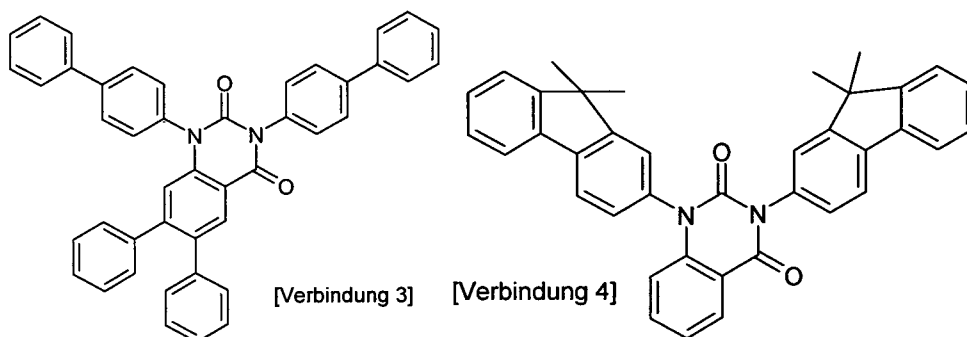
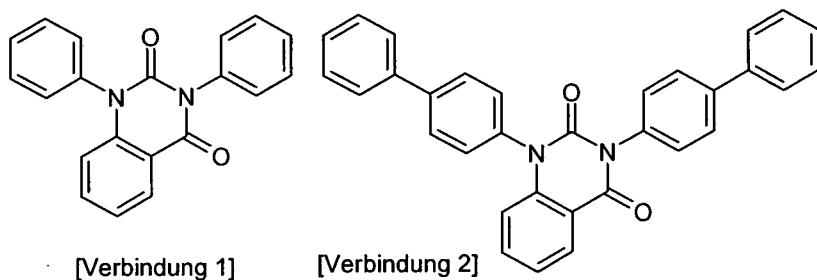
30

Im Folgenden werden bevorzugte Verbindungen der Formel (1) aufgelistet, die in der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung enthalten sind.

Die Einzelverbindungen können ebenfalls einer bevorzugt angegebenen

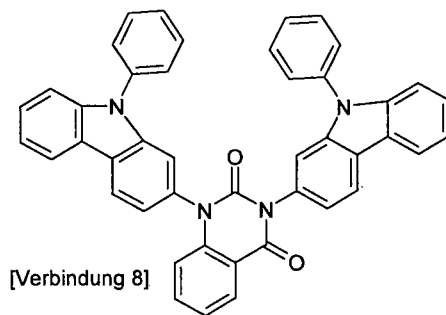
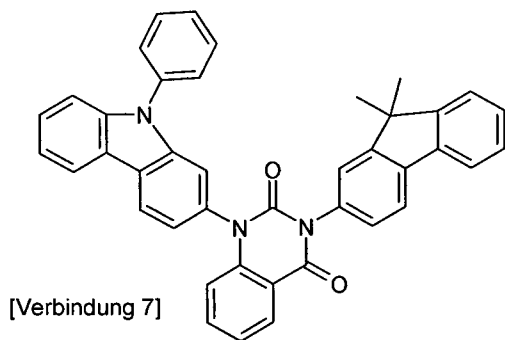
- 5 Verbindung der Formeln (2), (2a), (3), (3a) bis (3j), (4), (4a), (5) und (5a), (6) bis (11), (6*) bis (11*), (12) bis (33), (34) bis (41) und (42) bis (57) zugeordnet werden. Die Einzelverbindungen sind ganz besonders bevorzugt in der elektronischen Vorrichtung zu verwenden.

- 10 Bevorzugte Verbindungen der Formel (1), wie zuvor beschrieben, oder als bevorzugt beschrieben sind:

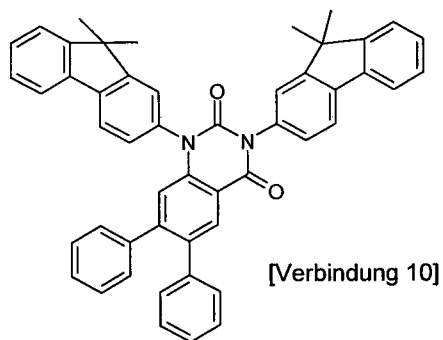
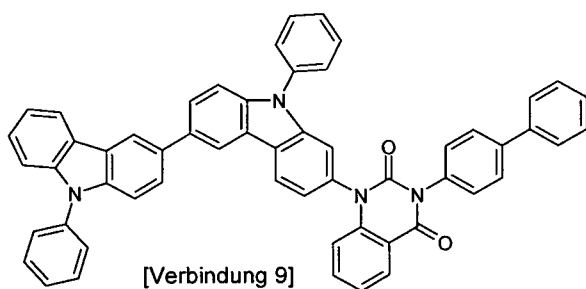


30

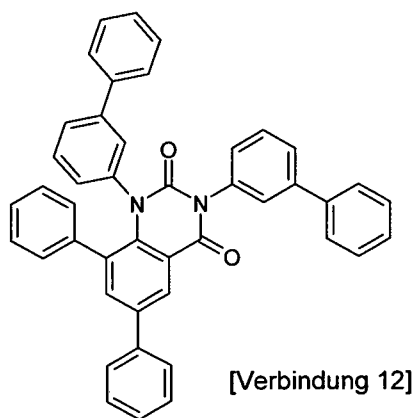
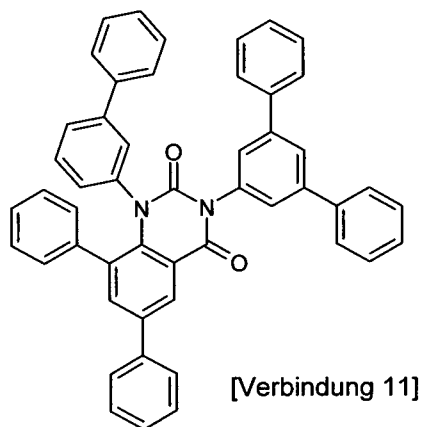
5



10

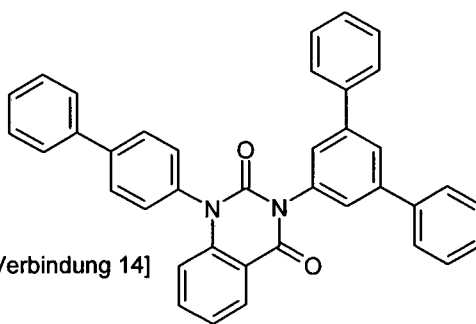
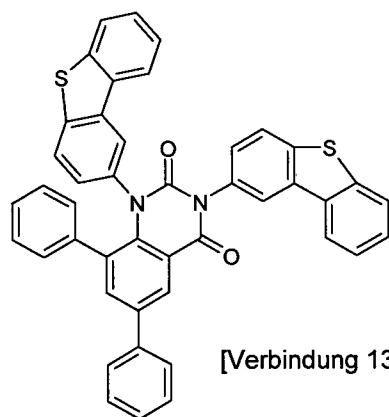


15



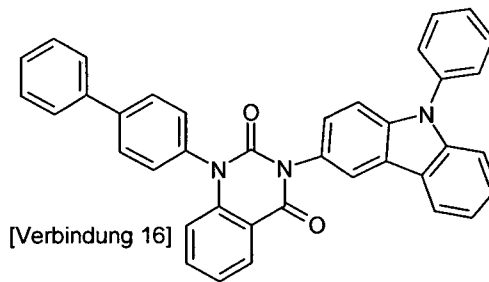
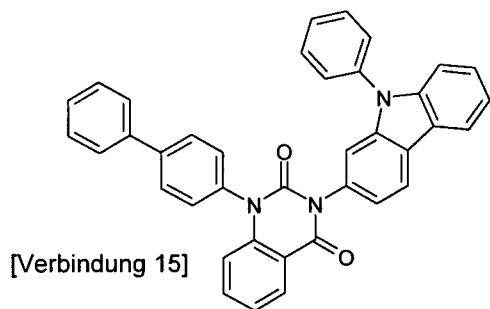
20

25

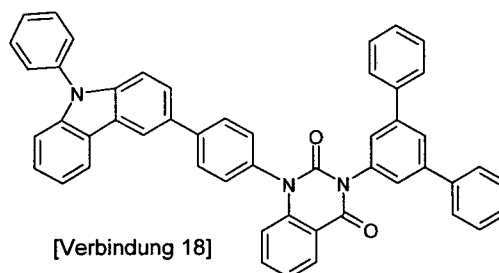
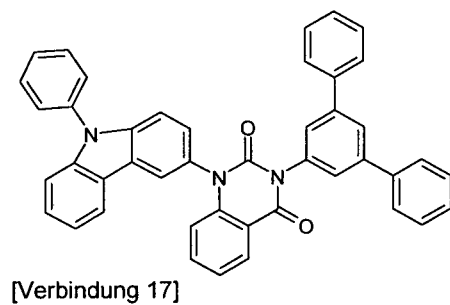


30

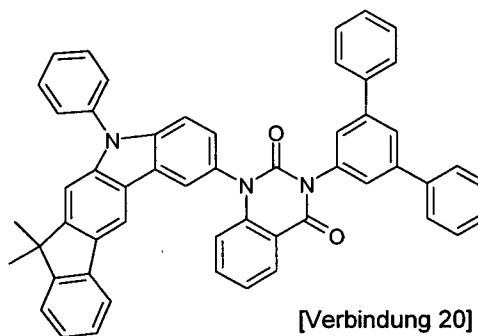
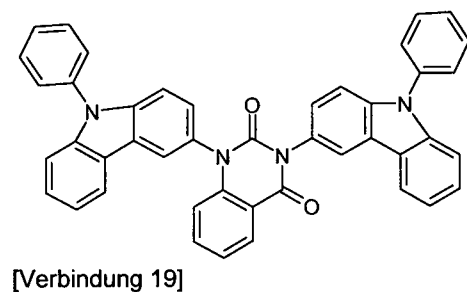
5



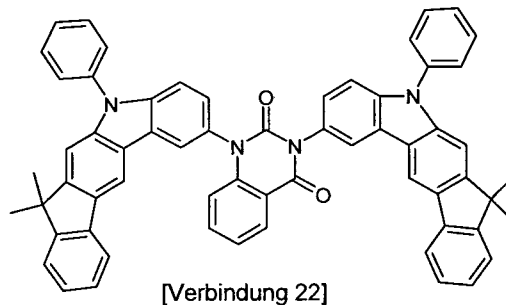
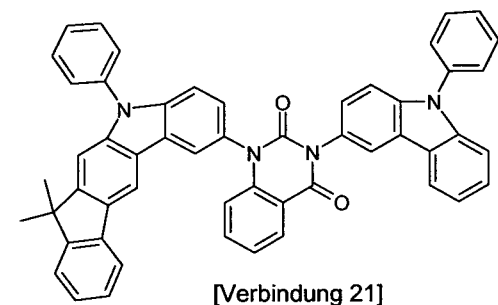
10



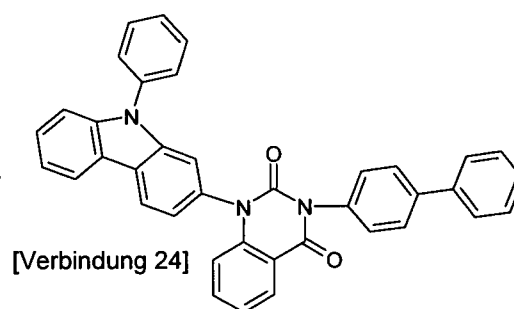
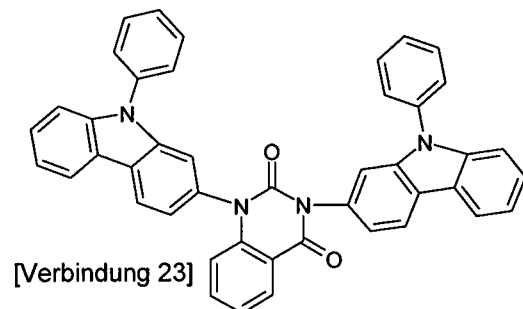
15



20



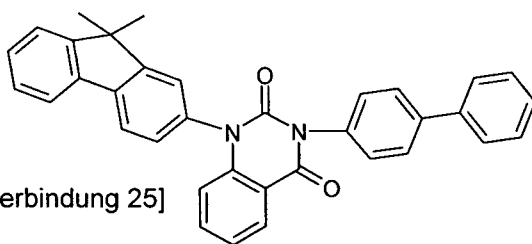
25



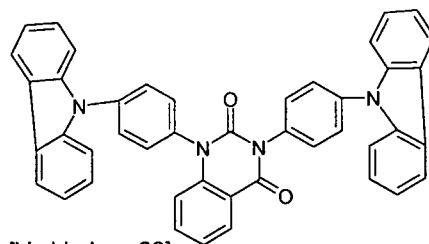
30

5

[Verbindung 25]

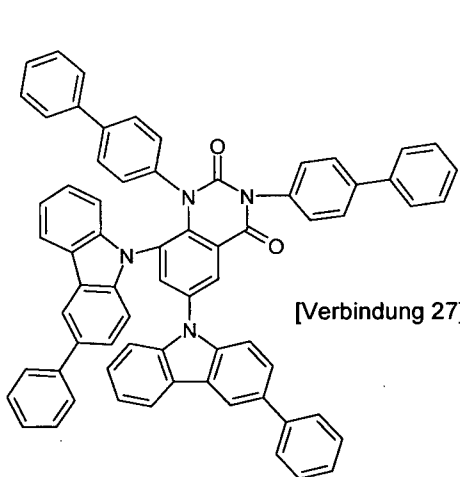


[Verbindung 26]

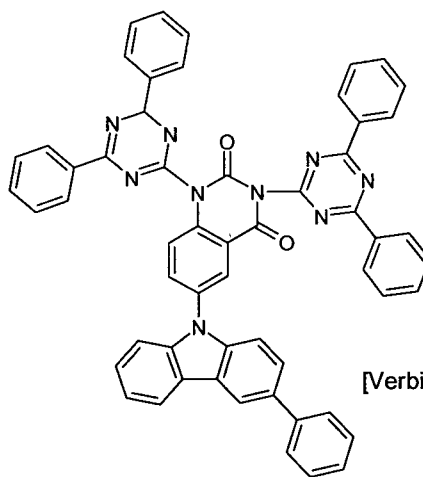


10

[Verbindung 27]



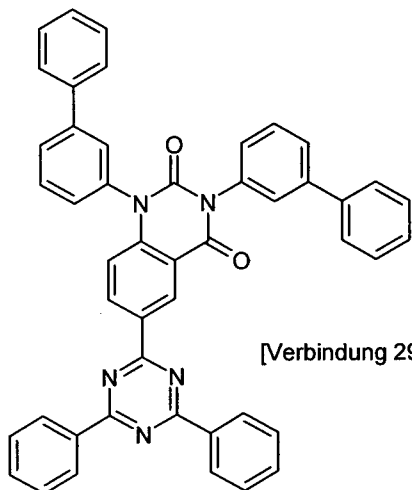
[Verbindung 28]



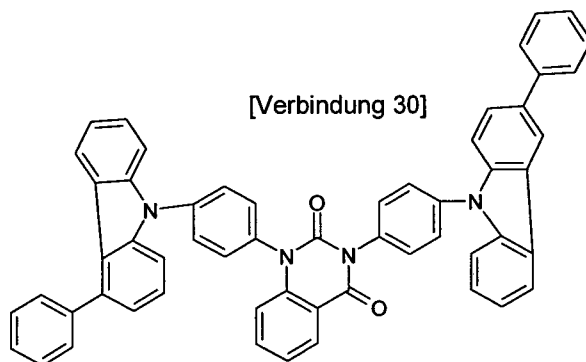
15

20

[Verbindung 29]

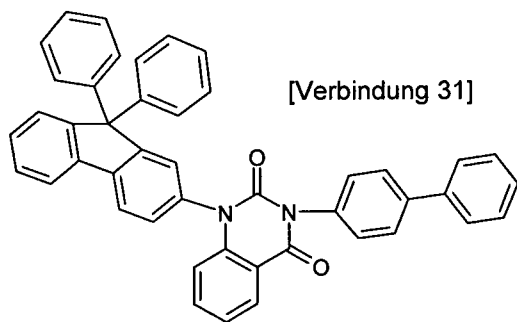


[Verbindung 30]

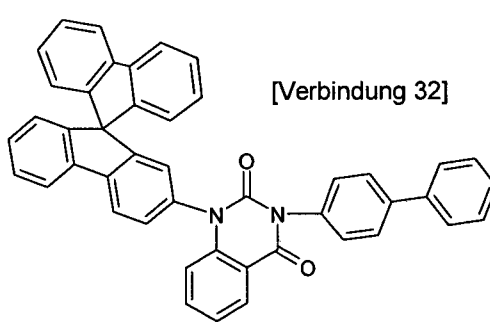


25

[Verbindung 31]

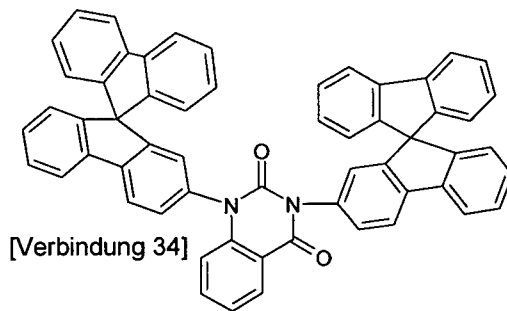
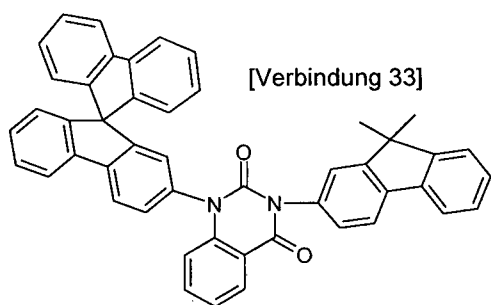


[Verbindung 32]

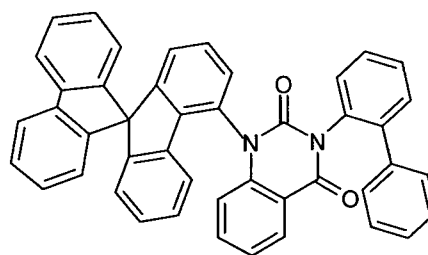
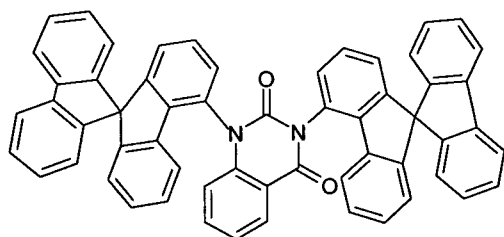


30

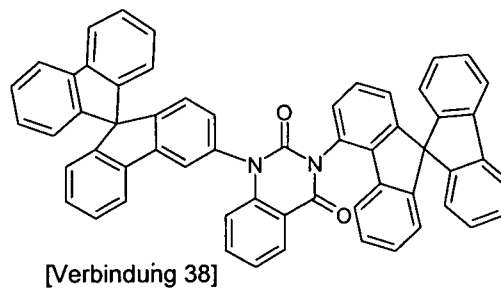
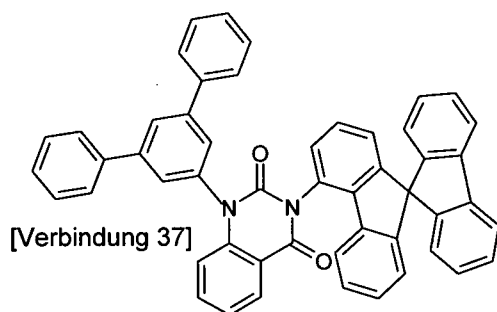
5



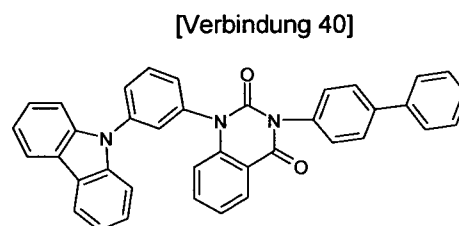
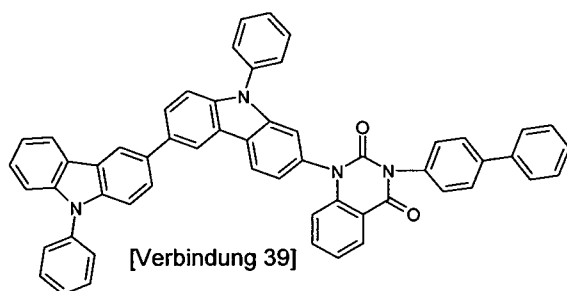
10



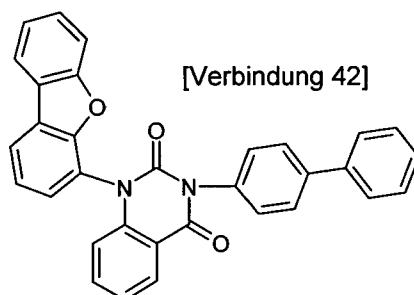
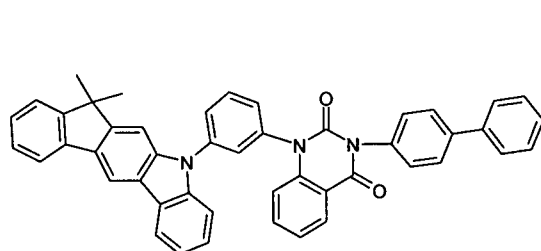
15



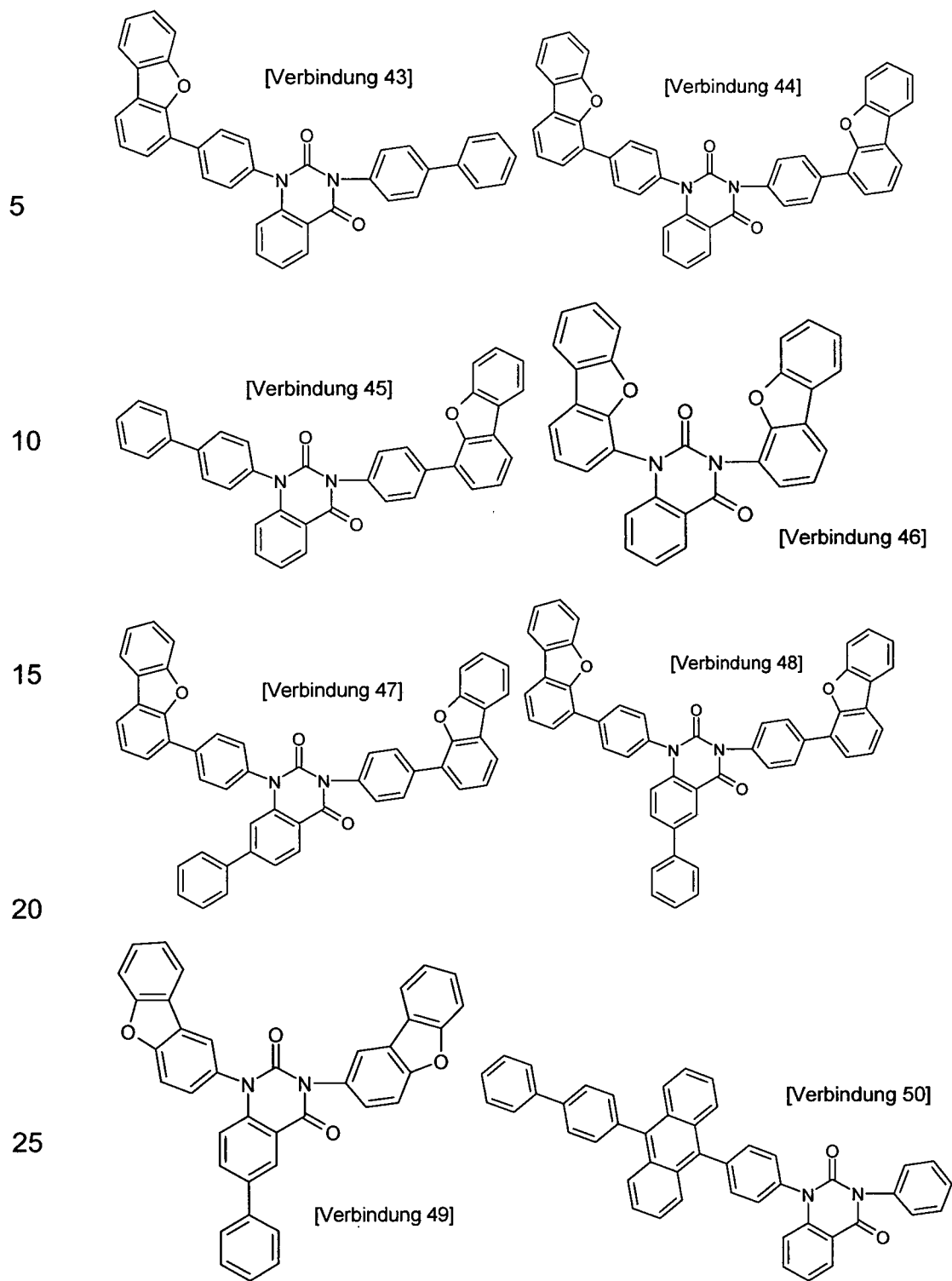
20



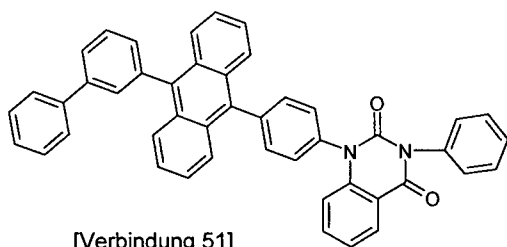
25



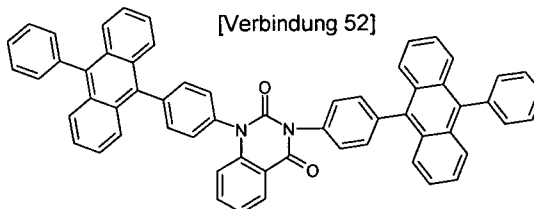
30



5

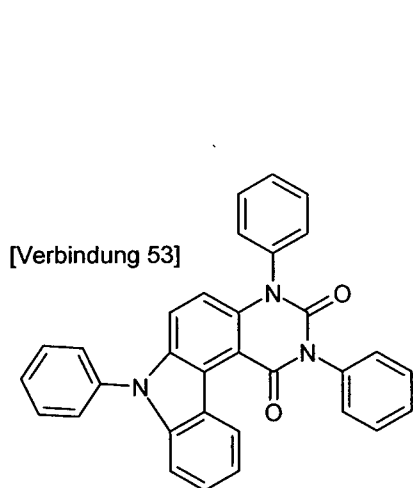


[Verbindung 51]

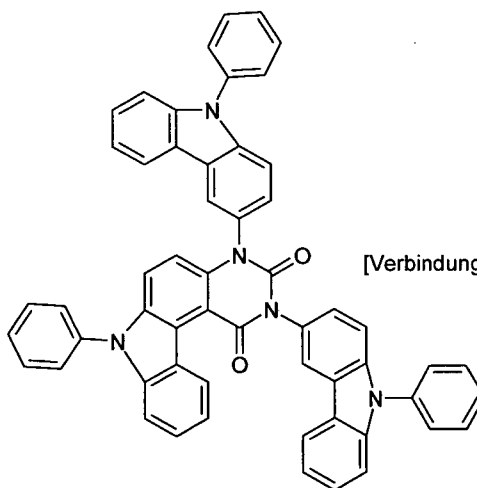


[Verbindung 52]

10

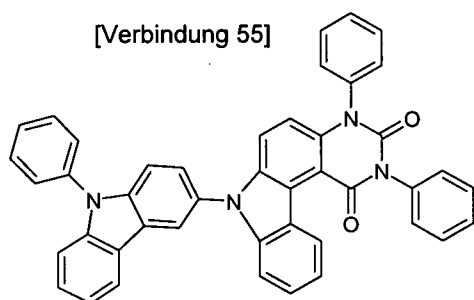


[Verbindung 53]

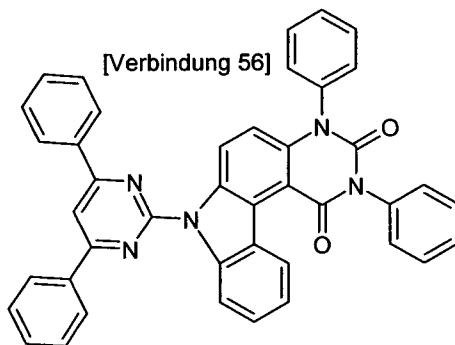


[Verbindung 54]

15

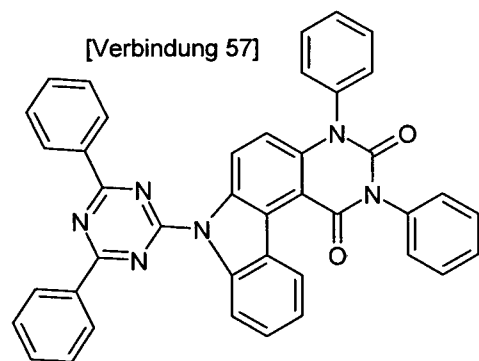


[Verbindung 55]

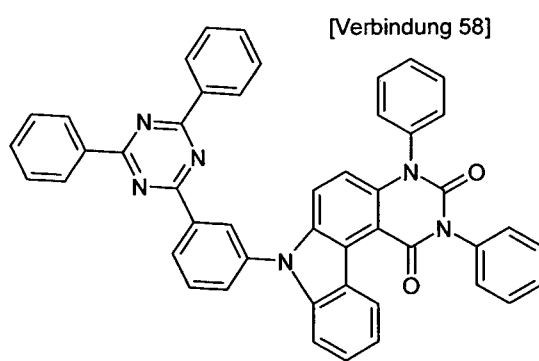


[Verbindung 56]

20



[Verbindung 57]

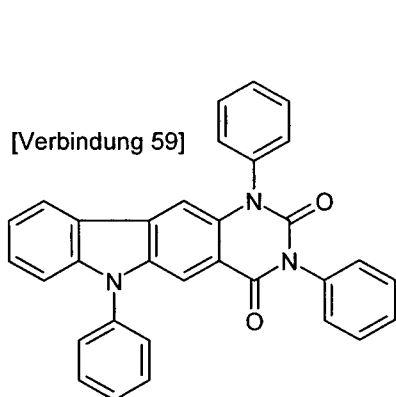


[Verbindung 58]

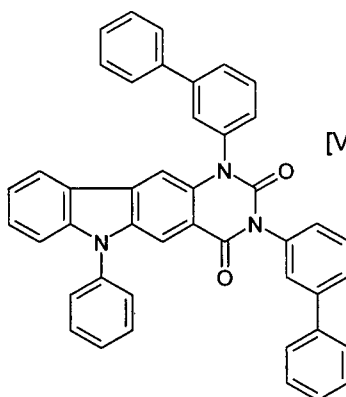
25

30

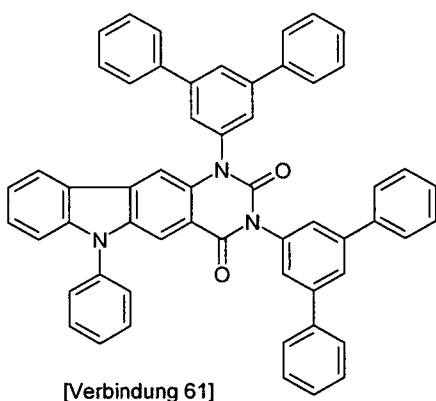
5



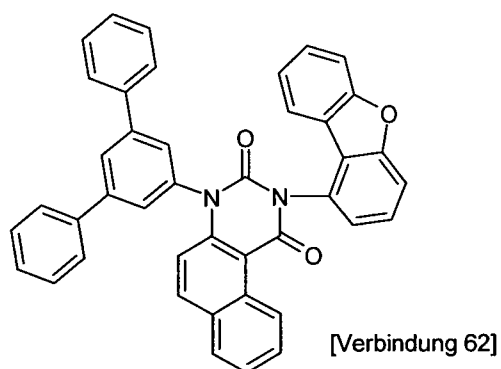
[Verbindung 60]



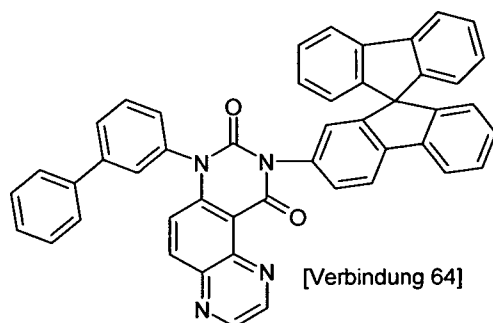
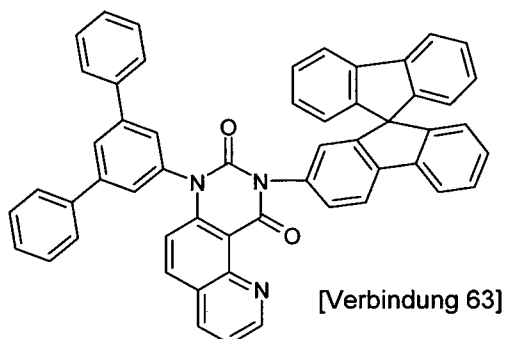
10



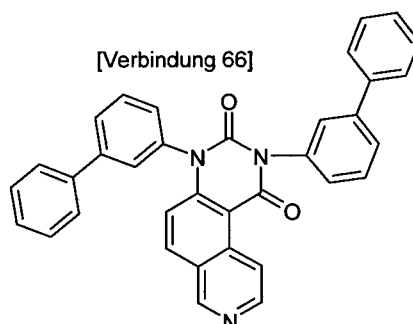
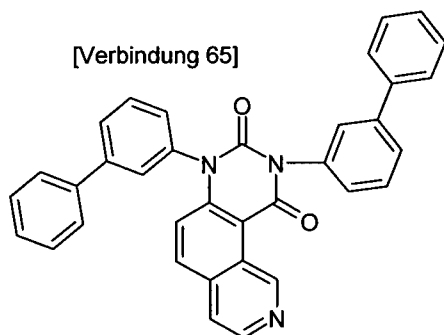
15



20

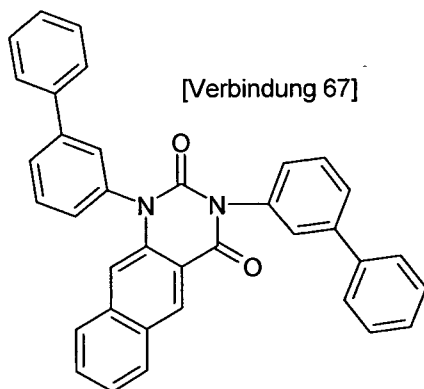


25

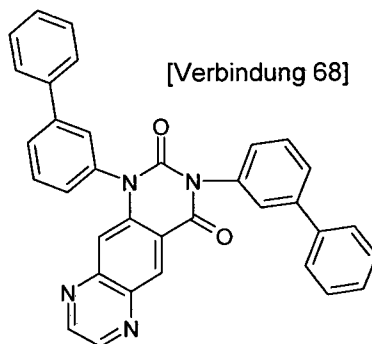


30

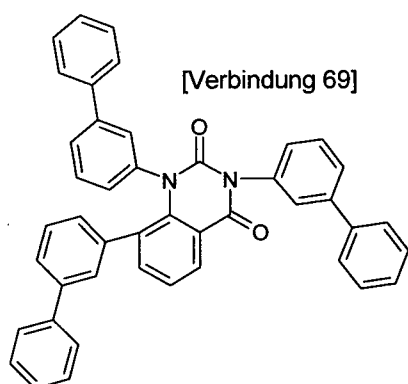
5



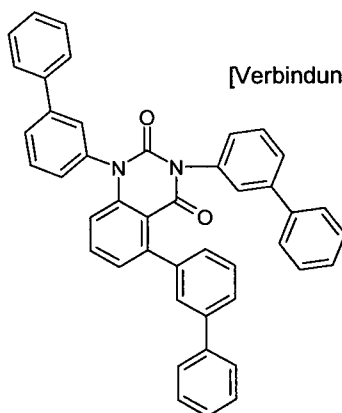
[Verbindung 68]



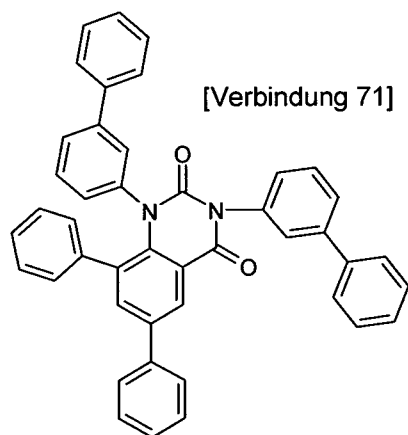
10



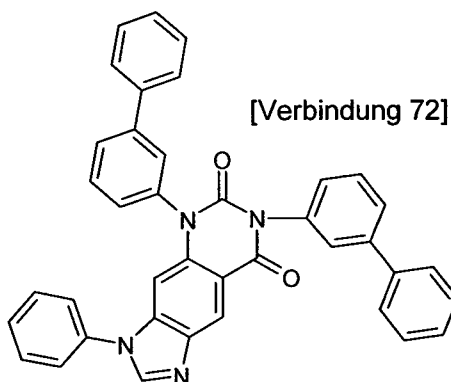
[Verbindung 70]



15



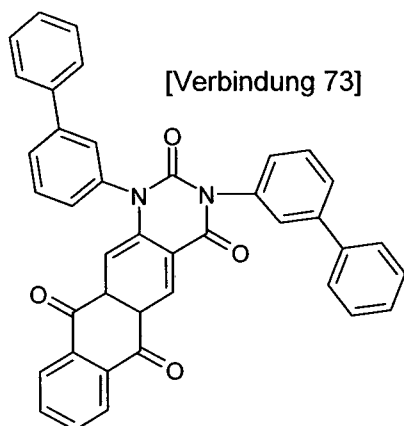
[Verbindung 72]



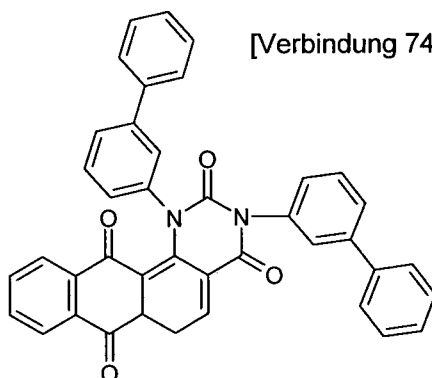
25

30

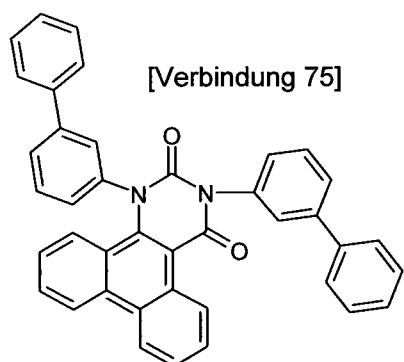
5



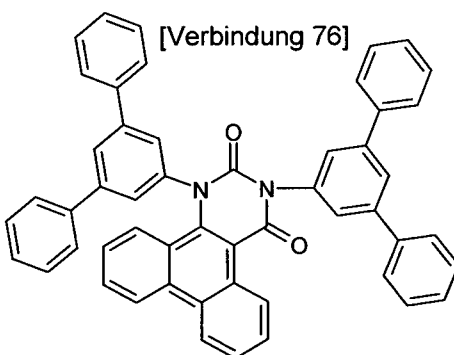
[Verbindung 74]



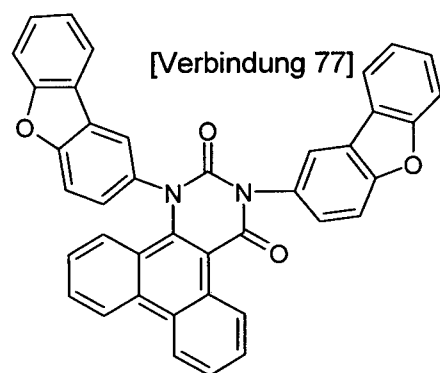
10



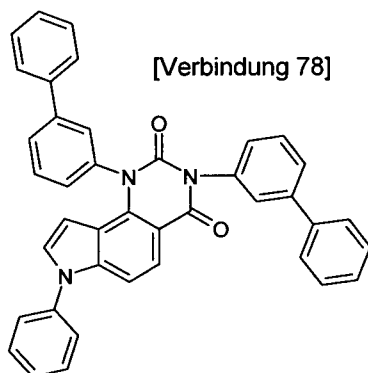
[Verbindung 76]



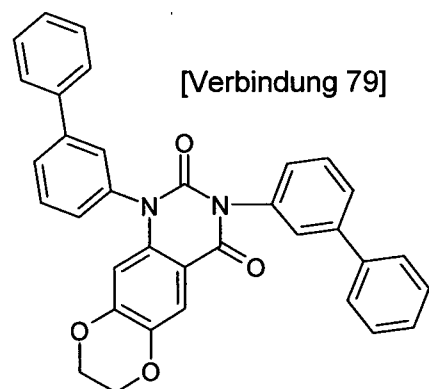
15



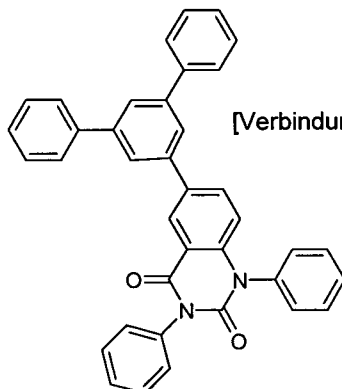
[Verbindung 78]



20



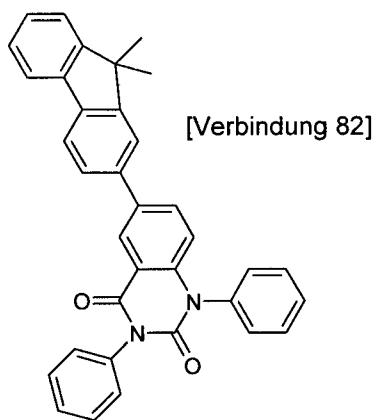
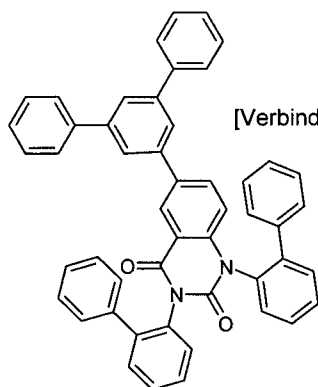
[Verbindung 80]



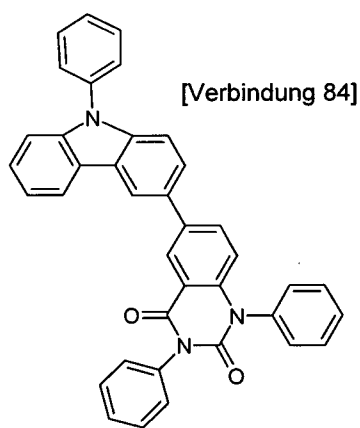
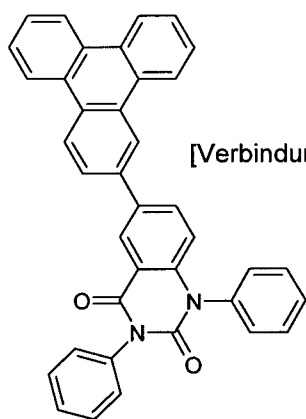
25

30

5

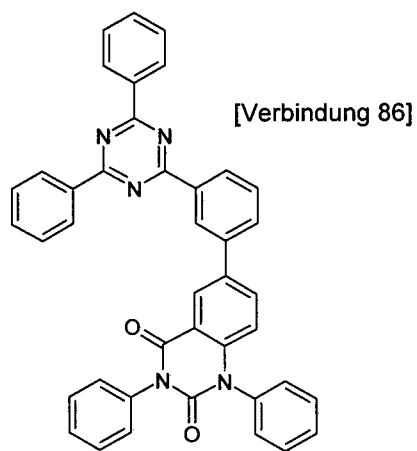


10

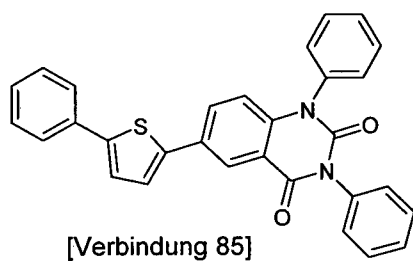


15

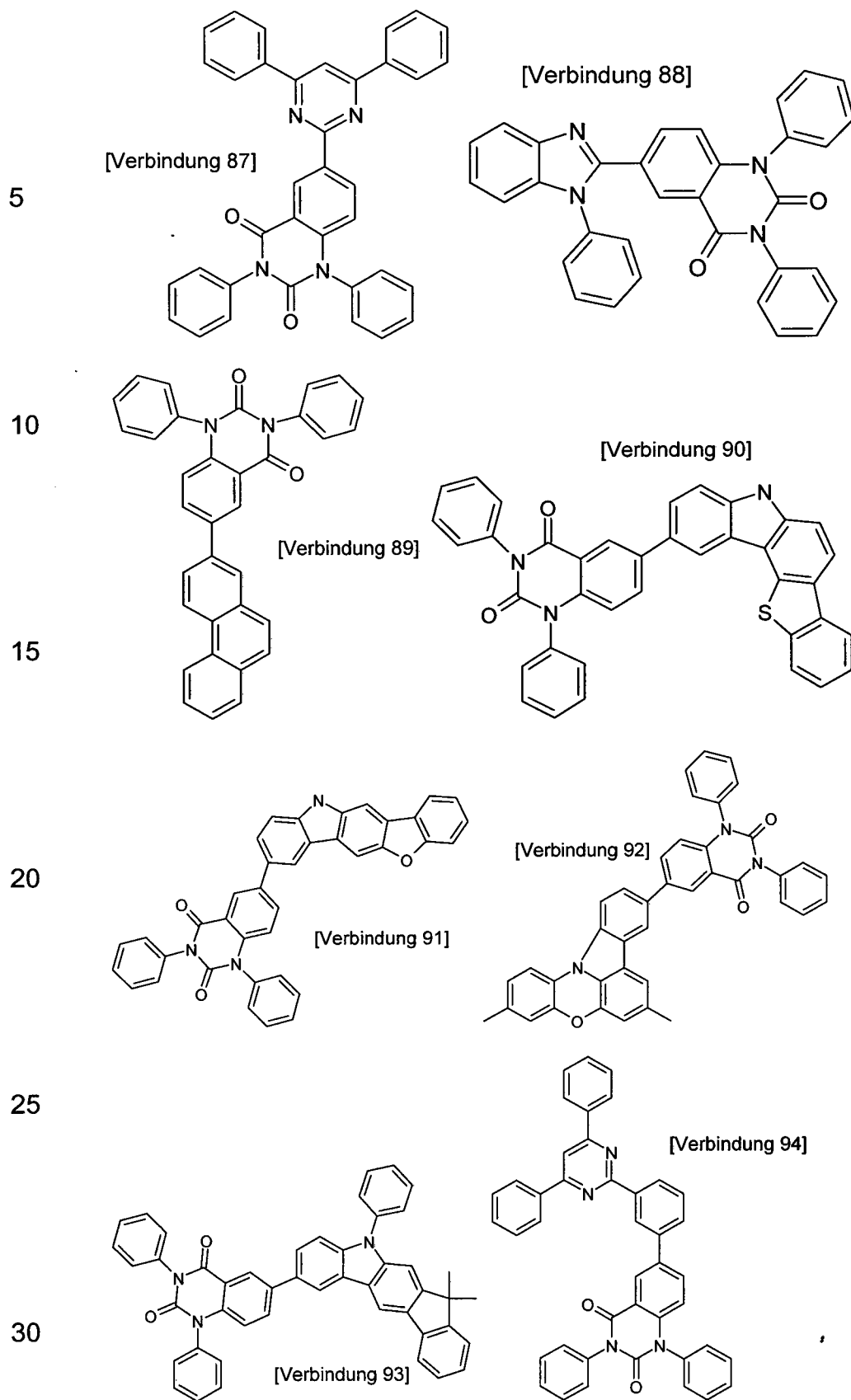
20



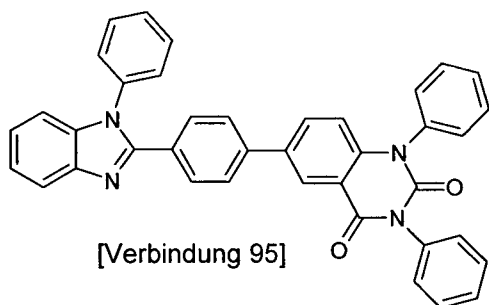
25



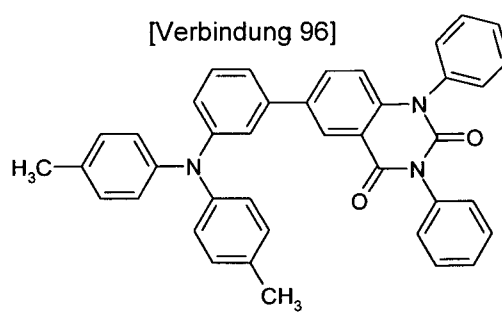
30



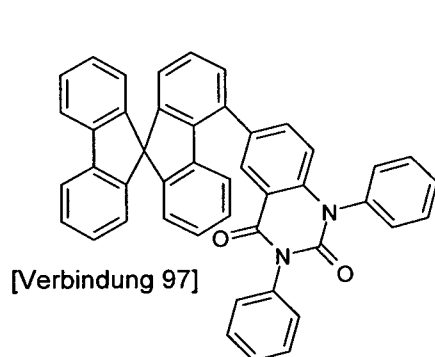
5



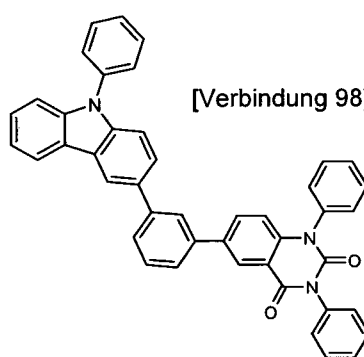
[Verbindung 96]



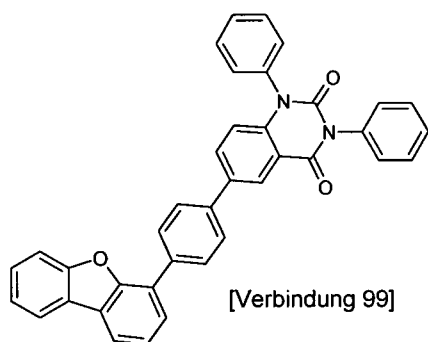
10



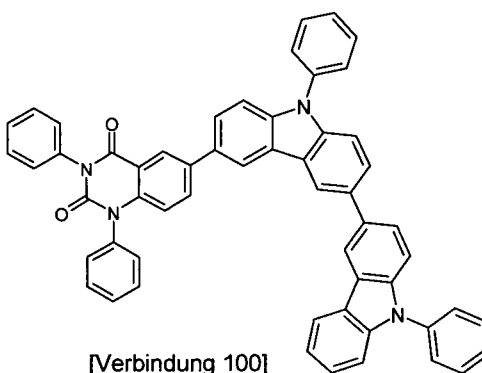
[Verbindung 98]



15

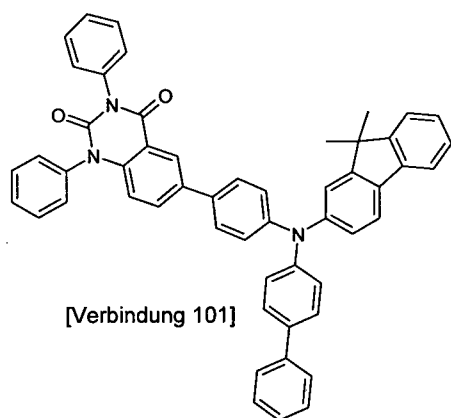


[Verbindung 99]

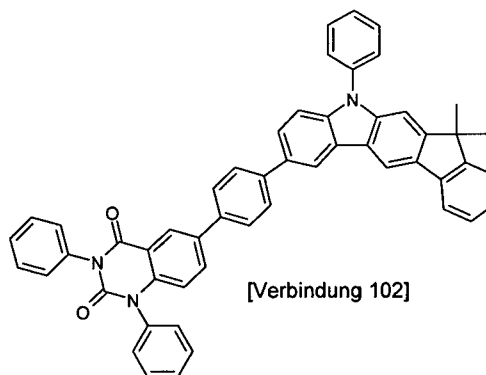


[Verbindung 100]

20



[Verbindung 101]

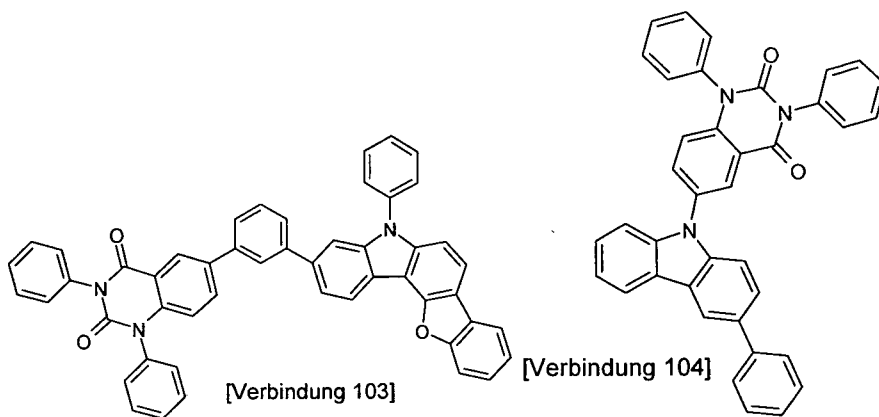


[Verbindung 102]

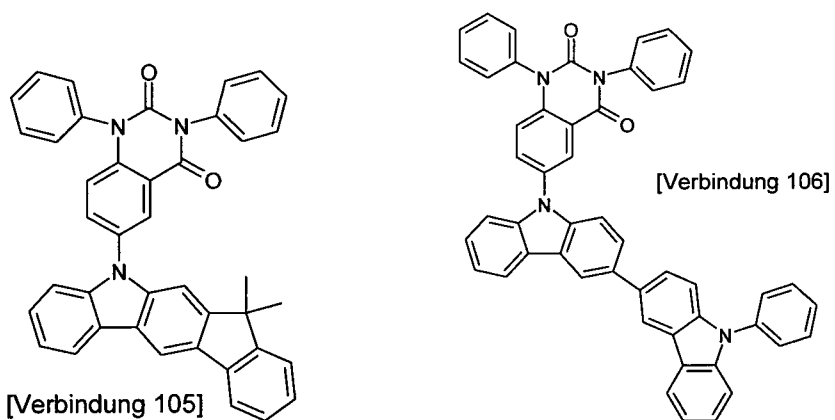
25

30

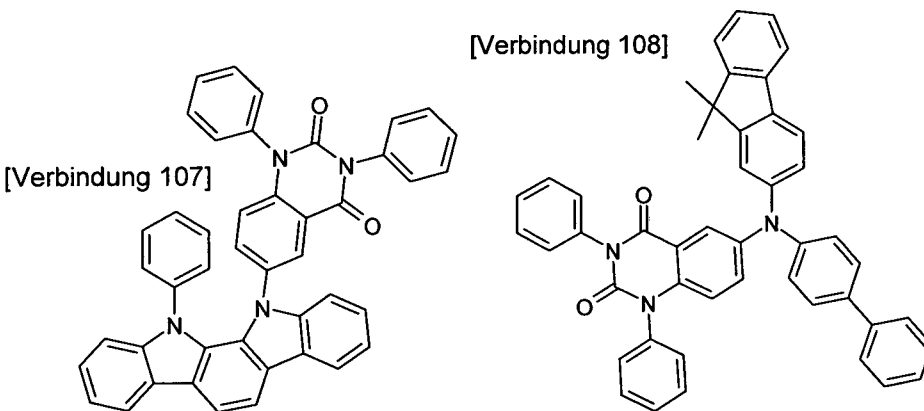
5



10



15

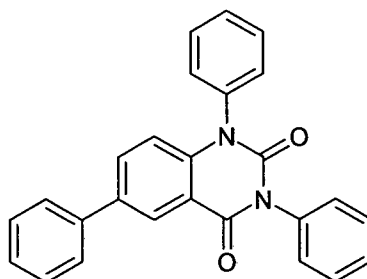
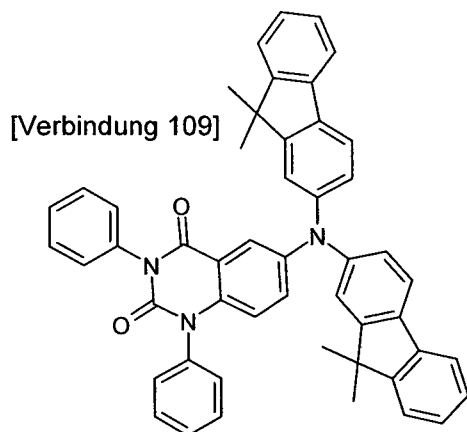


20

25

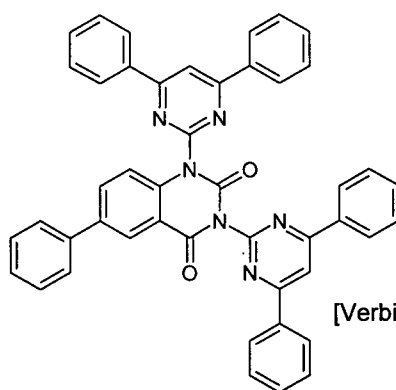
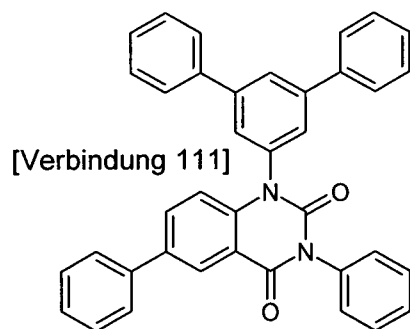
30

5



[Verbindung 110]

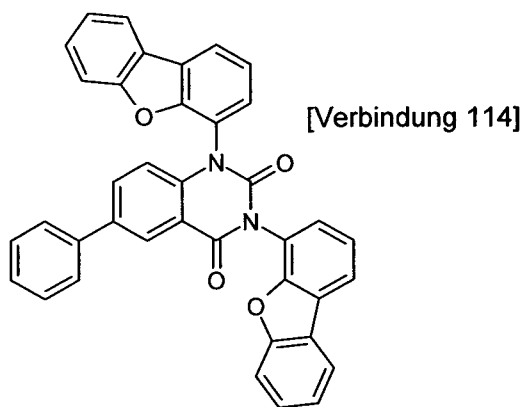
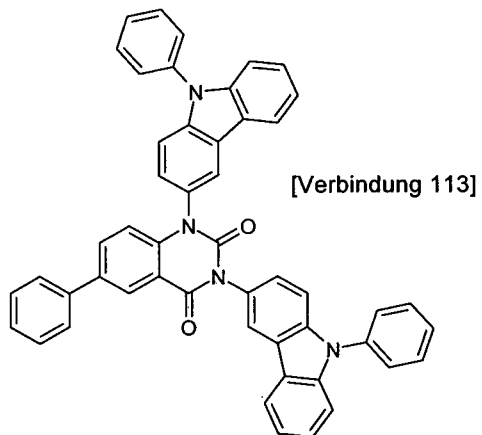
10



[Verbindung 112]

15

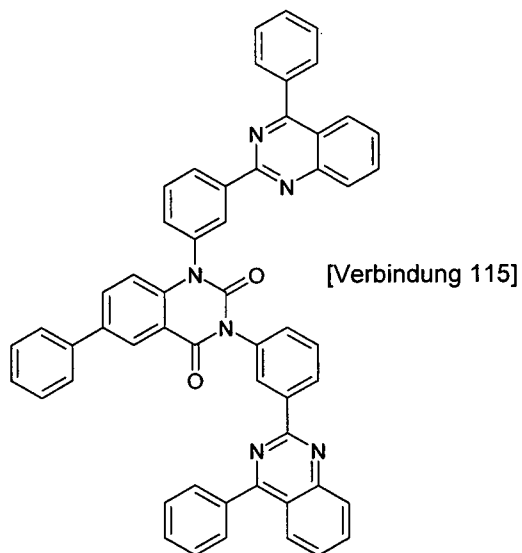
20



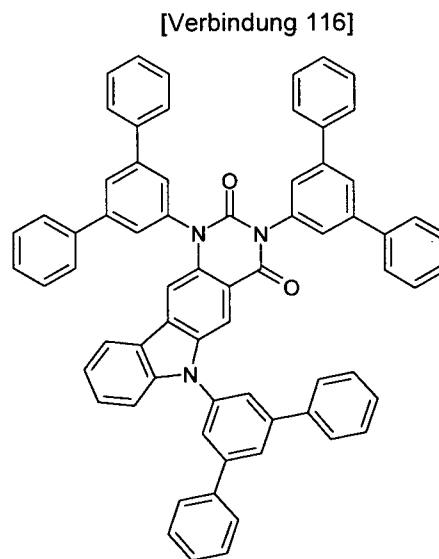
25

30

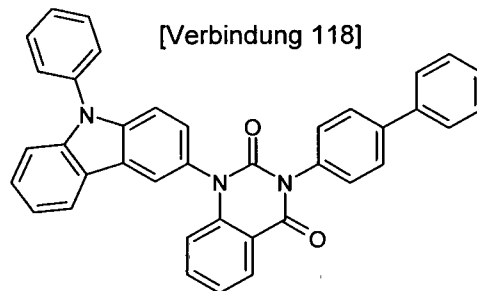
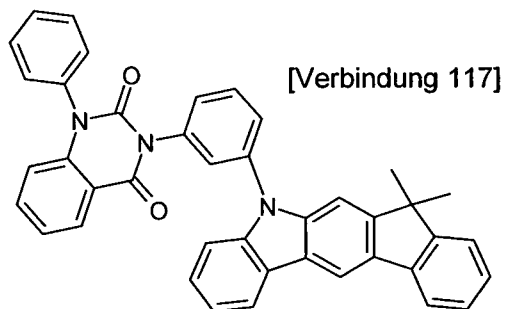
5



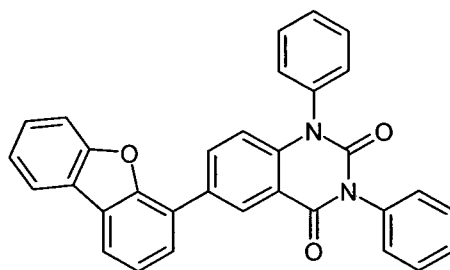
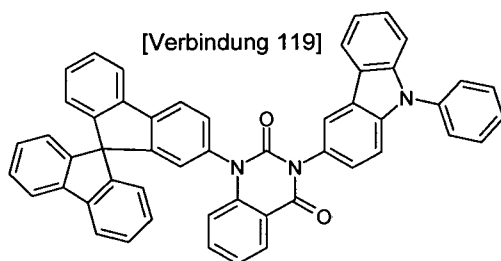
10



15



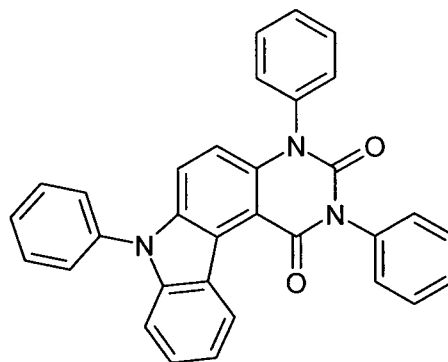
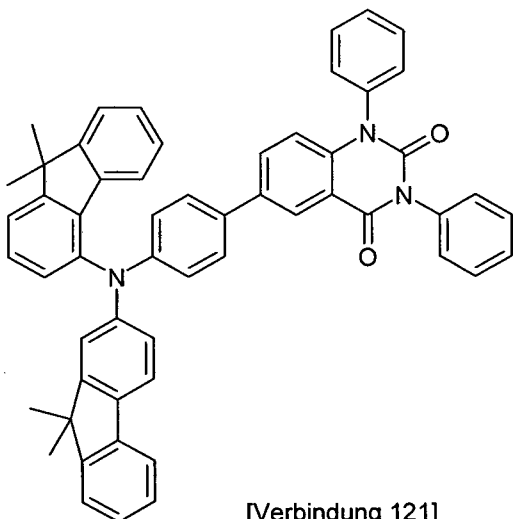
20



25

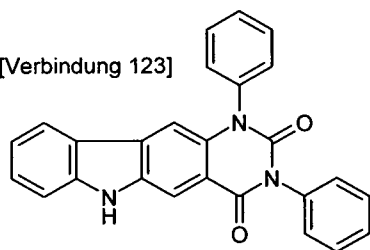
30

5

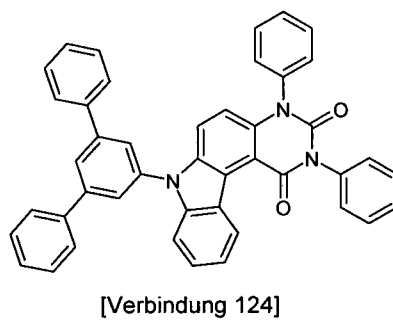


10

[Verbindung 123]



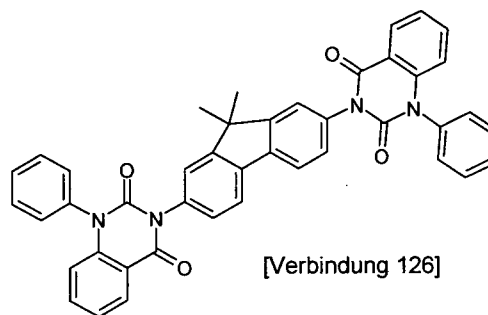
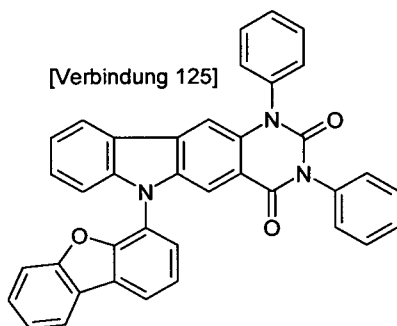
15



[Verbindung 124]

20

[Verbindung 125]

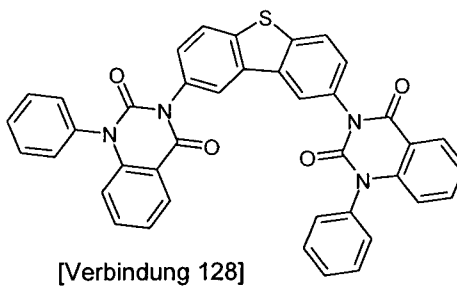
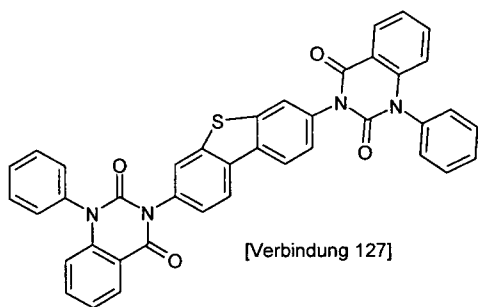


[Verbindung 126]

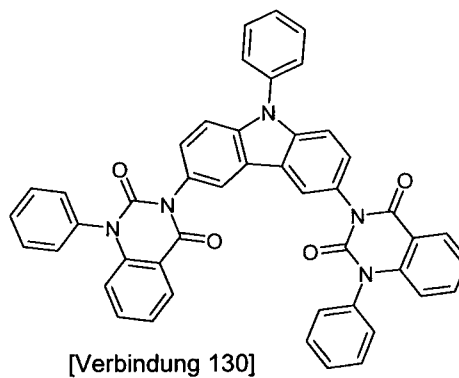
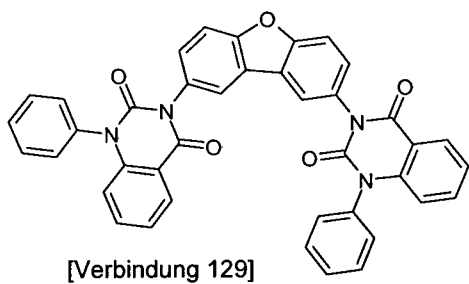
25

30

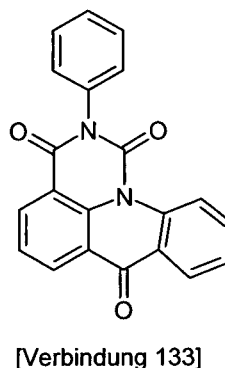
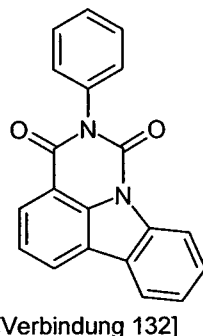
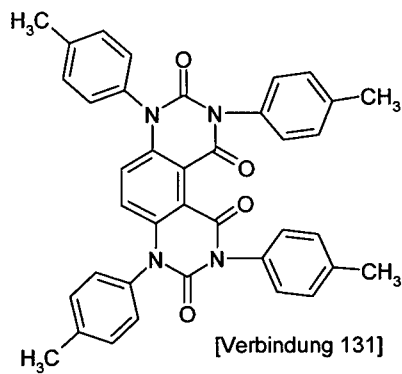
5



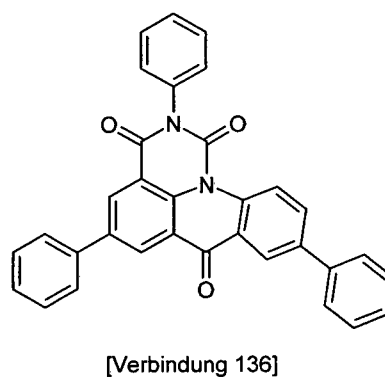
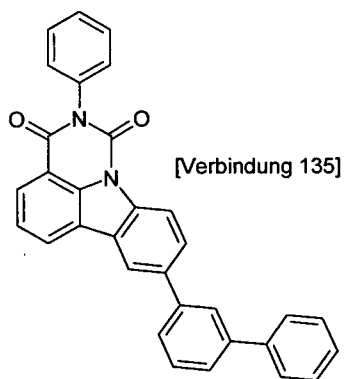
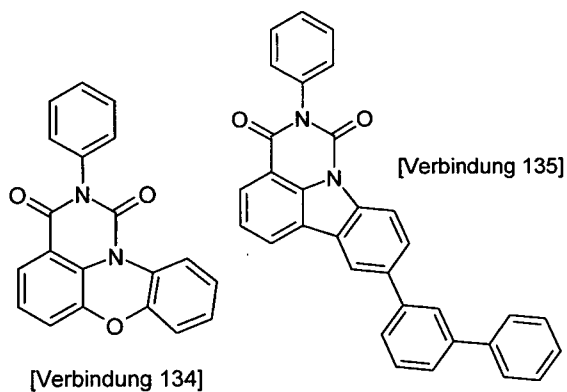
10



15



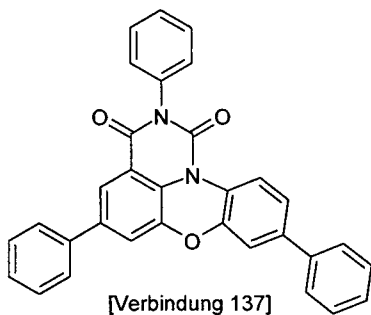
20



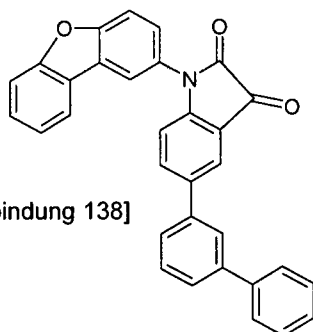
25

30

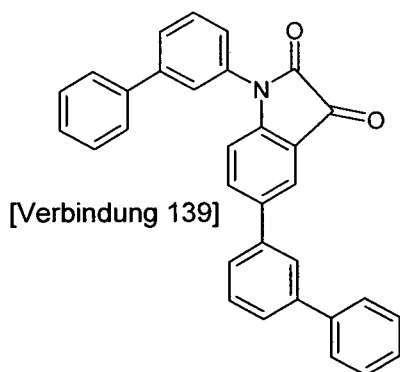
5



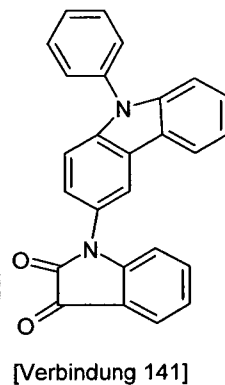
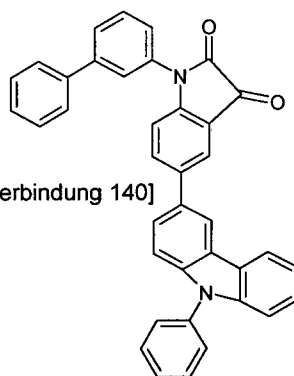
[Verbindung 138]



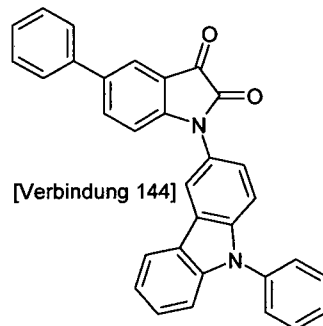
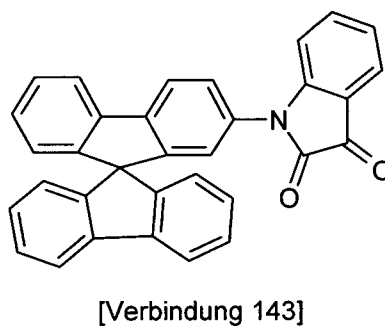
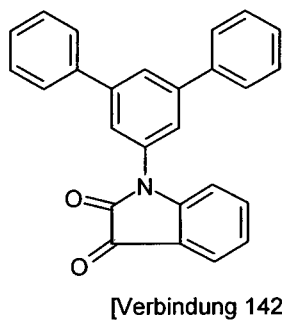
10



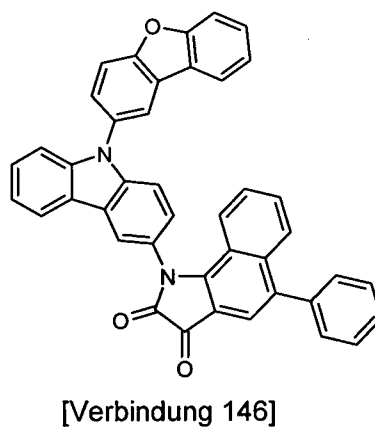
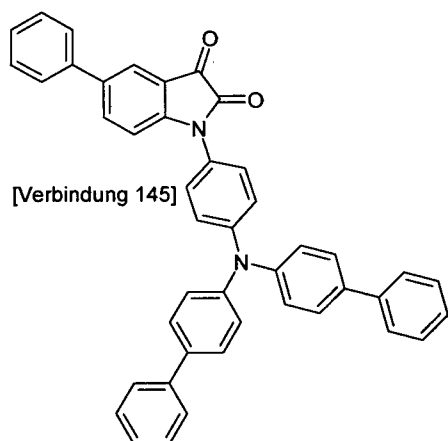
[Verbindung 140]



15



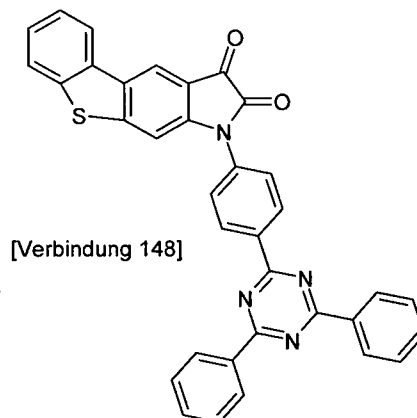
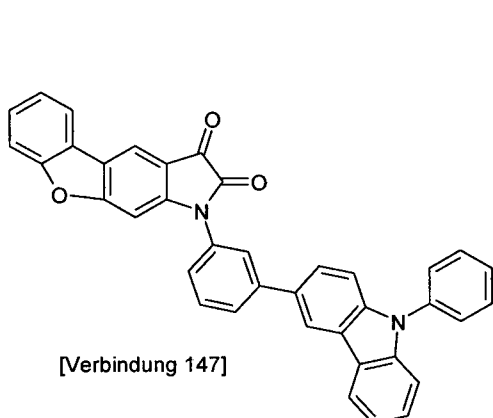
20



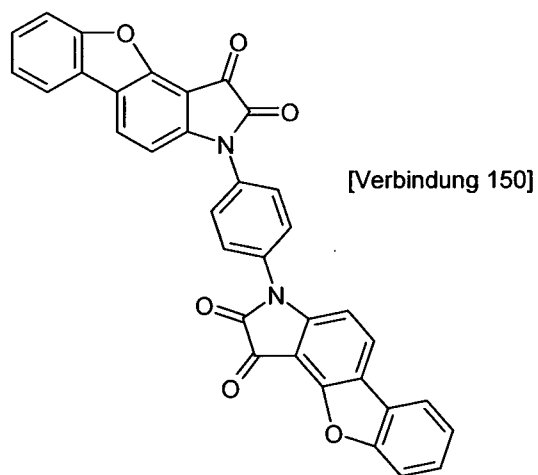
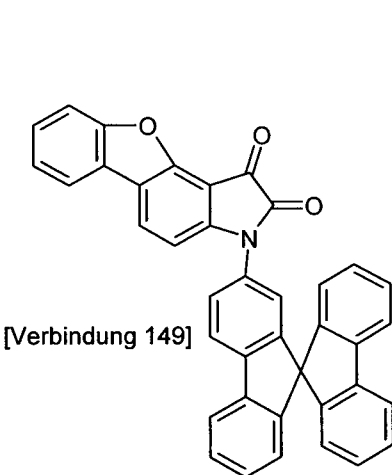
25

30

5

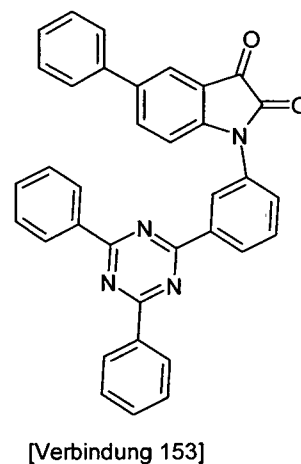
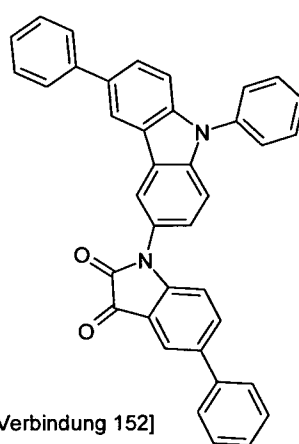
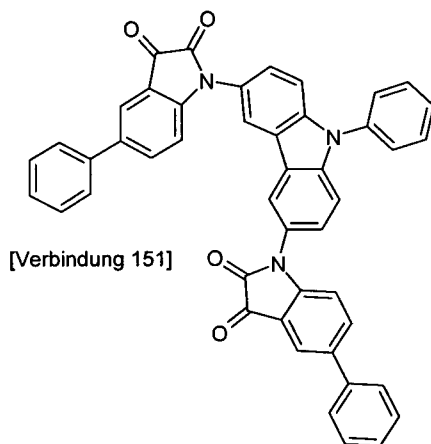


10



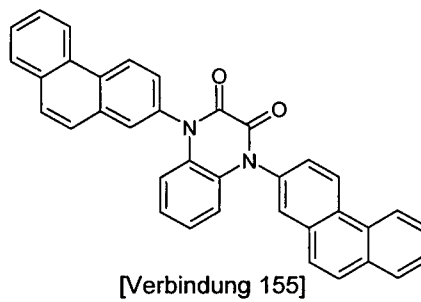
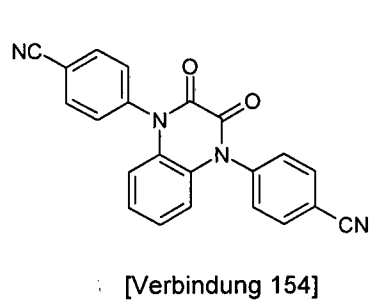
15

20

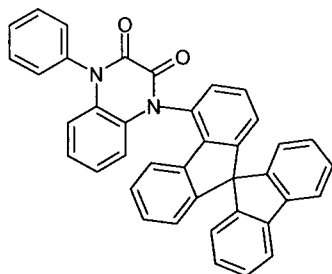


25

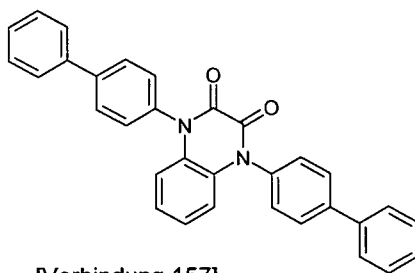
30



5

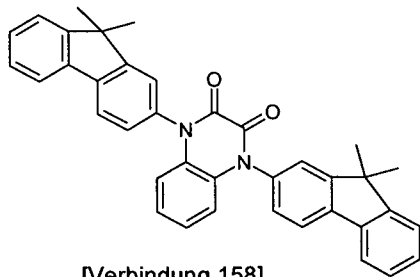


[Verbindung 156]

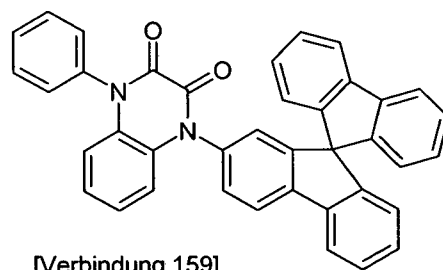


[Verbindung 157]

10

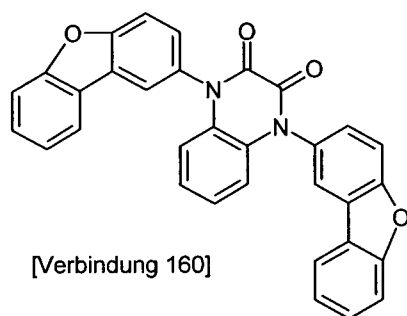


[Verbindung 158]

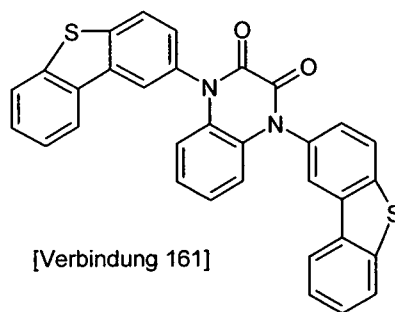


[Verbindung 159]

15

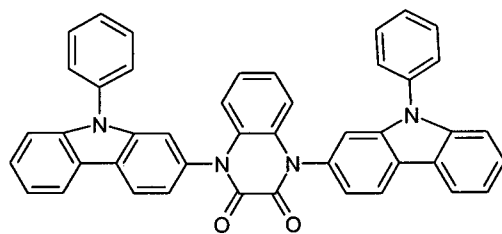


[Verbindung 160]

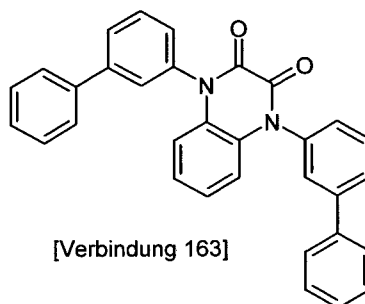


[Verbindung 161]

20

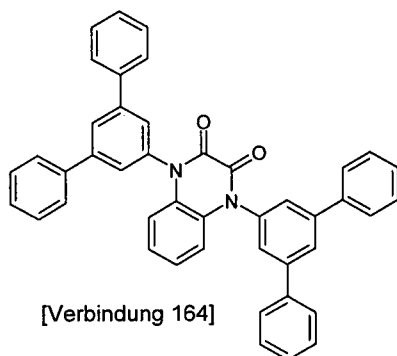


Verbindung 162

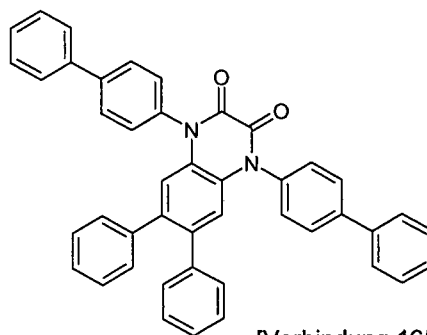


[Verbindung 163]

25



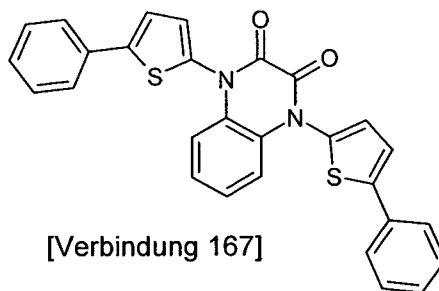
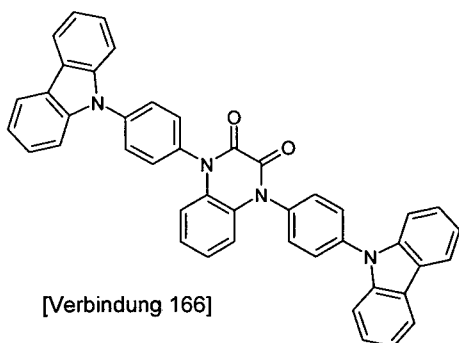
[Verbindung 164]



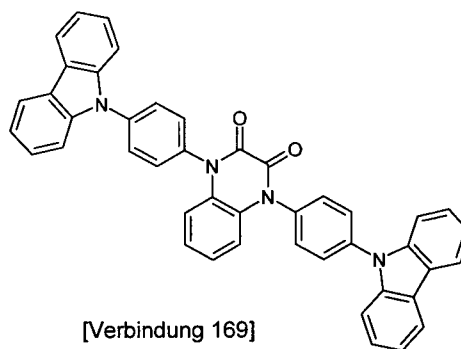
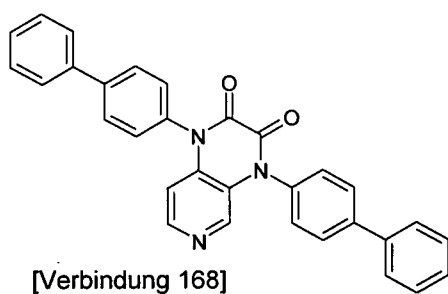
[Verbindung 165]

30

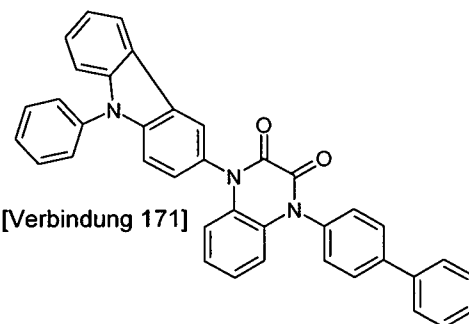
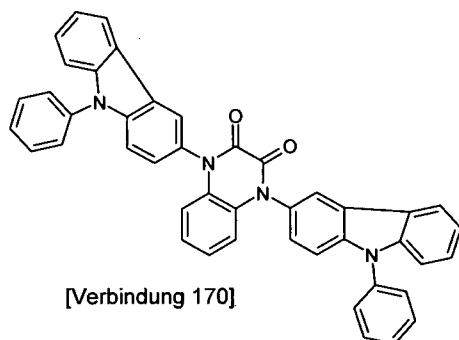
5



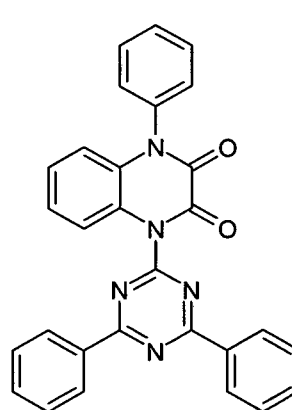
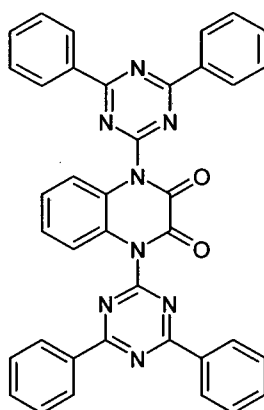
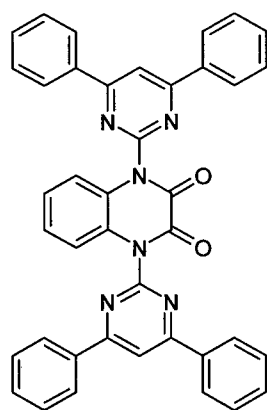
10



15

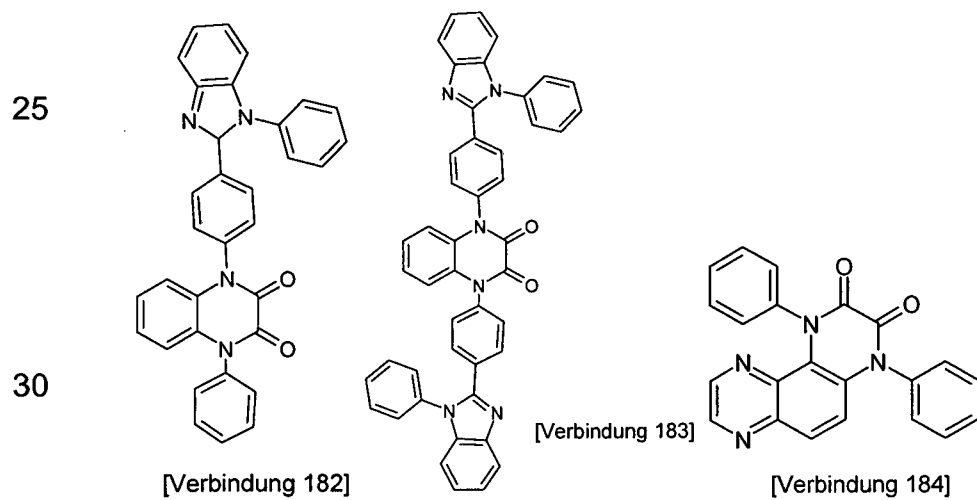
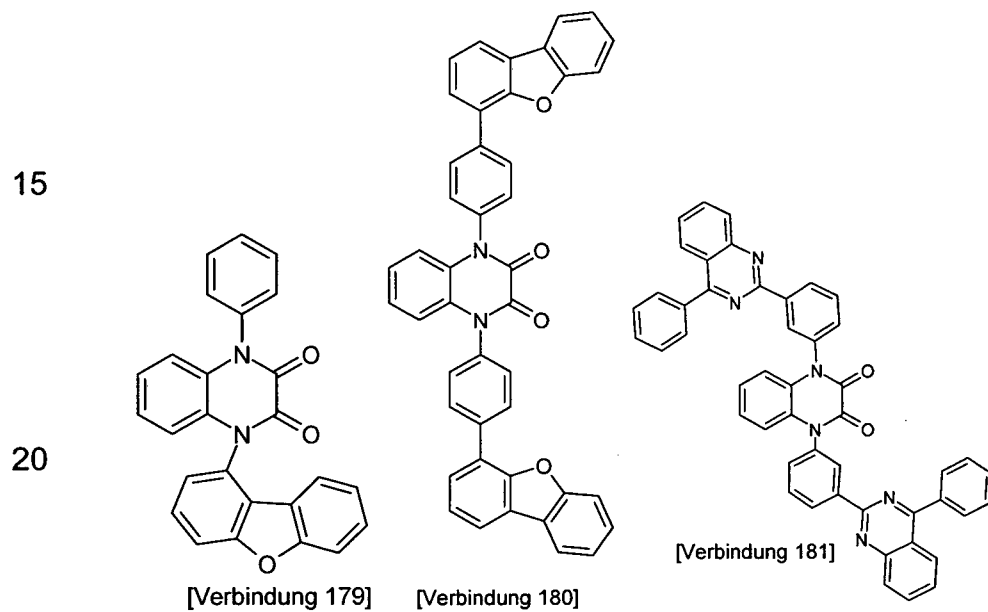
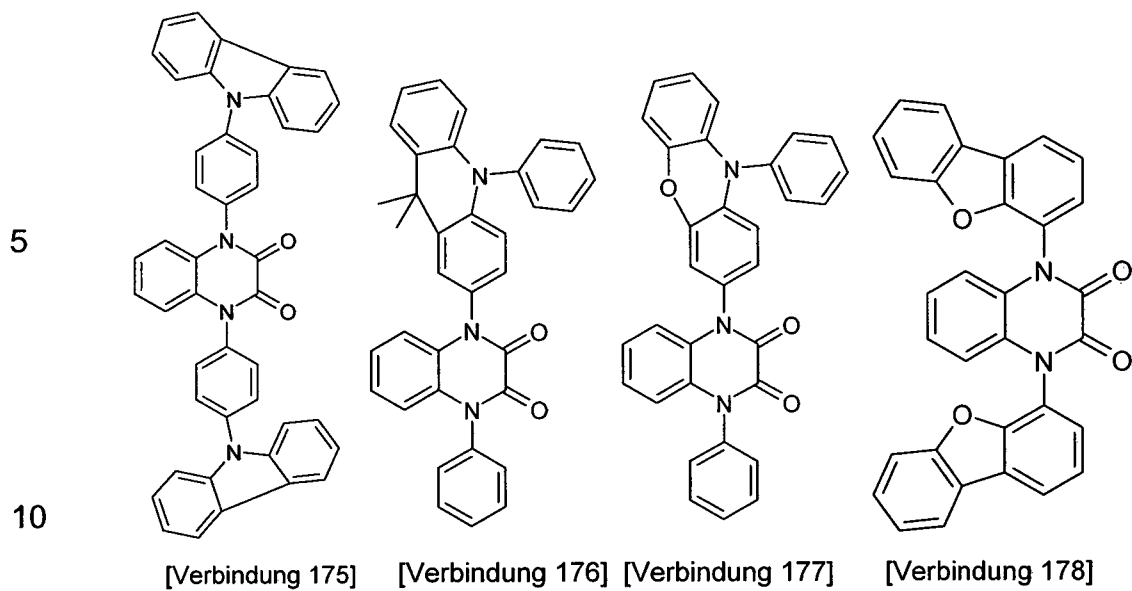


20

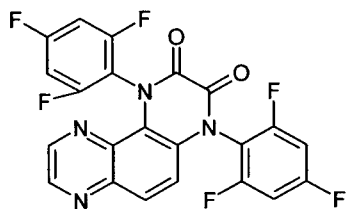


25

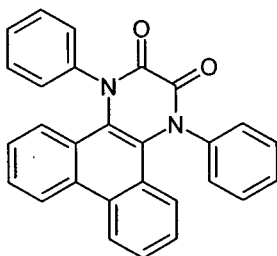
30



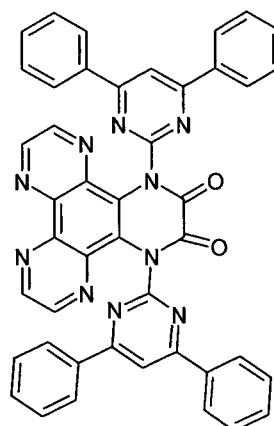
5



[Verbindung 185]

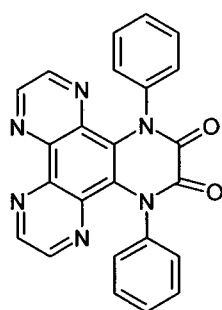


[Verbindung 186]

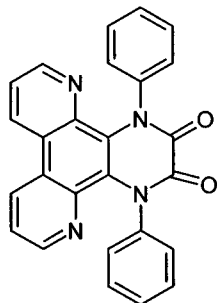


[Verbindung 187]

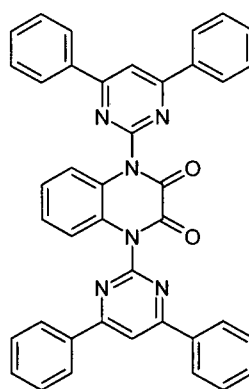
10



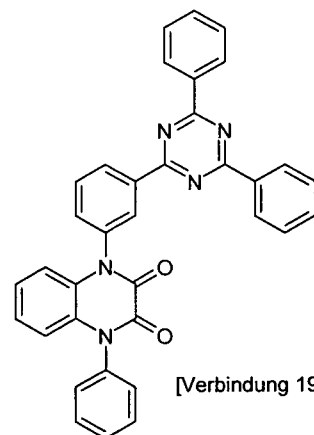
[Verbindung 188]



[Verbindung 189]



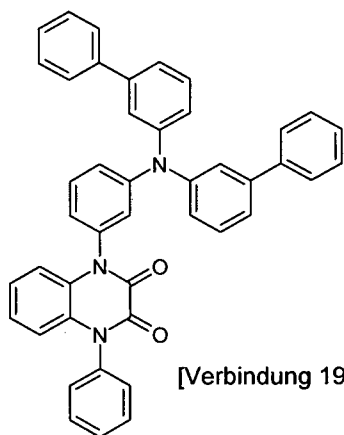
[Verbindung 190]



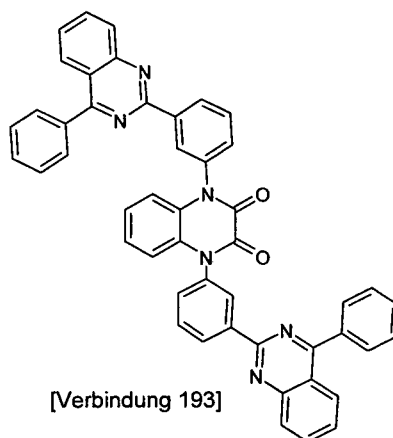
[Verbindung 191]

15

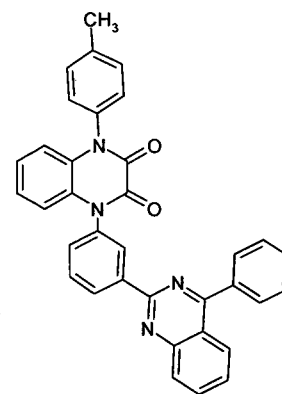
20



[Verbindung 192]



[Verbindung 193]

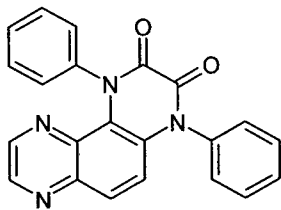


[Verbindung 194]

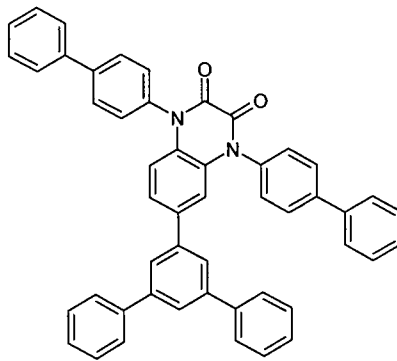
25

30

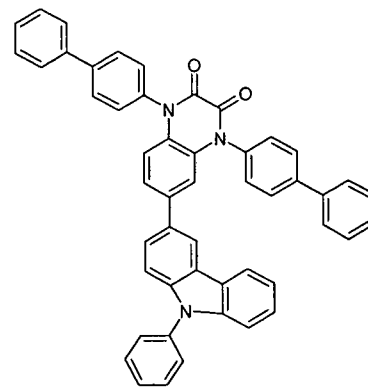
5



[Verbindung 195]

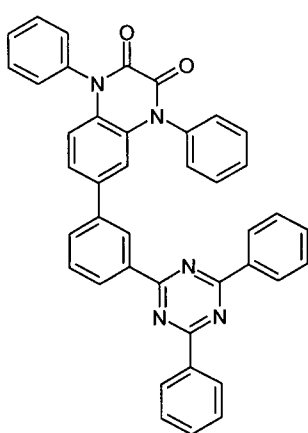


[Verbindung 196]

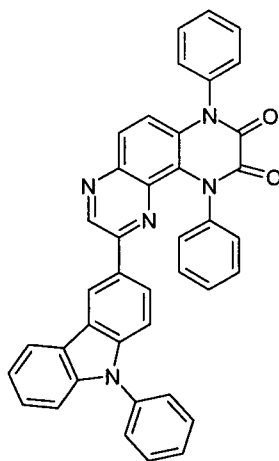


[Verbindung 197]

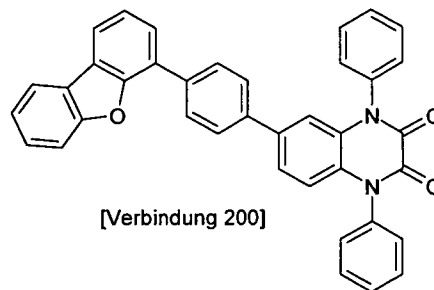
10



[Verbindung 198]

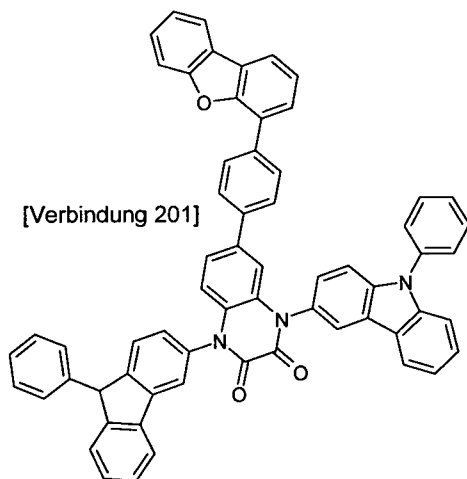


[Verbindung 199]



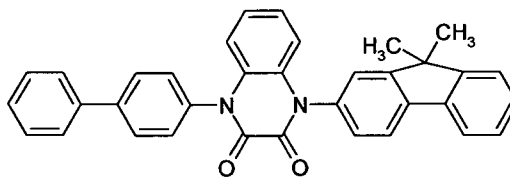
[Verbindung 200]

20



[Verbindung 201]

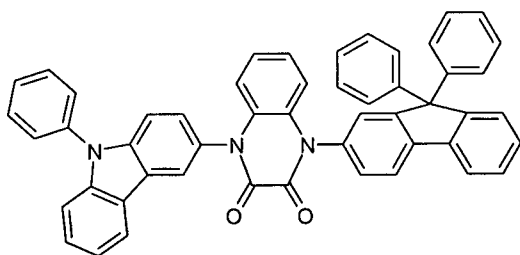
25



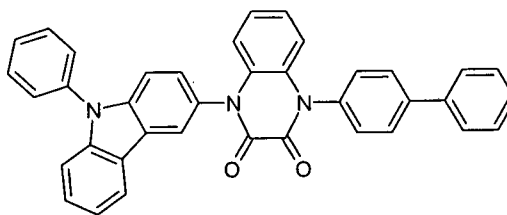
[Verbindung 202]

30

5

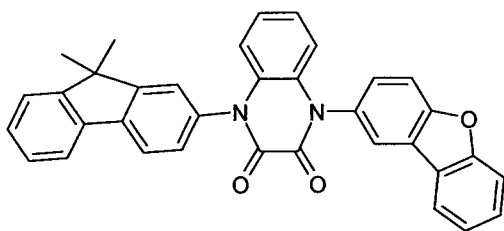


[Verbindung 203]

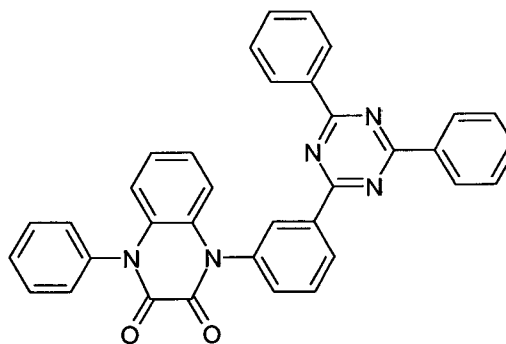


[Verbindung 204]

10

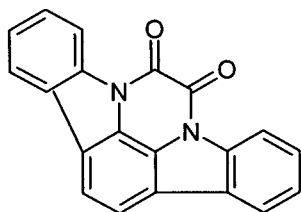


[Verbindung 205]

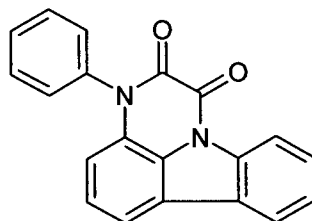


[Verbindung 206]

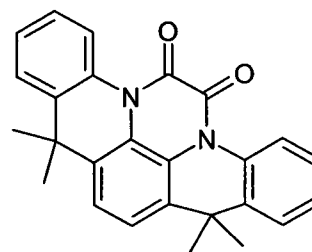
15



[Verbindung 207]

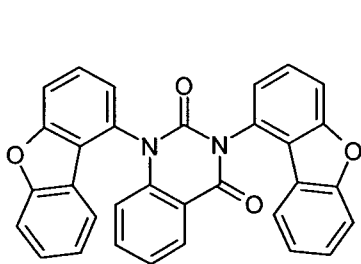


[Verbindung 208]

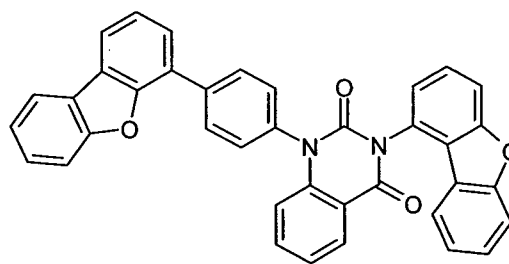


[Verbindung 209]

20

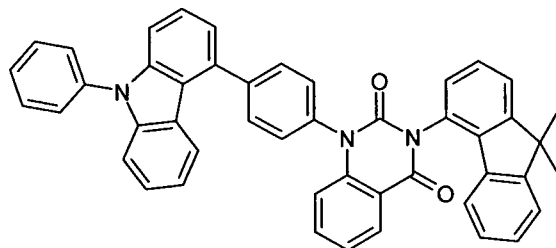


[Verbindung 210]



[Verbindung 211]

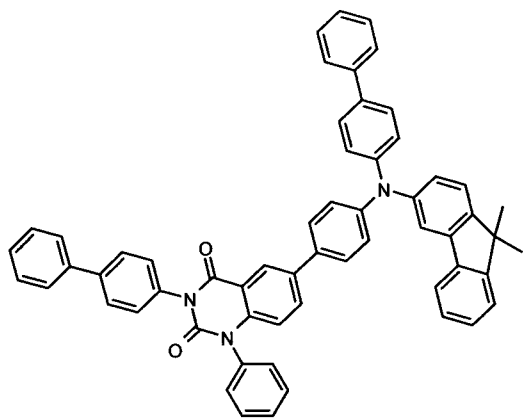
25



[Verbindung 212]

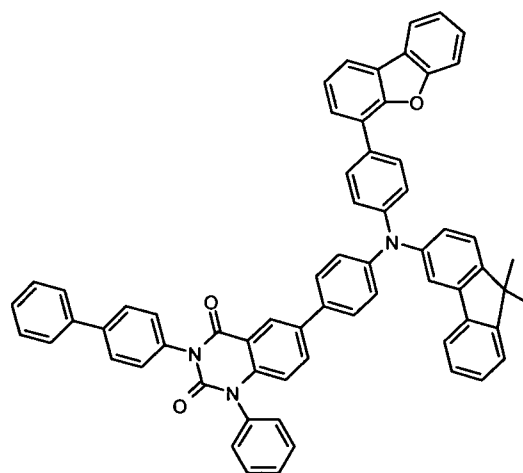
30

5

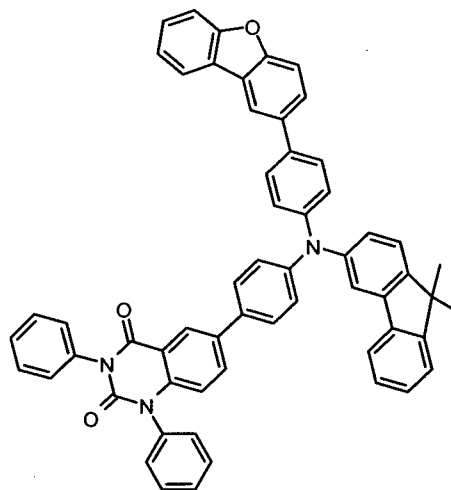


[Verbindung 213]

10

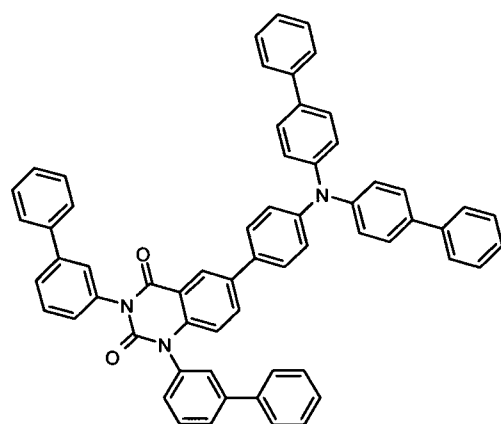


[Verbindung 214]

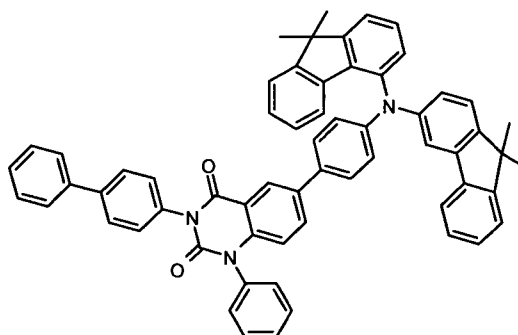


[Verbindung 215]

20



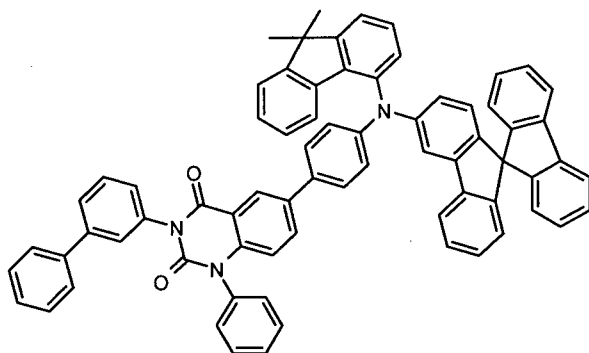
[Verbindung 216]



[Verbindung 217]

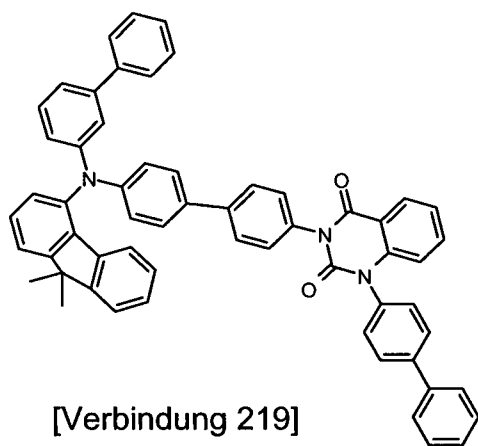
30

5

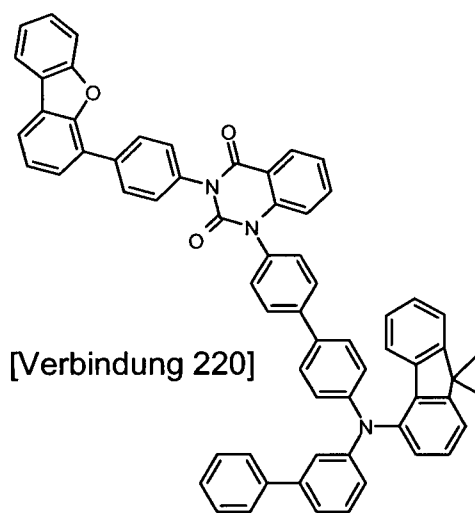


[Verbindung 218]

10

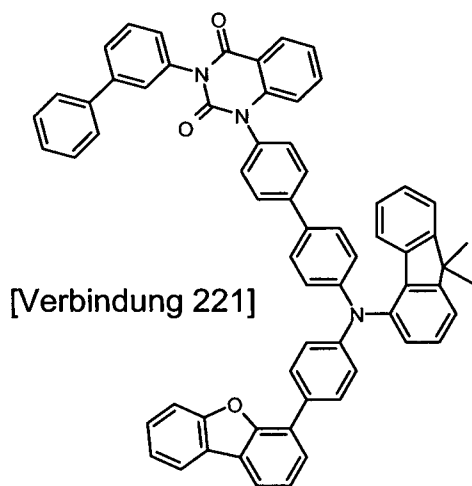


[Verbindung 219]



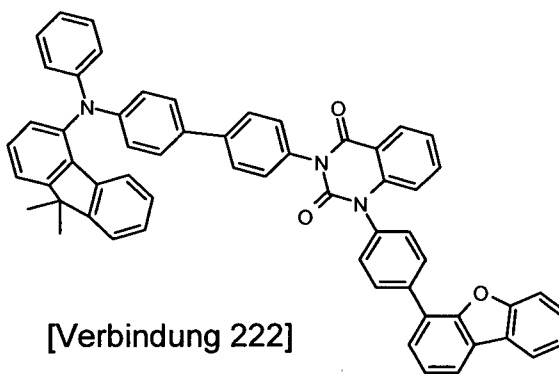
[Verbindung 220]

20



[Verbindung 221]

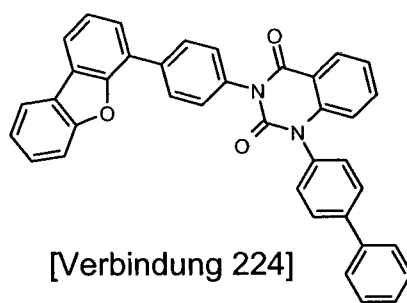
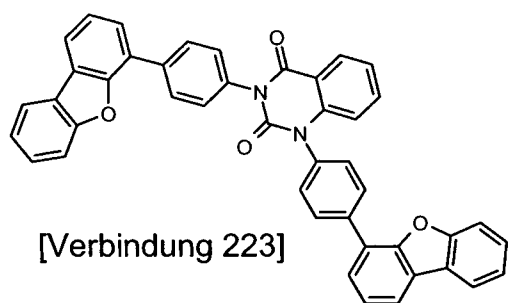
25



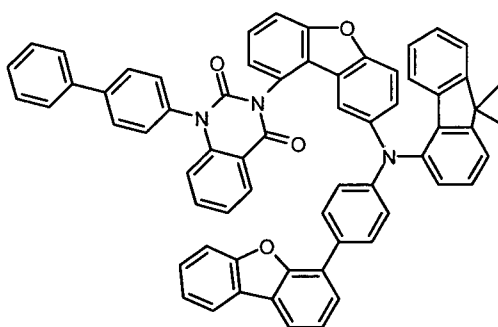
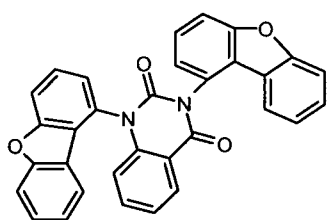
[Verbindung 222]

30

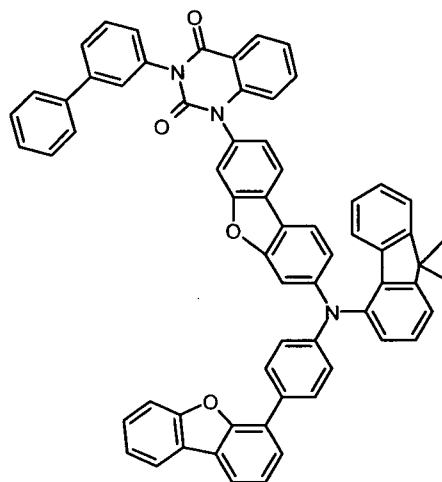
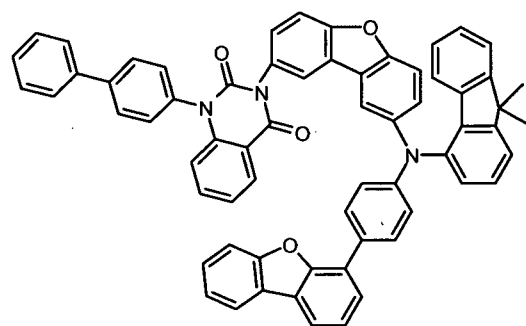
5



10



15



20

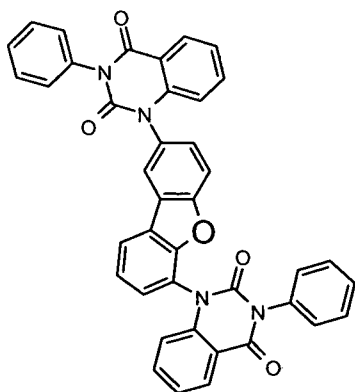
[Verbindung 227]

[Verbindung 228]

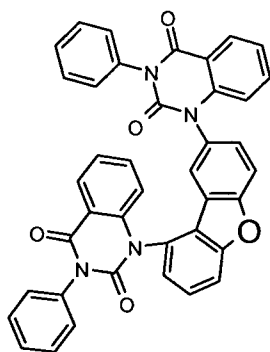
25

30

5

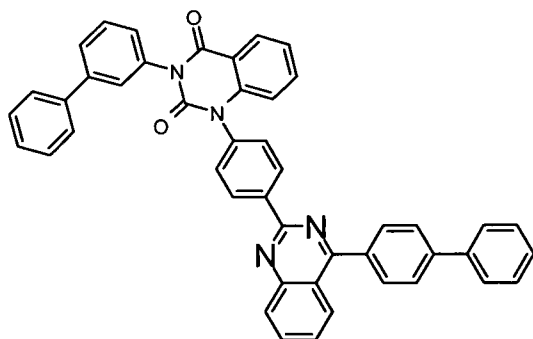


[Verbindung 229]

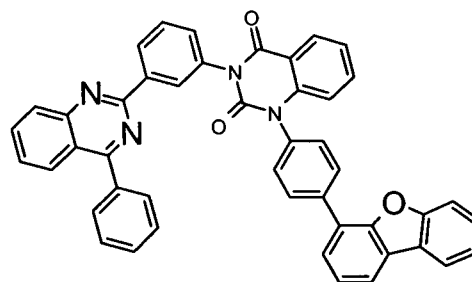


[Verbindung 230]

10



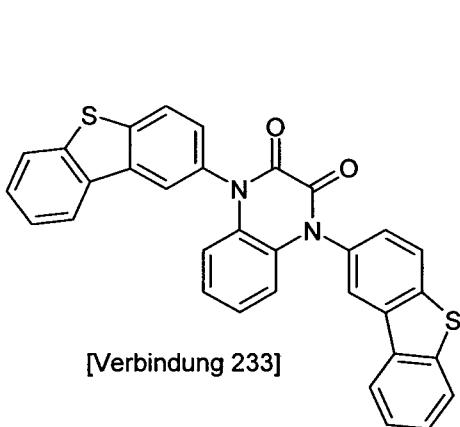
[Verbindung 231]



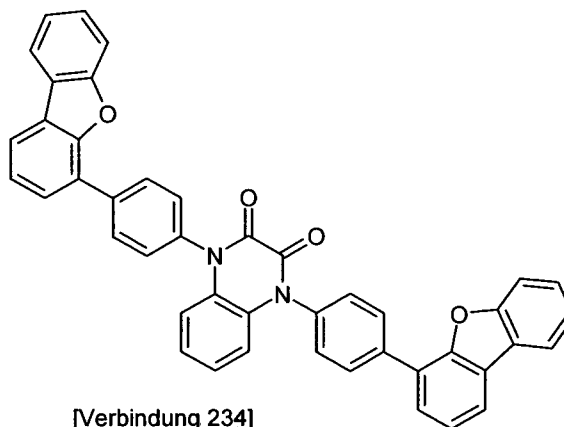
[Verbindung 232]

15

20



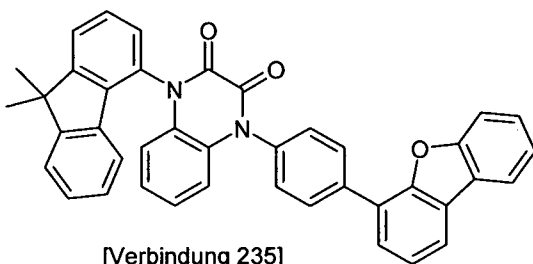
[Verbindung 233]



[Verbindung 234]

25

30



[Verbindung 235]

Besonders bevorzugte Einzelverbindungen für die erfindungsgemäße Verwendung in der elektronischen Vorrichtung sind die Verbindungen 1, 2, 6, 34, 55, 56, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 123, 124, 125, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 157, 162, 164, 170, 172, 178, 181, 184, 186, 187, 188, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205 und 206.

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen bzw. der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen enthaltend die zuvor beschriebenen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethyleneglycoldimethylether, 2-Isopropylnaphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösemittel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung der Formel (42), (47), (48), (49), (50), (51), (56) oder (57) und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann aber auch eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise eine emittierende Verbindung, insbesondere eine phosphoreszierende Verbindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (42), (47), (48), (49), (50), (51), (56) oder (57) in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, wie zuvor beschrieben.

Die Ausführungen bezüglich der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1), gelten entsprechend auch für die speziellen Verbindungen der Formel (1), beschrieben als Verbindungen der Formel (42), (47), (48), (49), (50), (51), (56) oder (57).

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

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

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

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

aus Emitter und Matrixmaterial. Je nach Wahl des Matrixmaterials kann auch eine geringere Emitterkonzentration bevorzugt sein, wie z. B. in der nicht offen gelegten Anmeldung EP 11002816.4 beschrieben.

5. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. der oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der
- 10 Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphin-
- 15 oxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triaryllamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527
- 20 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109, WO 2011/000455 oder WO 2013/041176, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B.
- 25 gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-
- 30 Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 oder WO 2012/143080, Triphenylenderivaten, z. B. gemäß

WO 2012/048781, oder Lactame, z. B. gemäß WO 2011/116865 oder WO 2011/137951. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein.

5

Als phosphoreszierende Verbindung (= Triplettmitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten, insbesondere ein Metall mit dieser Ordnungszahl. Bevorzugt 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, Platin oder Kupfer enthalten.

10
15

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

20

25

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochinjektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockierschicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht grenzt direkt an die Lochinjektionsschicht oder die Anode an, und/ oder die emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder

30

die Elektroneninjektionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 2005/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metallkomplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 2009/030981 beschrieben.

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

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

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

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

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

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

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 Tränergassublimation 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).

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

Diese Verfahren eignen sich insbesondere auch für Oligomere, Dendrimere und Polymere.

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

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

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch einen oder mehrere der folgenden überraschenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

- 20 1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, führen zu sehr hohen Effizienzen sowie zu langen Lebensdauern. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial für einen rot oder grün phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.
- 25 2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine hohe thermische Stabilität auf.
3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatzspannungen.
- 30 4. Auch bei Verwendung als Elektronentransportmaterial führen die erfindungsgemäßen Verbindungen zu sehr guten Eigenschaften in

Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die Betriebsspannung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

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

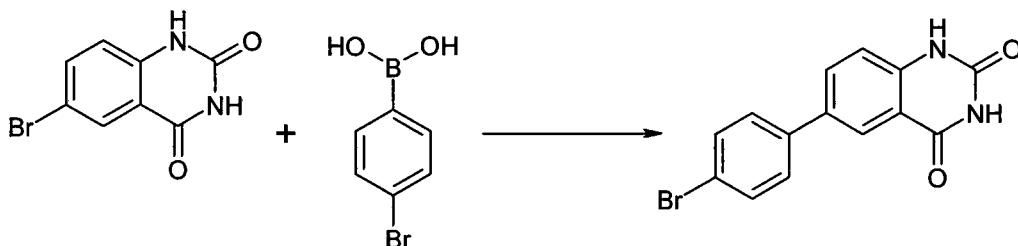
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen die Erfindung im gesamten offenbarten Bereich ausführen
10 und ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen und diese in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

Beispiele:

15 Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR (Palladium(II)acetat, Tri-*o*-tolylphosphin, Anorganika, Lösemittel) bezogen werden. Die Angaben bei den literaturbekannten Edukten sind die CAS-Nummern.

20 Als Ausgangsverbindung können z. B. N,N'-Diphenyl-1,2-benzoldiamin (Organic Letters **2007**, 9(7), 1339-1342) oder N-Phenyl-*o*-phenylendiamin (Indian Journal of Pharmaceutical Sciences **2003**, 65(2), 135-138) dienen.

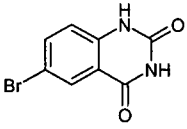
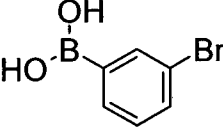
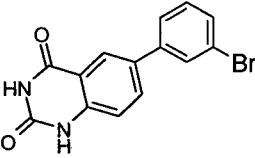
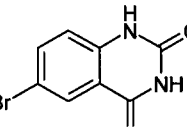
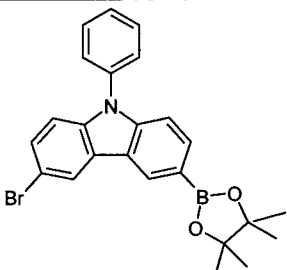
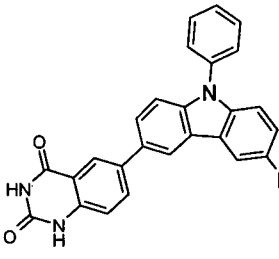
Beispiel a : 6-(4-Bromo-phenyl)-1H-quinazolin-2,4-dion



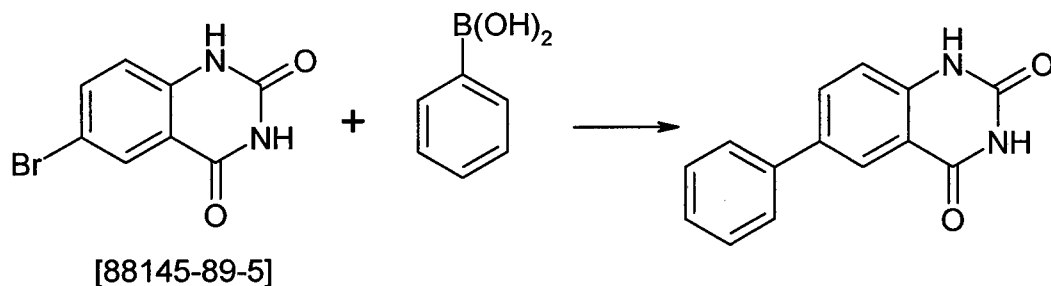
30 15,47 g (75 mmol) 4-Brom-benzolboronsäure, 18 g (75 mmol) 6-Brom-1H-quinazolin-2,4-dion (75 mmol) und 110 mL einer 2M NaHCO₃ enthaltenden wässrigen Lösung (163 mmol) werden in 500 mL Dimethoxyethan

suspendiert. Zu dieser Suspension werden 3,0 g (3,45 mmol) Tetrakis-(triphenyl)phosphin-palladium(0) gegeben, und die Reaktionsmischung wird 22 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, viermal mit 400 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Anschließend wird in Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 16,5 g (52 mmol), entsprechend 70 % der Theorie.

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute [%]
a1	 [88145-89-5]	 [89598-96-9]		58%
a2	 [88145-89-5]	 [1445991-41-2]		49%

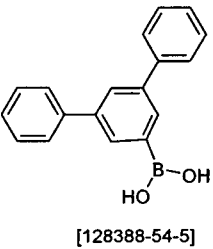
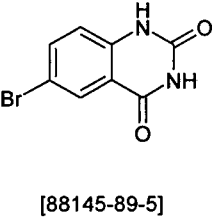
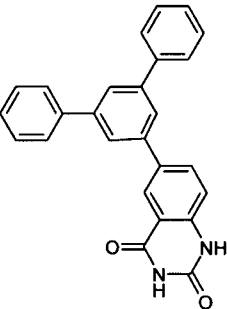
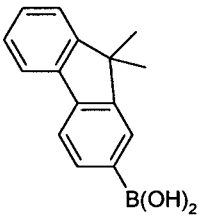
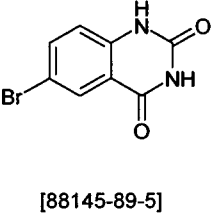
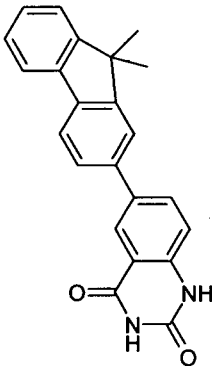
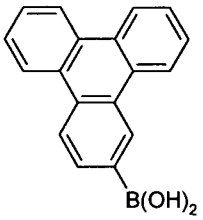
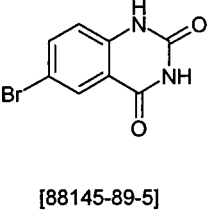
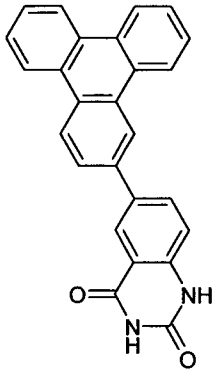
Beispiel b: 6-Phenyl-1H-quinazolin-2,4-dion

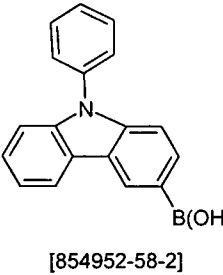
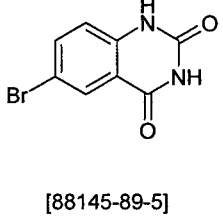
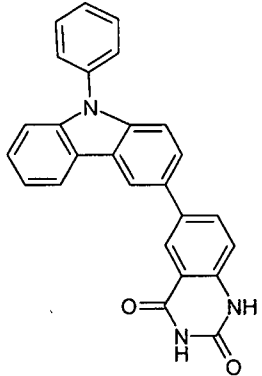
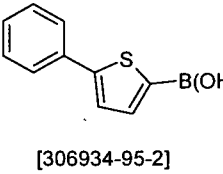
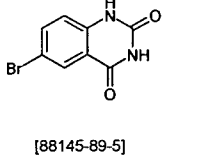
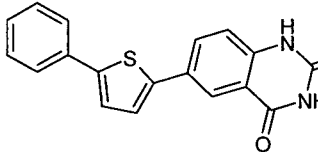
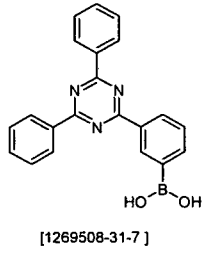
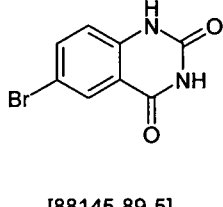
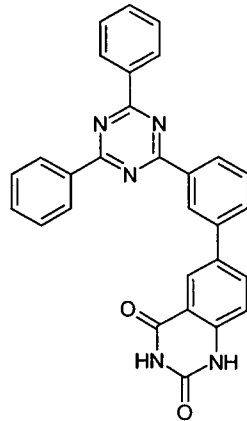
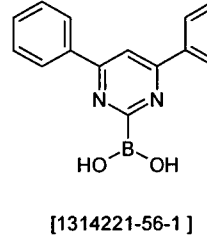
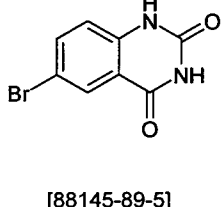
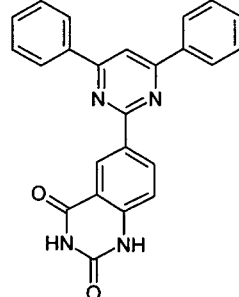
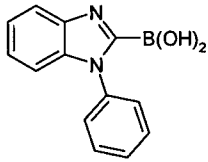
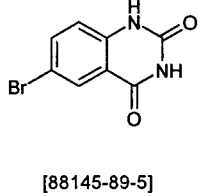
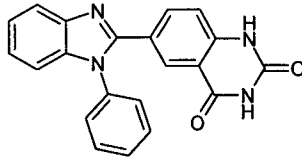


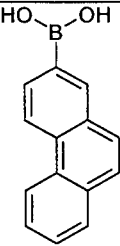
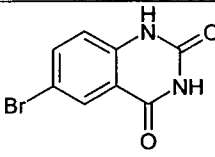
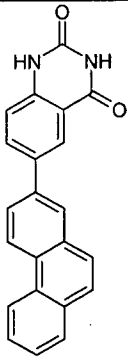
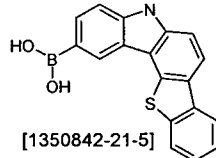
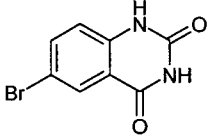
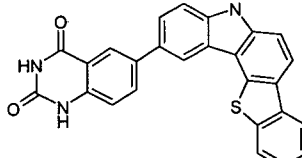
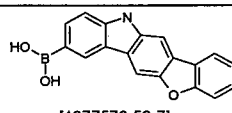
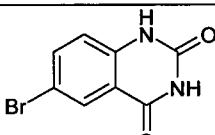
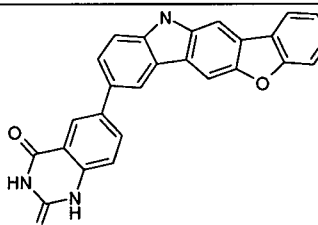
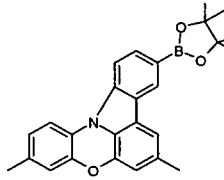
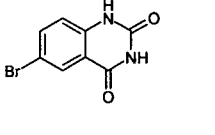
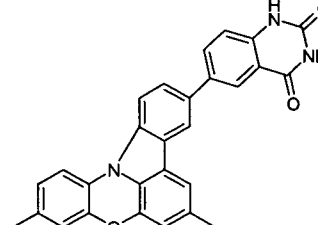
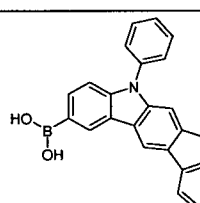
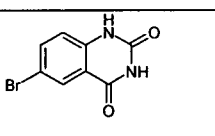
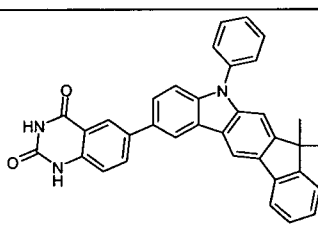
16,3 g (67,7mmol) 6-Brom-1H-quinazoline-2,4-dion, 7,3 g (80 mmol) Phenylboronsäure und 136 g (980 mmol) Trikaliumphosphat werden in

1000 mL THF, 300 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 178mg (0,67 mmol) Triphenylphosphin und dann 152 mg (0.67 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 13,4 g (56 mmol), entsprechend 85 % der Theorie.

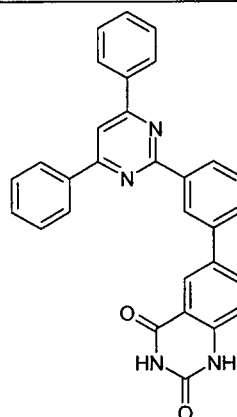
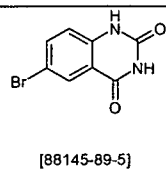
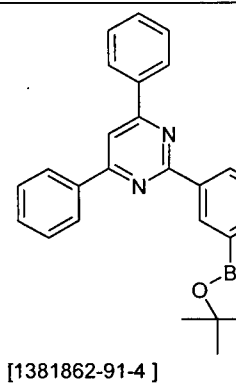
Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bei- spiel	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute [%]
b1	 [128388-54-5]	 [88145-89-5]		74
b2	 [333432-28-3]	 [88145-89-5]		70
b3	 [654664-63-8]	 [88145-89-5]		68

5	b4	 [854952-58-2]	 [88145-89-5]		71
10	b5	 [306934-95-2]	 [88145-89-5]		64
15	b6	 [1269508-31-7]	 [88145-89-5]		69
20	b7	 [1314221-56-1]	 [88145-89-5]		72
25	b8	 [1214723-25-7]	 [88145-89-5]		64

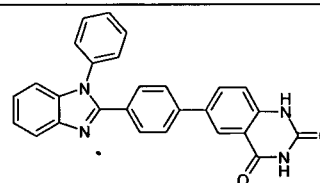
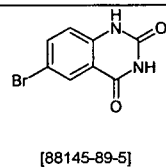
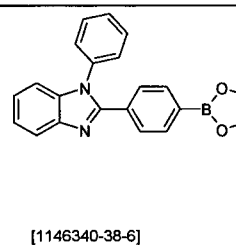
5	b9	 [1188094-10-1]	 [88145-89-5]		63
10	b10	 [1350842-21-5]	 [88145-89-5]		71
15	b11	 [1377576-52-7]	 [88145-89-5]		69
20	b12	 [1223055-04-6]	 [88145-89-5]		58
25	b13	 [1379585-25-7]	 [88145-89-5]		72

5

b14

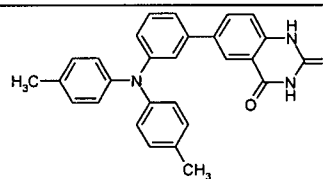
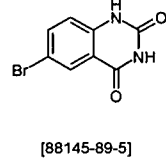
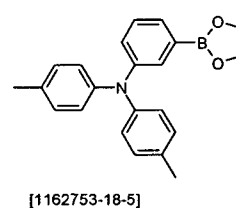
69

10

b15

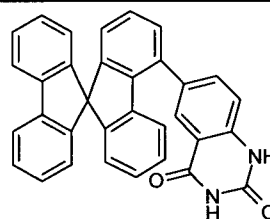
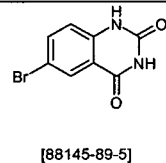
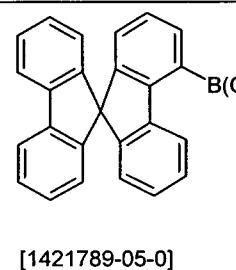
65

15

b16

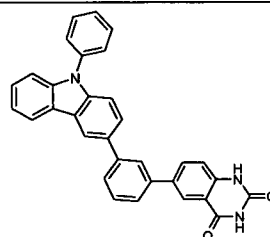
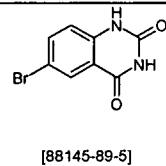
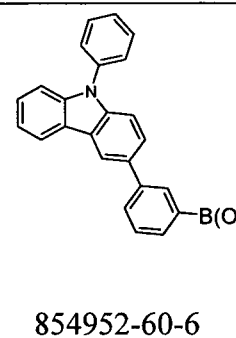
67

20

b17

58

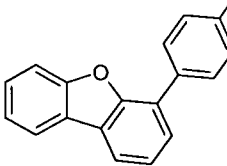
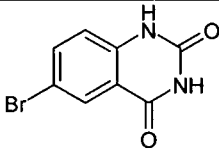
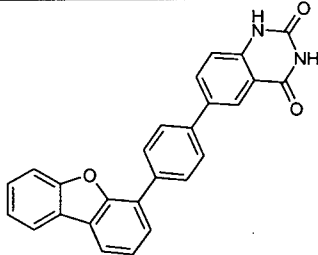
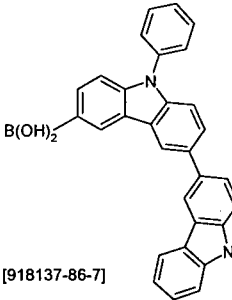
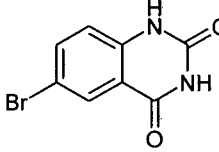
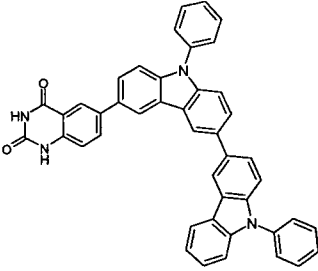
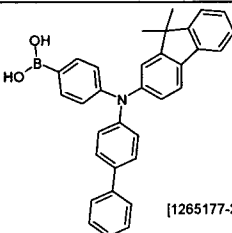
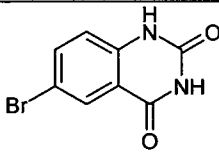
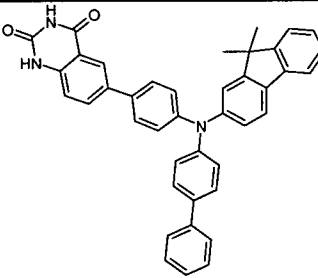
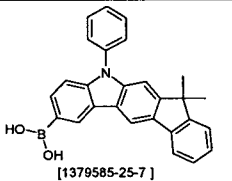
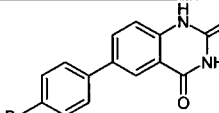
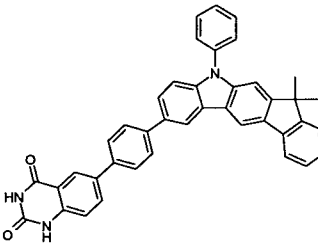
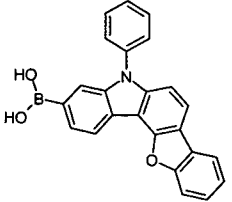
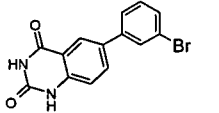
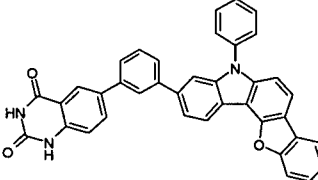
25

b18

70

30

5

b19	 [796071-96-0]	 [88145-89-5]		72
b20	 [918137-86-7]	 [88145-89-5]		67
b21	 [1265177-2]	 [88145-89-5]		68
b22	 [1379585-25-7]			64
b23	 [1391729-62-6]			70

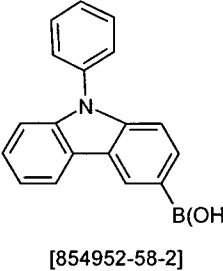
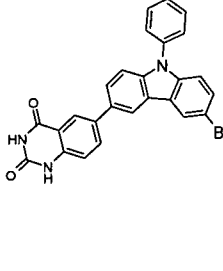
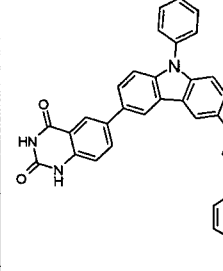
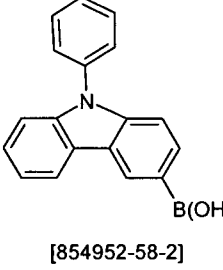
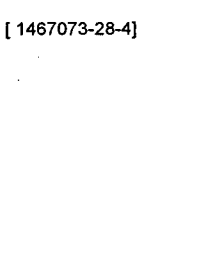
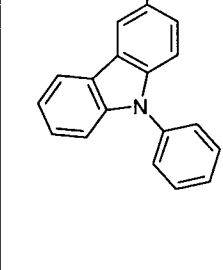
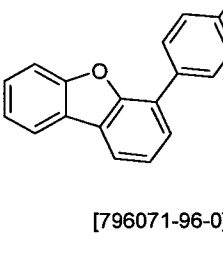
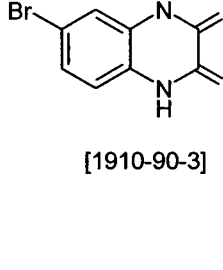
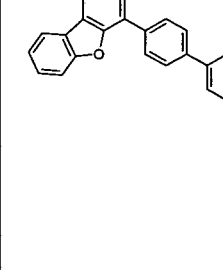
10

15

20

25

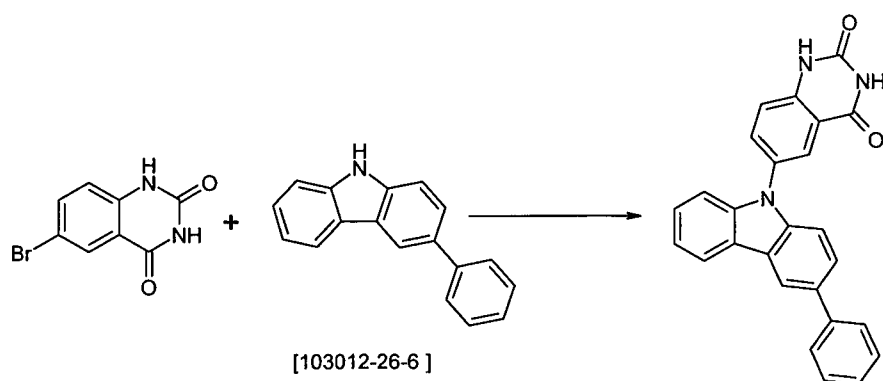
30

5	b24	 [854952-58-2]	 [854952-58-2]	 [854952-58-2]	67
10	b25	 [854952-58-2]	 [854952-58-2]	 [854952-58-2]	59
15	b26	 [854952-58-2]	 [854952-58-2]	 [854952-58-2]	63

25

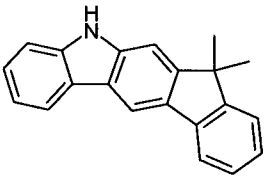
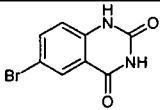
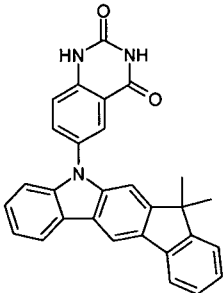
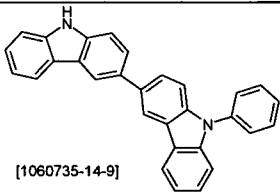
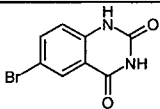
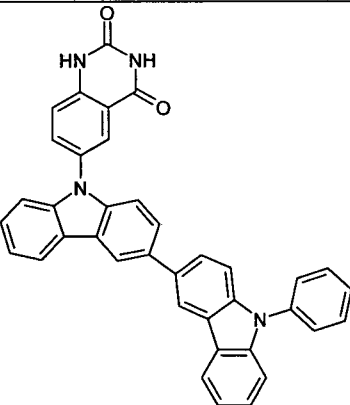
Beispiel c: 6-(3-Phenyl-carbazol-9-yl)-1H-quinazolin-2,4-dione

30

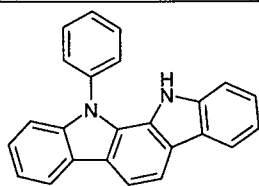


27,7 g (114 mmol) 3-Phenyl-9H-carbazol, 27,4 g (114 mmol) 6-Brom-1H-quinazoline-2,4-dion und 30,5 g NaOtBu werden in 1,5L p-Xylol, suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,5 g (2,11 mmol) Pd(OAc)₂ und 1,6 ml eine 1M Tri.tert-butylphosphonin Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 39 g (97 mmol), entsprechend 87 % der Theorie.

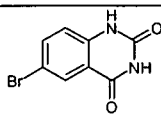
Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bei- spiel	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute [%]
c1	 [1257220-47-5]	 [88145-89-5]		73
c2	 [1060735-14-9]	 [88145-89-5]		70

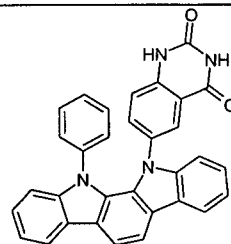
5

c3

[1024598-06-8]

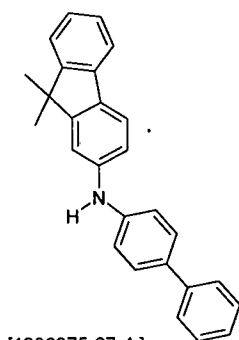


[88145-89-5]

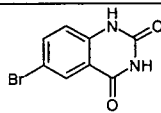


69

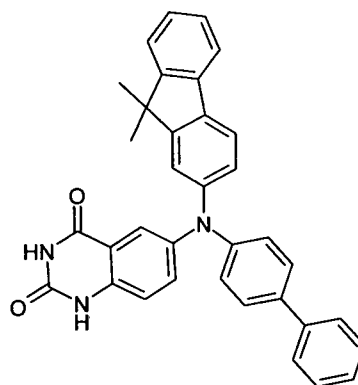
10

c4

[1386375-27-4]

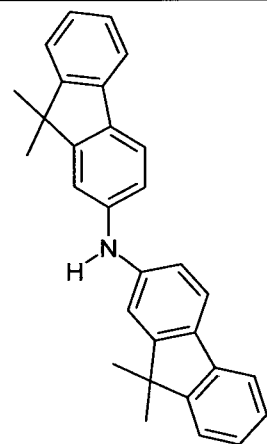


[88145-89-5]

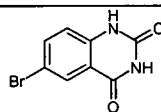


73

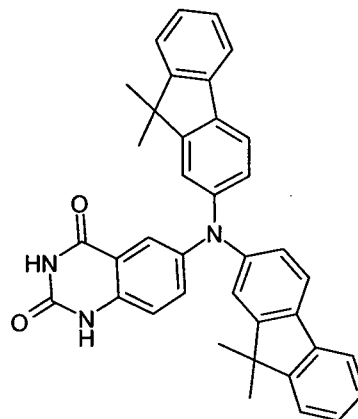
15

c5

[1386375-16-1]



[88145-89-5]

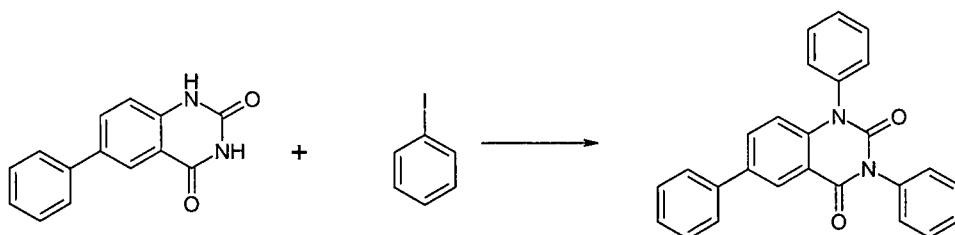


71

25

Beispiel d: 1,3,6-Triphenyl-1H-quinazolin-2,4-dione

30

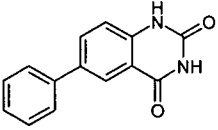
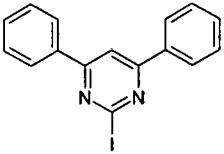
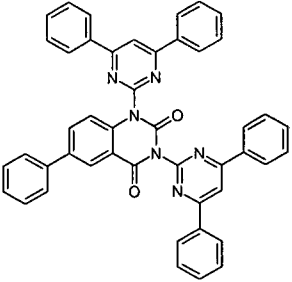
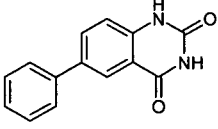
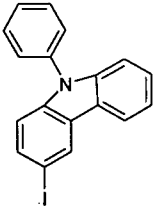
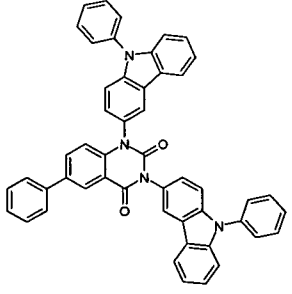
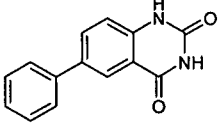
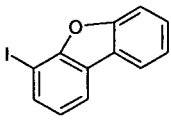
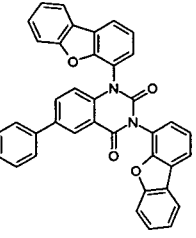
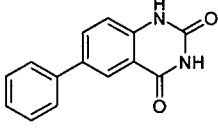
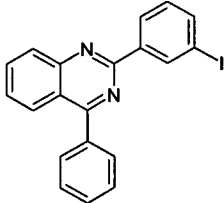
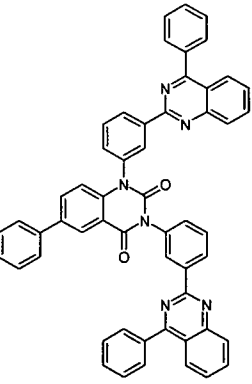


Verbindung 110

23 g (40 mmol) 6-Phenyl-1H-quinazoline-2,4-dion und 61,2 g (85 mmol) 4-Iodbenzol und 44,7 g (320 mmol) Kaliumcarbonat, 3 g (16 mmol) Kupfer(I)-iodid und 3,6 g (16 mmol) 1,3-Di-(pyridin-2-yl)-propan-1,3-dion werden im 100 ml DMF bei 150 °C für 30 h gerührt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Essigester zweimal extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird chromatographisch (EtOAc/Hexan: 2/3) gereinigt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum ($p = 5 \times 10^{-5}$ mbar) sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9%. Die Ausbeute beträgt 24g (62 mmol) 65 % der Theorie.

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute [%]
d1		 [87666-86-2]	 Verbindung 111	57

5	d2		 [374077-23-3]	 Verbindung 112	53
10	d3		 [502161-03-7]	 Verbindung 113	64
15	d4		 [65344-26-5]	 Verbindung 114	56
20	d5		 [1522379-08-3]	 Verbindung 115	67

5

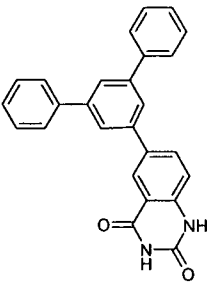
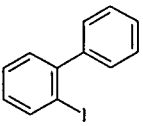
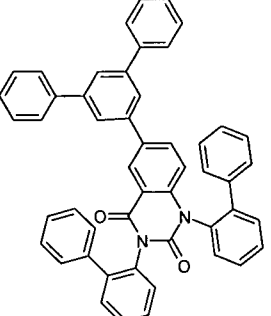
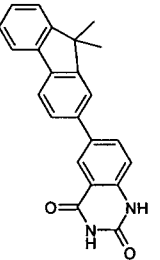
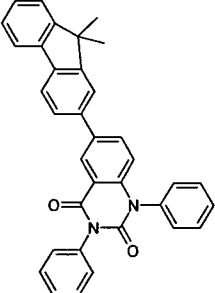
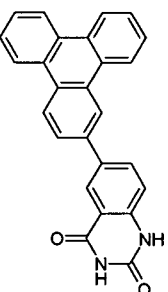
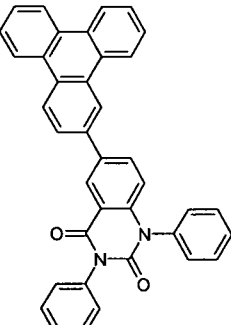
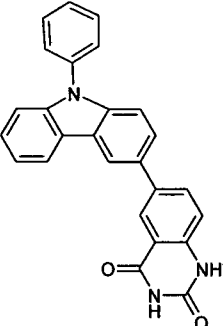
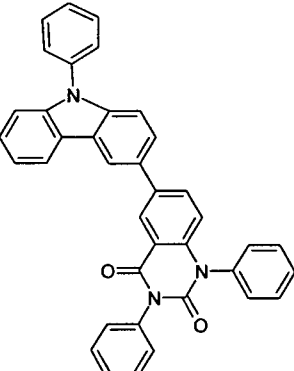
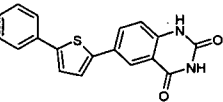
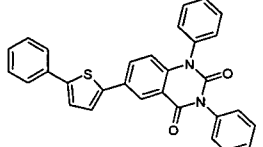
10

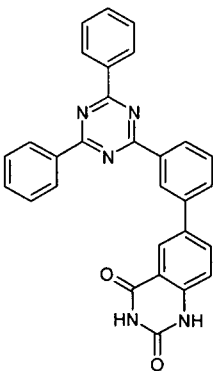
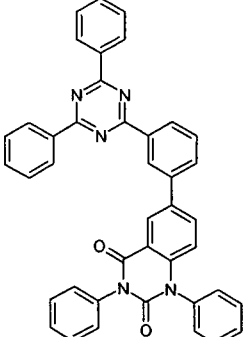
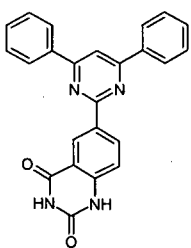
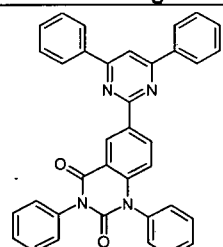
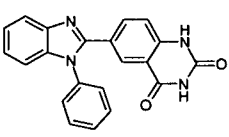
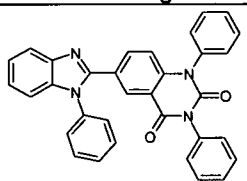
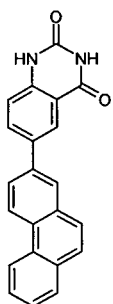
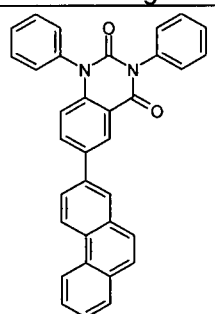
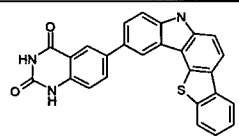
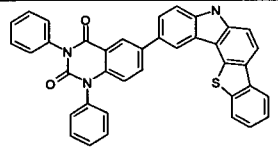
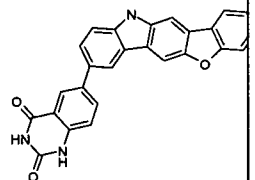
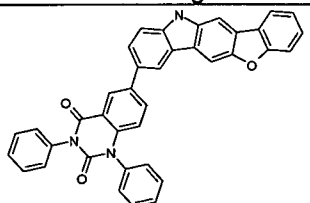
15

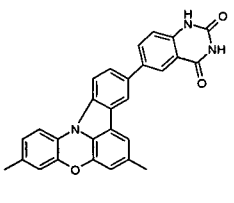
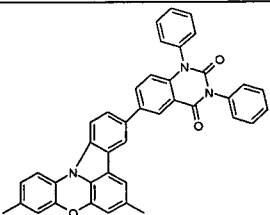
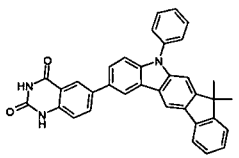
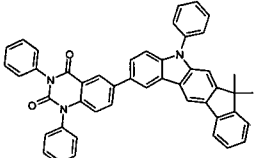
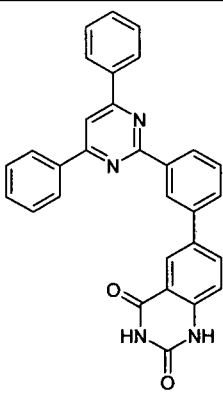
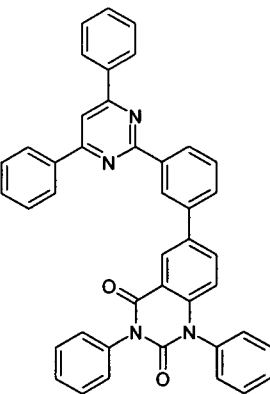
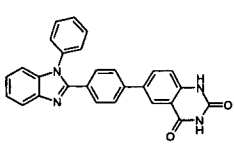
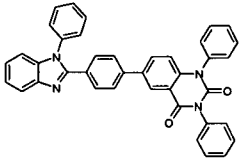
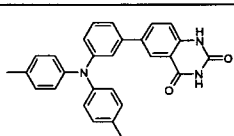
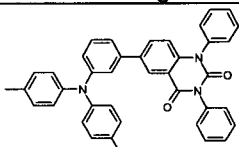
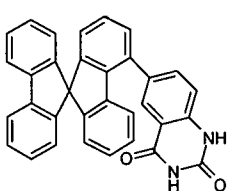
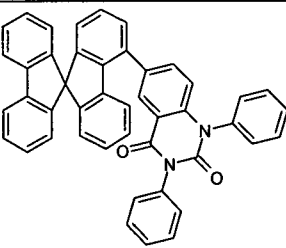
20

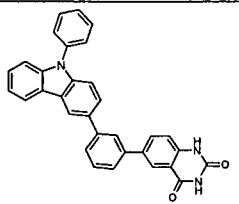
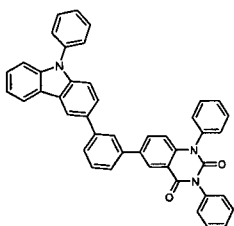
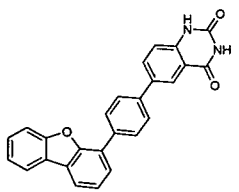
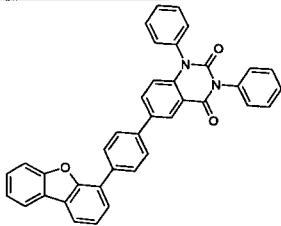
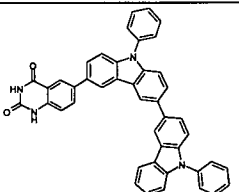
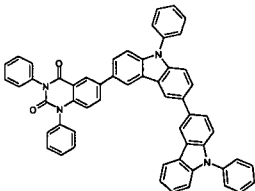
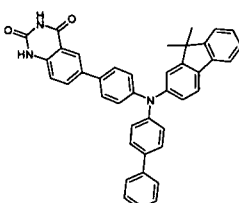
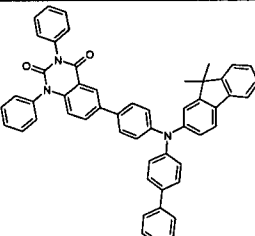
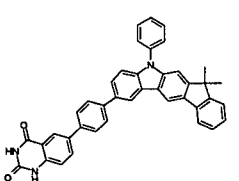
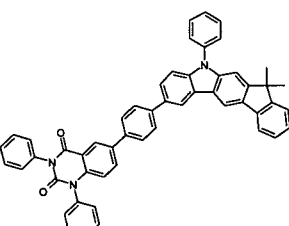
25

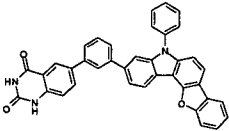
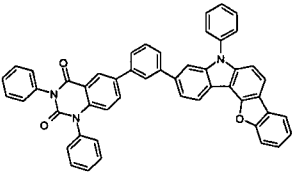
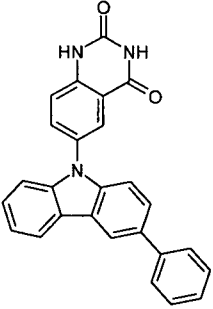
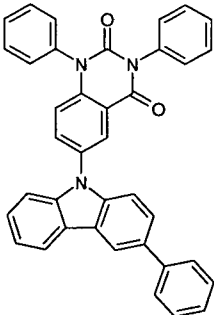
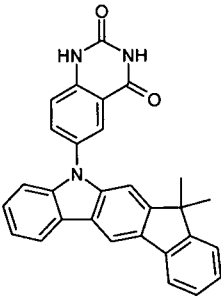
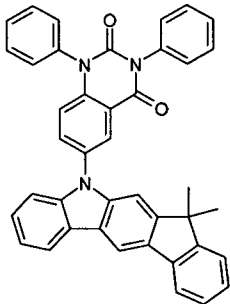
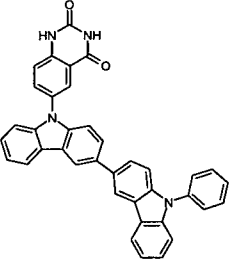
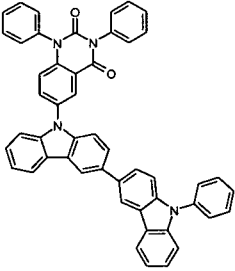
30

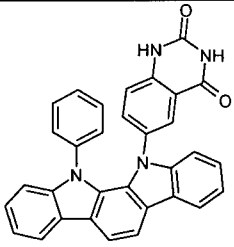
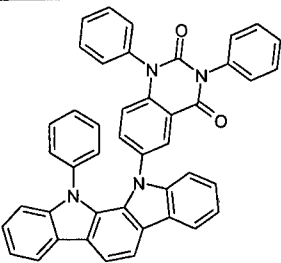
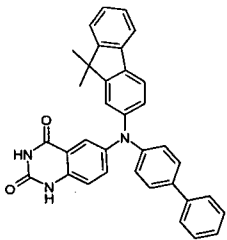
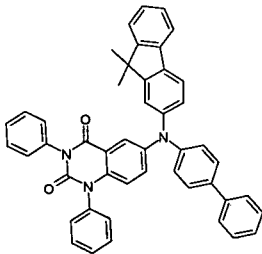
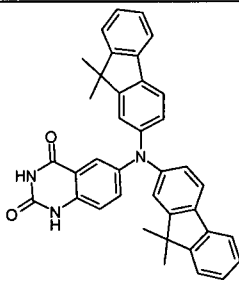
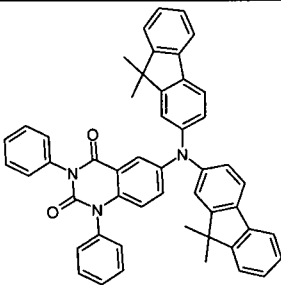
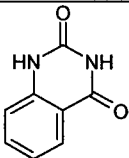
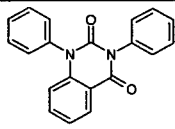
5	d6		 [2113-51-1]	 Verbindung 81	55
10	d7			 Verbindung 82	67
15	d8			 Verbindung 83	68
20	d9			 Verbindung 84	71
30	d10			 Verbindung 85	73

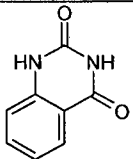
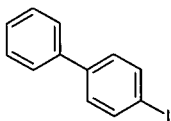
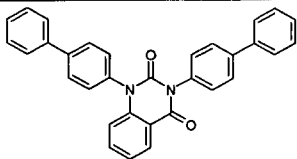
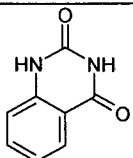
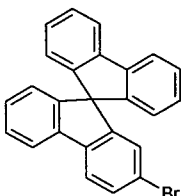
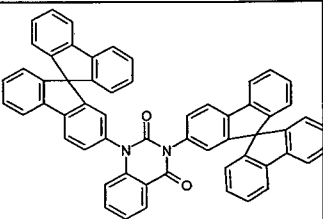
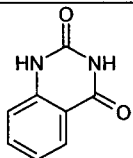
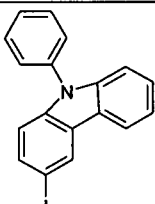
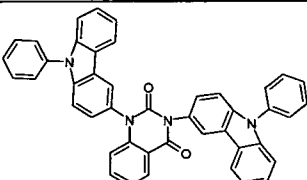
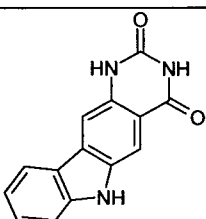
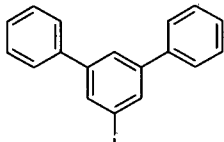
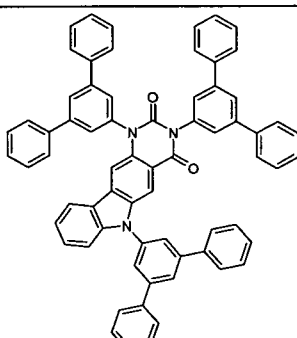
5	d11			 Verbindung 86	72
10	d12			 Verbindung 87	65
15	d13			 Verbindung 88	68
20	d14			 Verbindung 89	76
25	d15			 Verbindung 90	59
30	d16			 Verbindung 91	62

5	d17			 Verbindung 92	66
10	d18			 Verbindung 93	71
15	d19			 Verbindung 65	65
20	d20			 Verbindung 95	73
25	d21			 Verbindung 96	70
30	d22			 Verbindung 97	75

5	d23				76
10	d24				68
15	d25				79
20	d26				74
25	d27				64

5	d28			 Verbindung 103	68
10	d30			 Verbindung 104	67
15	d31			 Verbindung 105	73
20	d32			 Verbindung 106	70

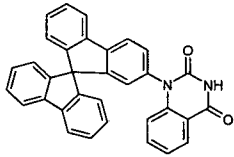
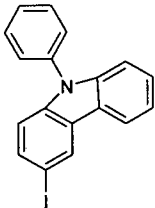
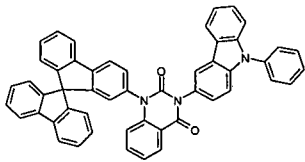
5	d33			 Verbindung 107	72
10	d34			 Verbindung 108	75
15	d35			 Verbindung 109	77
20	d38	 [86-96-4]		 Verbindung 1	79

5	d39	 [86-96-4]	 [1591-31-7]	 Verbindeung 2	75
10	d40	 [86-96-4]	 [171408-76-7]	 Verbindeung 34	69
15	d41	 [86-96-4]	 [502161-03-7]	 Verbindeung 6	65
20	d42	 [97308-04-8]	 [87666-86-2]	 Verbindeung 116	71

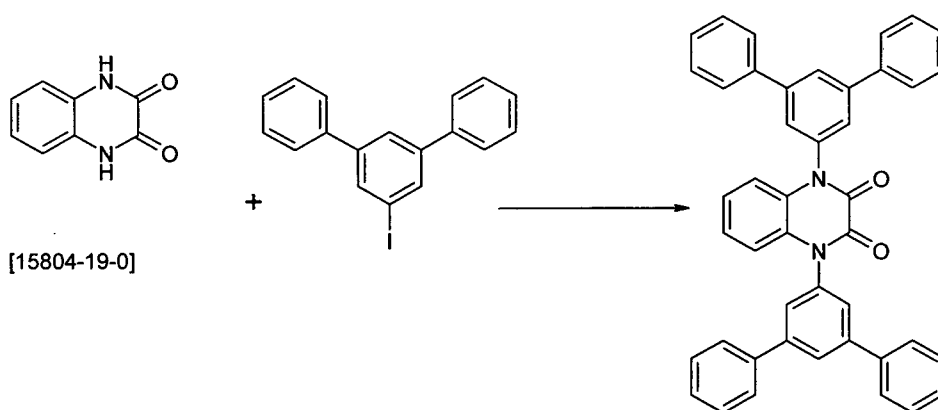
Analog können mit einem Äquivalent monosubstituierte Chinazolin-2,4-dion-Verbindungen hergestellt werden:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute [%]
30				

5	d43	 [86-96-4]			77
10	d44	 [86-96-4]	 [502161-03-7]		75
15	d45	 [86-96-4]	 [171408-76-7]		74
20	d46		 [1369587-63-2]	 Verbindung 117	73
25	d47		 [1591-31-7]	 Verbindung 118	70

d48		 [502161-03-7]		69
			Verbindung 119	

Beispiel e: 1,4-Bis-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-1,4-dihydro-chinoxalin-2,3-dion



Verbindung 164

5,6g (40mmol) 6-Phenyl-1H-chinazolin-2,4-dion und 30 g (85 mmol) 4-Iodbenzol und 44,7 g (320 mmol) Kaliumcarbonat, 3 g (16 mmol) Kupfer(I)-iodid und 3,6 g (16 mmol) 1,3-Di-(pyridin-2-yl)-propan-1,3-dion werden im 100 ml DMF bei 150 °C für 30 h gerührt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Essigester zweimal extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum ($p = 5 \times 10^{-5}$ mbar) sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9%. Die Ausbeute beträgt 14 g (23 mmol) 61 % der Theorie.

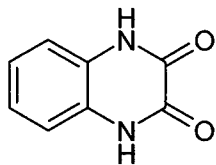
Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute [%]

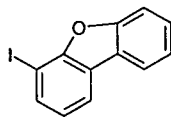
5	e1	 [15804-19-0]	 [374077-23-3]	 Verbindung 172	56
10	e2	 [15804-19-0]	 [502161-03-7]	 Verbindung 170	54

5

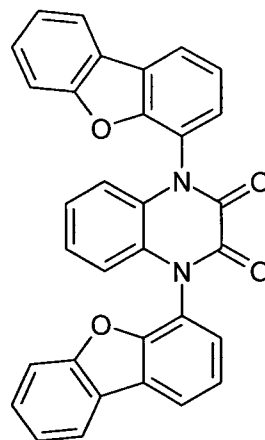
e3



[15804-19-0]



[65344-26-5]

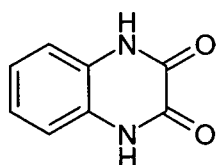


Verbindung 178

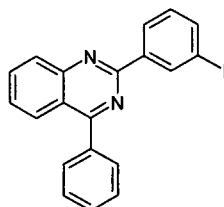
62

10

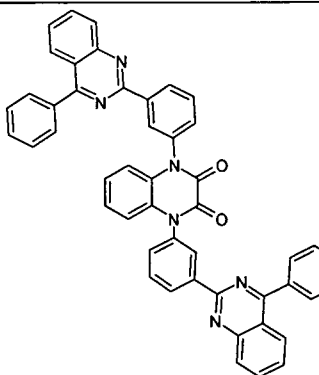
e4



[15804-19-0]



[1522379-08-3]



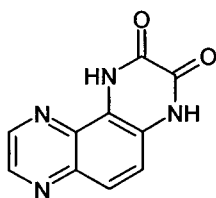
Verbindung 181

60

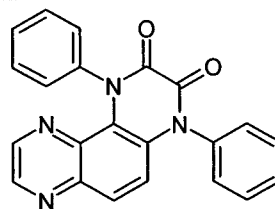
15

20

e5



[71222-60-1]

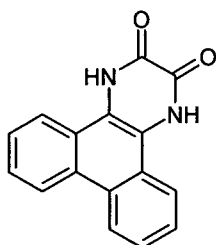


Verbindung 184

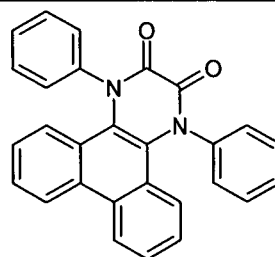
57

25

e6



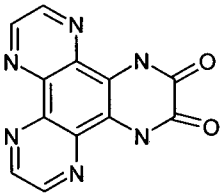
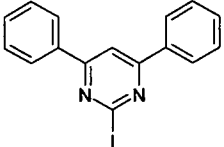
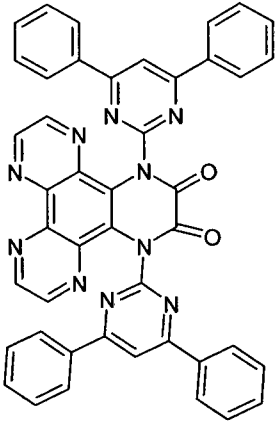
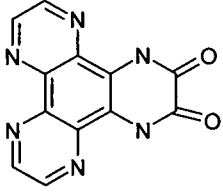
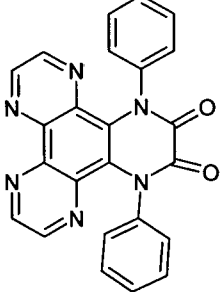
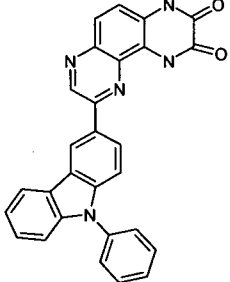
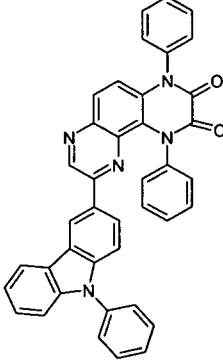
[1408317-52-1]

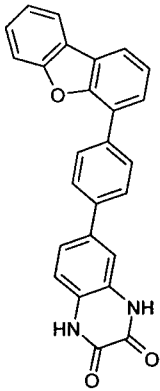
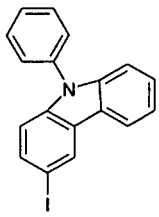
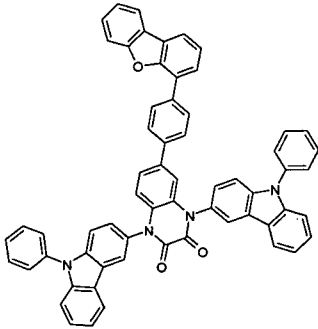
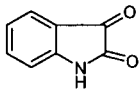
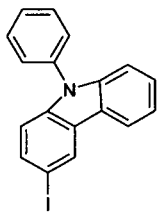
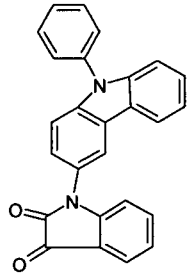
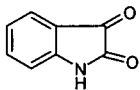
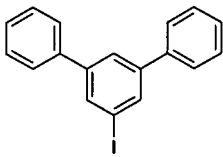
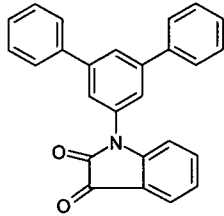
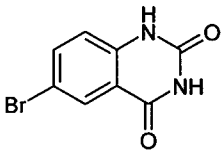
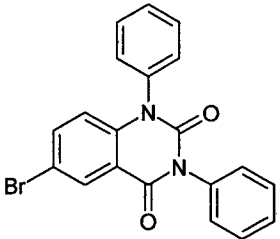


Verbindung 186

55

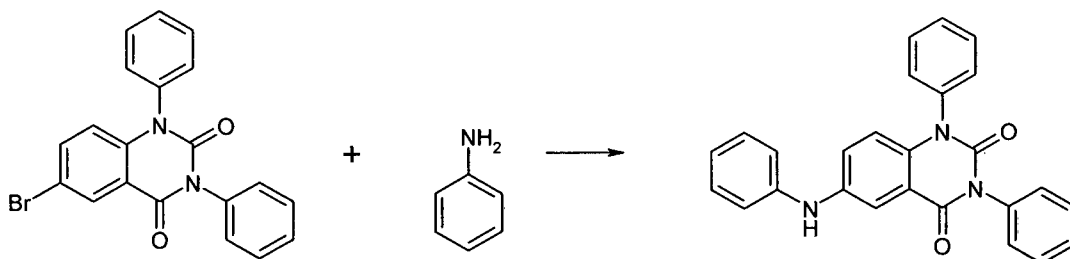
30

5	e7	 [1467073-25-1]	 [374077-23-3]	 Verbindung 187	52
10					
15	e8	 [1467073-25-1]		 Verbindung 188	63
20					
25	e9			 Verbindung 199	60

5	e10		 [502161-03-7]	 Verbindung 201	57
10	e11	 [91-56-5]	 [502161-03-7]	 Verbindung 141	53
15	e12	 [91-56-5]	 [87666-86-2]	 Verbindung 142	52
20	e13	 [88145-89-5]		 Verbindung 120	45

Beispiel f: 1,3-Diphenyl-6-phenylamino-1H-quinazoline-2,4-dion

5



Verbindung 121

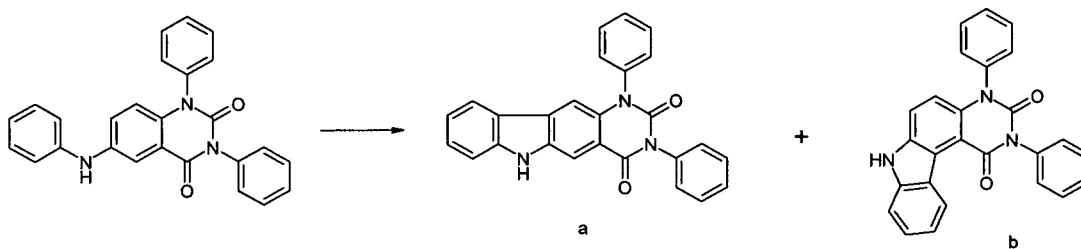
10

71,9 g (183 mmol) 6-Bromo-1,3-diphenyl-1H-quinazoline-2,4-dione, 20 ml Anilin (220 mmol), 1,5 g DPPF (2,7 mmol), 0,5 g Palladium(II)acetat und 45 g Natrium-tert-butylat (486 mmol) werden in 1,5 l Toluol 18 h unter Schutzatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand wird aus Heptan/Essigester umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 54 g (110 mmol, 57%).

15

Beispiel g: 1,3-Diphenyl-1,6-dihydro-pyrimido[5,4-b]carbazole-2,4-dion (a) und 2,4-Diphenyl-4,7-dihydro-pyrimido[4,5-c]carbazole-1,3-dion (b)

20



Verbindung 123

Verbindung 122

25

14 g (35 mmol) 1,3-Diphenyl-6-phenylamino-1H-quinazoline-2,4-dion, 0,4 g Palladium(II)acetat (1,78 mmol) und 0,5 g Kaliumcarbonat (3,62 mmol) werden in 35 ml Pivalinsäure versetzt und das Gemisch bei 120 °C für 9 h gerührt. Nach dieser Zeit erfolgt die Zugabe von 0,4 g Palladium(II)acetat (1,78 mmol) und das Gemisch wird weiter bei 120 °C für 9 h gerührt. Dann werden 200 ml Dichlormethan und 0,1 M Na_2CO_3 -Lösung zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organische Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird

30

chromatographisch getrennt. Die Ausbeute beträgt 3g (9,9 mmol) (a) und 9 g 29 mmol) (b).

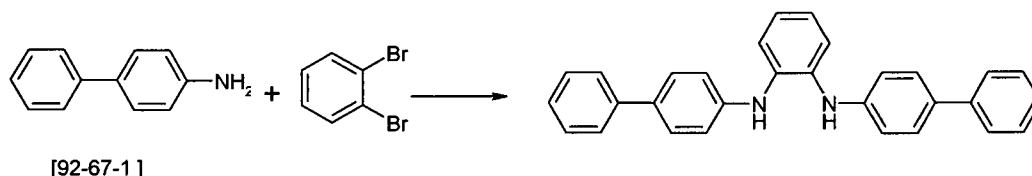
Analog **Beispiel g** können folgende Verbindungen erhalten werden:

5	Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute [%]
10	g1				56
15	g2				51
20	g3				63
25	g4				62
30					

Beispiel h: Allgemeine Synthese von N,N'-Diaryl-1,2-benzoldiamin

In 660 ml entgastes Toluol wird 1,06 g (4,75 mmol) Pd(OAc)₂ und 14,46 ml (14,46 mmol) Tri-*tert*-butylphosphin (1M Lösung in Toluol) zugegeben und 5 min. gerührt. Dann wird die Lösung mit 240 mmol des 1,2-Dibrombenzol-derivats, 505 mmol des Arylamins und 67,22 g (700 mmol) Natrium-*tert*-butylat versetzt, nachentgast und 10 h bei 140 °C unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 600 ml NH₄Cl-Lösung und 150 ml Essigsäureethylester versetzt, Phasen getrennt, mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Feststoff wird in Toluol gelöst und über Celite abfiltriert. Das Rohprodukt wird mit Heptan heiß ausgerührt.

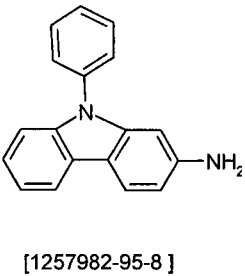
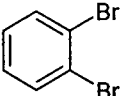
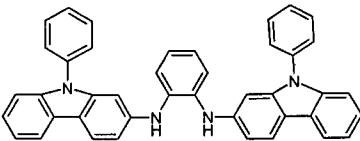
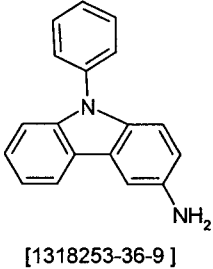
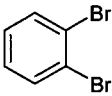
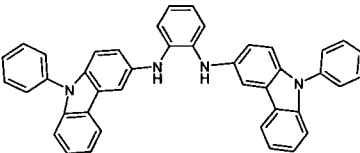
Beispiel h1: Synthese von N,N'-Bis(biphenyl-4-yl)-1,2-benzoldiamin



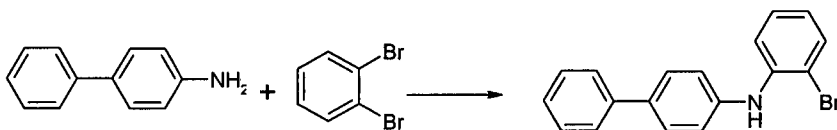
Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift gemäß Beispiel h aus 56,6 g (240 mmol) 1,2-Dibrombenzol und 85,4g (505 mmol) 4-Aminobiphenyl. Der ausgefallene Feststoff wird aus Toluol/Acetonitril (5:1) umkristallisiert und der Rückstand mit MeOH gewaschen. Dabei erhält man 78 g (189 mmol) eines kristallinen Feststoffs. Die Gesamtausbeute beträgt 80 %.

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
25				

5	h2	 [1257982-95-8]			77%
10	h3	 [1318253-36-9]			79%

15 Beispiel j: Synthese von Biphenyl-4-yl-(2-bromo-phenyl)-amin



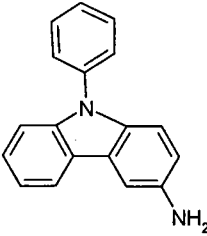
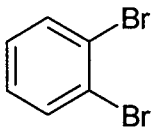
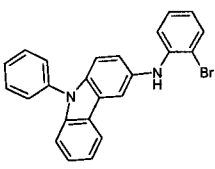
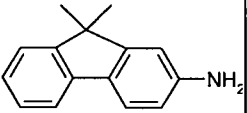
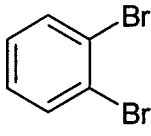
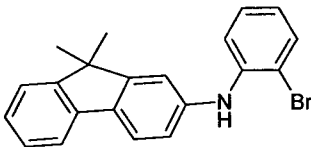
20 Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift gemäß Beispiel h aus 118 g (700 mmol) 1,2-Dibrombenzol und 85,4g (505 mmol) 4-Amino-biphenyl. Der ausgefallene Feststoff wird aus Toluol/Acetonitril (5:1) umkristallisiert und der Rückstand mit MeOH gewaschen. Dabei erhält man

25 82 g (255 mmol) eines kristallinen Feststoffs. Die Gesamtausbeute beträgt 71 %.

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
------	---------	---------	---------	----------

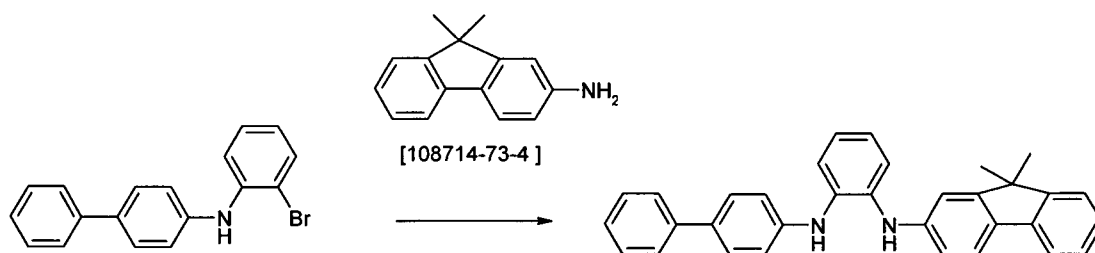
5

j1	 [1318253-36-9]			77%
j2	 [108714-73-4]			71%

10

Beispiel i: Synthese von Biphenyl-4-yl-(2-bromo-phenyl)-amin

15



20

Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift gemäß Beispiel h aus 105,5 g (505 mmol) Biphenyl-4-yl-(2-bromo-phenyl)-amin und 163 g (505 mmol) 9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-ylamine. Der ausgefallene Feststoff wird aus Toluol/Acetonitril (5:1) umkristallisiert und der Rückstand mit MeOH gewaschen. Dabei erhält man 146 g (324 mmol) eines kristallinen

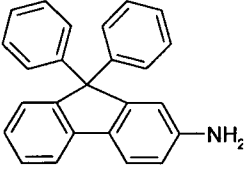
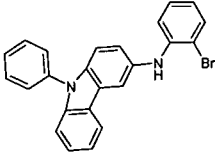
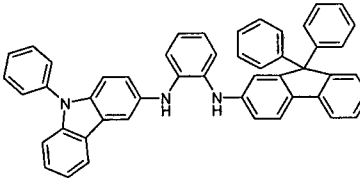
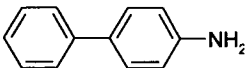
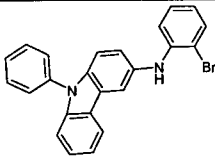
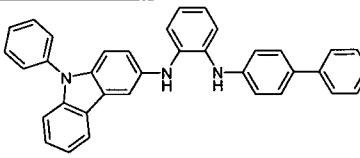
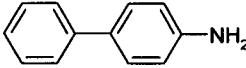
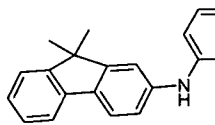
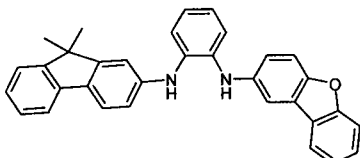
25

Feststoffs. Die Gesamtausbeute beträgt 87 %.

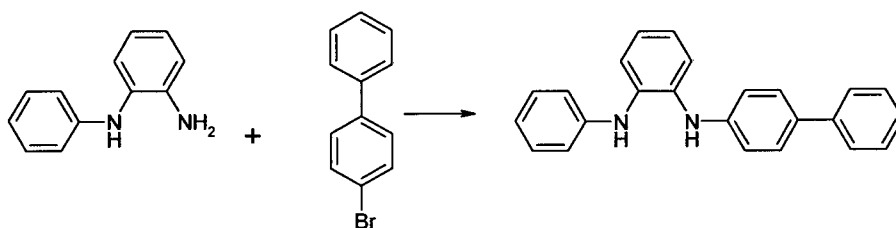
Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute

30

5	i1	 [1268519-74-9]			76%
10	i2	 [92-67-1]			79%
15	i3	 [92-67-1]			83%

20 Beispiel k: Synthese von N-Biphenyl-4-yl-N'-phenyl-1,2-benzoldiamin



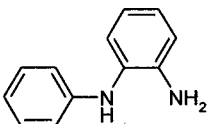
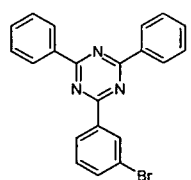
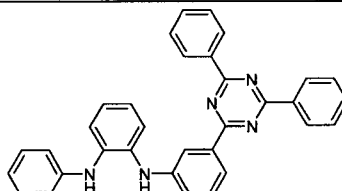
25

In 660 ml entgastes Toluol wird 0,35 g (1,58 mmol) Pd(OAc)₂ und 4,8 ml (4,86 mmol) Tri-*tert*-butylphosphin (1M Lösung in Toluol) zugegeben und 5 min. gerührt. Dann wird die Lösung mit 37,2 g (160 mmol) 4-Brombiphenyl, 29,4g (160 mmol) N-Phenyl-o-phenylendiamin und 22,4 g (233 mmol) Natrium-*tert*-butylat versetzt, nachentgast und 10 h bei 140 °C unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 200 ml NH₄Cl-Lösung und 50 ml Essigsäureethylester versetzt, Phasen

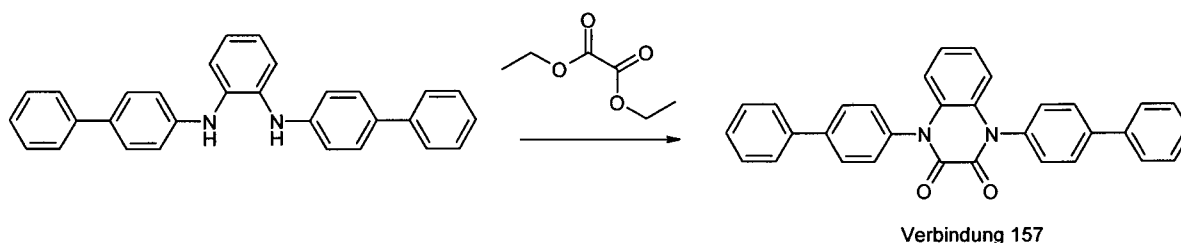
30

getrennt, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Feststoff wird in Toluol gelöst und über Celite abfiltriert. Das Rohprodukt wird mit Heptan heiß ausgerührt und mit MeOH gewaschen. Dabei erhält man 47 g (140 mmol) eines kristallinen Feststoffs. Die Gesamtausbeute beträgt 80 %.

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
ka		 [864377-31-1]		67%

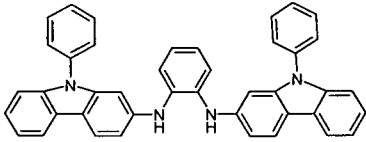
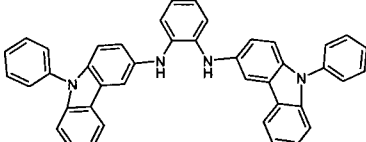
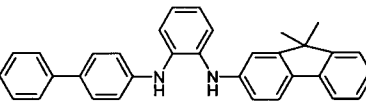
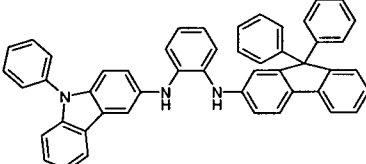
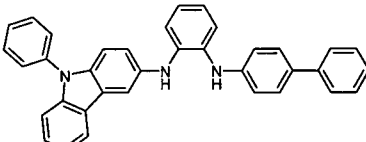
Beispiel I: 1-Biphenyl-4-yl-4-{4-[(E)-((Z)-1-propenyl)-buta-1,3-dienyl]-phenyl}-1,4-dihydro-chinoxalin-2,3-dione



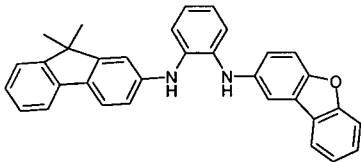
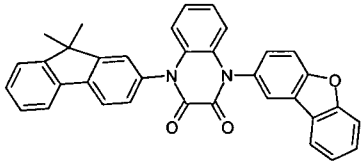
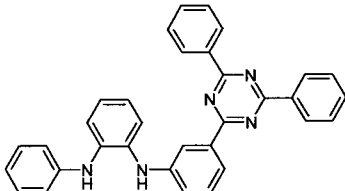
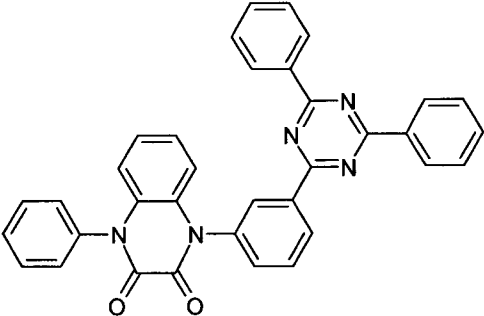
Eine Mischung aus 50 ml Oxalsäurediethylester und 78,2 g (190 mmol) N,N'-Bis-biphenyl-4-yl-benzene-1,2-diamin wird für 24 Stunden unter einer Argonatmosphäre auf 160°C erhitzt. Hierbei wird kontinuierlich der sich bildende Ethanol abdestilliert. Die Reaktionsmischung wird in Vakuum zur Trockne eingeeengt und der verbleibende Rückstand zweimalig aus Ethanol umkristallisiert. Dabei erhält man 67 g (144 mmol) eines kristallinen Feststoffs. Die Gesamtausbeute beträgt 76 %

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

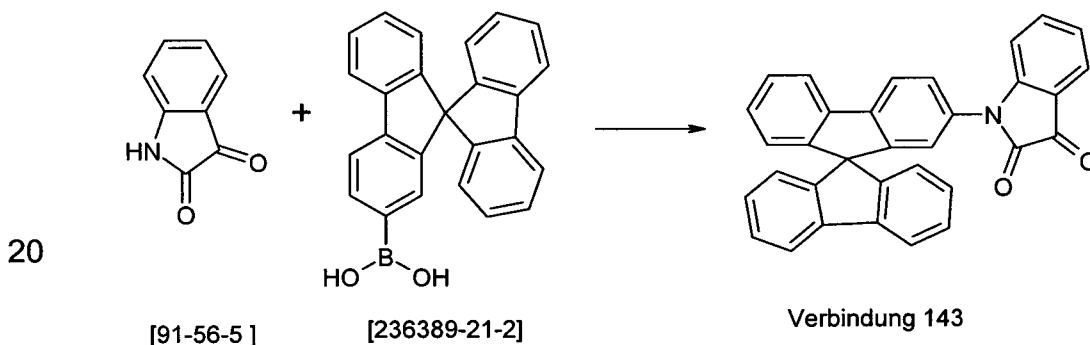
Bsp.	Edukt 1	Produkt	Aus-
------	---------	---------	------

			beute
5	11	 Verbindung 162	70%
10	12	 Verbindung 170	72%
15	13	 Verbindung 202	75%
20	14	 Verbindung 203	69%
25	15	 Verbindung 204	81%

30

5 16		 Verbindung 205	80%
10 17		 Verbindung 206	63%

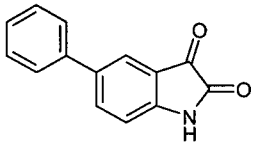
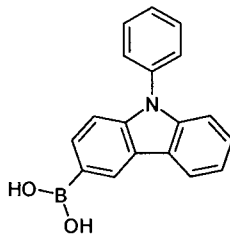
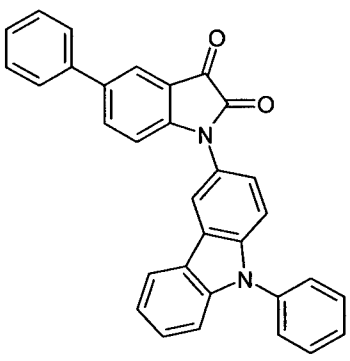
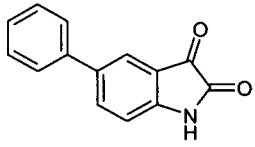
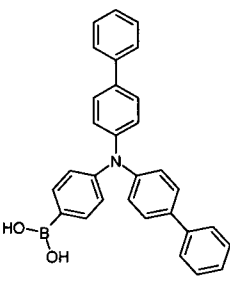
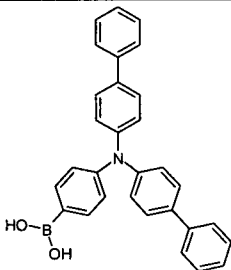
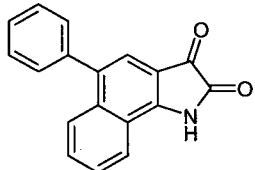
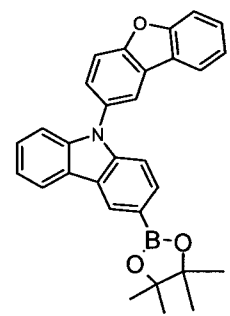
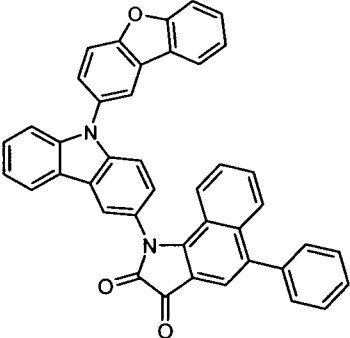
15 **Beispiel m: 1-(9,9'-Spiro[9H-flouren-2-yl)-1H-indole-2,3-dione**

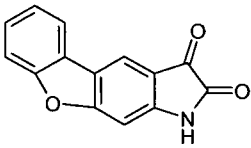
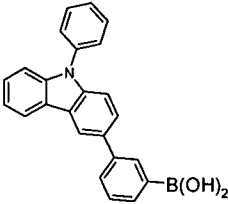
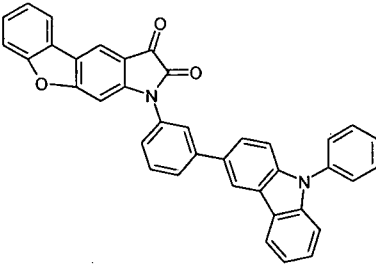
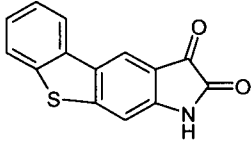
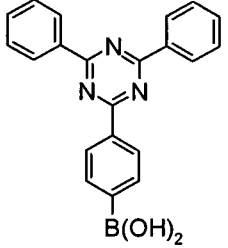
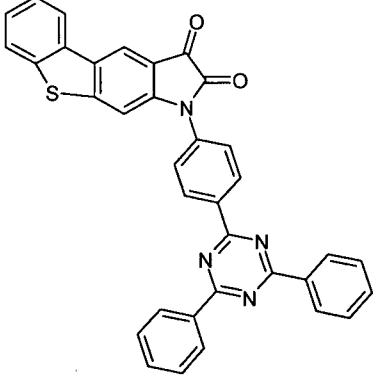
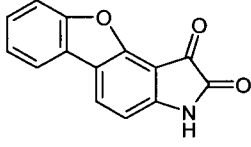
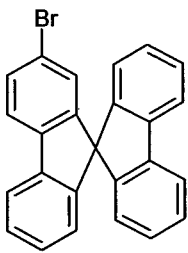
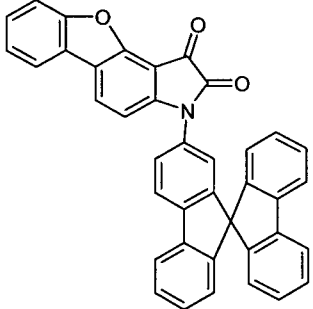


25 14,7g (100 mmol) Spiro-9,9'-bifluorene-2-boronsäure, 12 g (34 mmol) 1H-Indol-2,3-dion und 64 g (52 mmol) Kupferpulver, 12 ml (88 mmol) NEt₃ werden in 800 mL CH₂Cl₂ suspendiert und mit etwas Molekularsieb 4A° versetzt und kräftig 28h bei Raumtemperatur gerührt. und die Reaktionsmischung wird

30 16 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die Mischung mit 40 ml MeOH versetzt und abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan / umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 12,1 g (26 mmol), entsprechend 79% der Theorie.

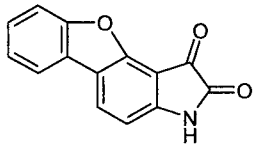
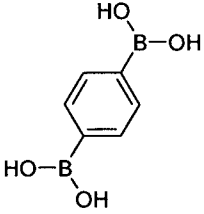
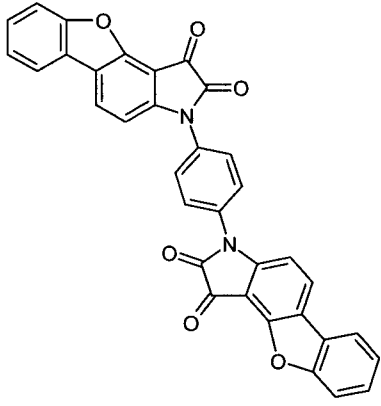
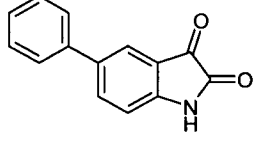
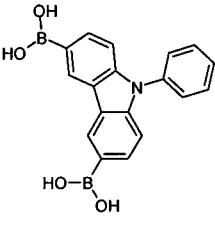
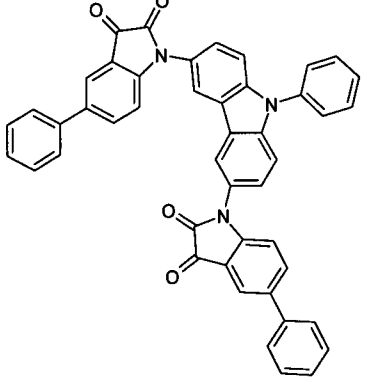
Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5 m1	 [109496-98-2]	 [854952-58-2]	 Verbindung 144	78%
10 m2	 [109496-98-2]	 [943836-24-6]	 [943836-24-6]	77%
15 m3	 [109590-62-7]	 [1338488-91-7]	 Verbindung 146	73%

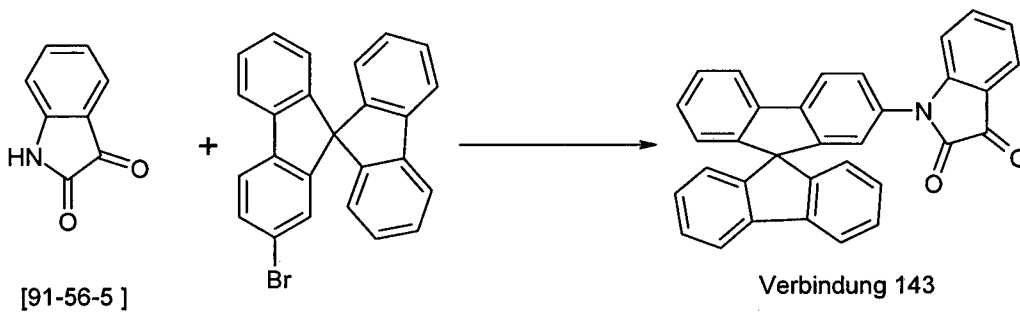
5	m4	 [6783-68-2]	 [854952-60-6]	 Verbindung 147	81%
10	m5	 [292082-22-5]	 [1313018-07-3]	 Verbindung 148	74%
20	m6	 [6783-66-0]	 [171408-76-7]	 Verbindung 149	70%

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden nach der Vorschrift gemäß Beispiel m aus 250 mmol) Aryl-boronsäure und 20 mmol 1H-Indol-2,3-dion. Der ausgefallene Feststoff wird aus Toluol/Acetonitril (5:1) umkristallisiert und der Rückstand mit MeOH gewaschen. Der Rückstand

wird aus Toluol und aus Dichlormethan umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %.

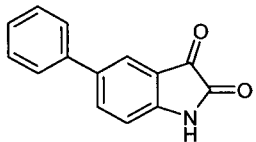
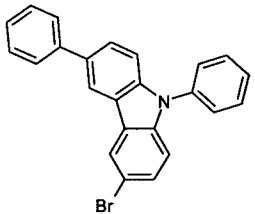
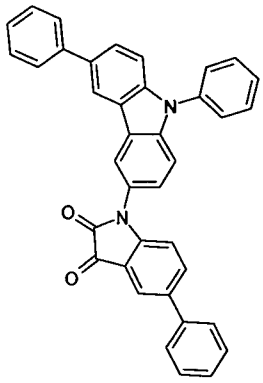
Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5				
10	 [6783-66-0]	 [4612-26-4]	 Verbindeung 150	52%
15				
20	 [109496-98-2]	 [1135916-40-3]	 Verbindeung 151	49%

Beispiel n: 1-(9,9'-Spiro[9H-flouren-2-yl])-1H-indole-2,3-dione

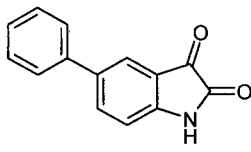
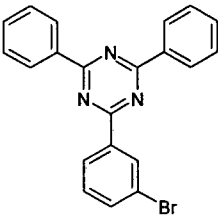
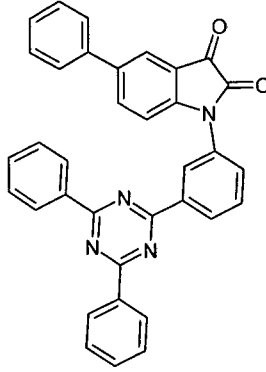


14,7g (102,4 mmol) 1H-Indol-2,3-dion, 44 g (112 mmol) Spiro-9,9'-bifluor-2-boronsäure und 2,3 (10,2 mmol) 1,3-Di[2-pyridyl]-1,3-propandion, 28,3 g (204 mmol) Kaliumcarbonat und 1,9 g (10,2) Kupferiodid werden im 1000 ml DMF unter Rückfluss 90h gerührt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Essigester zweimal extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert und chromatographisch (EtOAc/Hexan: 2/3) gereinigt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 36 g (79 mmol), entsprechend 80 % der Theorie.

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
n1	 [109496-98-2]	 [1160294-85-8]	 Verbindung 152	76%

5

n2	 [109496-98-2]	 864377-31-1]	 Verbindung 153	82%
----	--	---	--	-----

10

Beispiel 1: Herstellung der OLEDs

15

20

In den folgenden Beispielen E1 bis E11 (siehe Tabellen 1.1 und 1.2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Gereinigte Glasplättchen (Reinigung in Miele Laborspülmaschine, Reiniger Merck Extran), die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind werden 25 Minuten mit UV-Ozon vorbehandelt (UV-Ozon Generator PR-100, Firma UVP) und innerhalb 30min zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert) und anschließend bei 180°C 10min lang ausgeheizt. Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

25

30

Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Loch-transportschicht (HTL) / Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / Optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / Optionale Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1.1 zu entnehmen. Die weiteren zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien und der verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 1.3 gezeigt.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie d46:BIC1:TEG1(50%:40%:10%) bedeutet hierbei, dass die Verbindung 117 in einem Volumenanteil von 50%, BIC1 in einem Anteil von 40% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 1.2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m² erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m².

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 1.2 zusammengefasst.

Tabelle 1.1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
E1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC2:d1:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	—
E2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC2:d4:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	—
E3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	d11:TEG1 (85%:15%) 30nm	—	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	—
E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	g2:TEG1 (85%:15%) 30nm	—	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	—

5

10

E5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	d46:TEG1 (85%:15%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	—
E6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	d46:BIC1:TEG1 (50%:40%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	—
E7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC2:e2:TEG1 (55%:35%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	—
E8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (85%:15%) 30nm	—	I7 40nm	LiQ 3nm
E9	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (85%:15%) 30nm	IC1 10nm	n2 30nm	LiQ 3nm
E10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	I7:BIC1:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	—
E11	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	d46:TER1 (92%:8%) 40nm	—	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	—

Tabelle 1.2: Daten der OLEDs

15

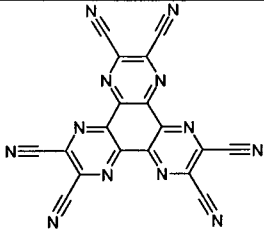
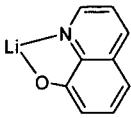
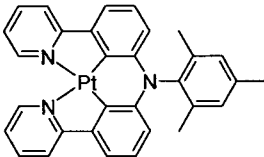
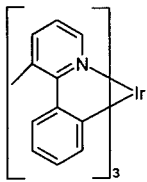
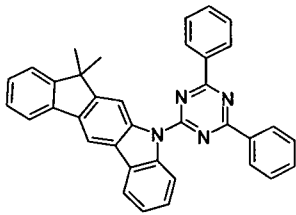
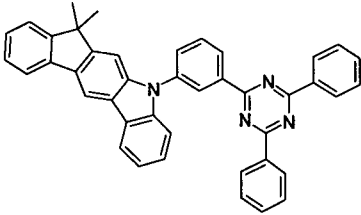
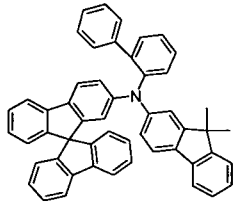
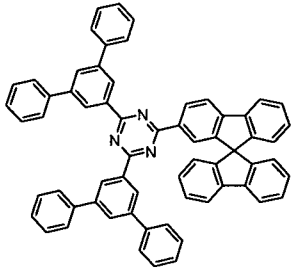
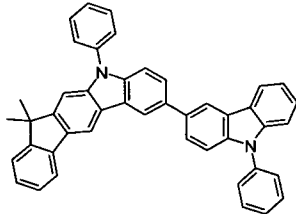
20

25

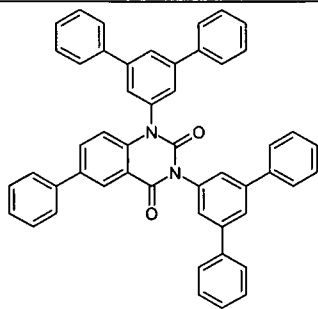
30

Bsp.	U10 00 (V)	SE10 00 (cd/A)	LE10 00 (lm/W)	EQ E 100 0	CIE x/y bei 1000 cd/m ²
E1	3.3	49	47	13.6 %	0.33/0.62
E2	3.7	54	46	15.4 %	0.35/0.61
E3	3.6	53	45	15.0 %	0.34/0.62
E4	4.3	50	38	14.3 %	0.36/0.61
E5	3.3	58	54	16.1 %	0.34/0.62
E6	3.4	56	51	15.5 %	0.34/0.62
E7	3.3	47	45	13.3 %	0.35/0.62
E8	3.5	63	57	17.5 %	0.34/0.62
E9	4.7	56	38	15.7 %	0.33/0.62
E10	3.4	56	51	15.6 %	0.34/0.62
E11	4.8	10.3	6.7	11.1 %	0.67/0.33

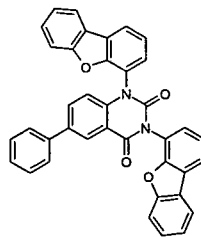
Tabelle 1.3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

5		
	HATCN	LiQ
10		
	TER1	TEG1
15		
	IC1	IC2
20		
	SpMA1	ST1
25		
	BIC1	

5

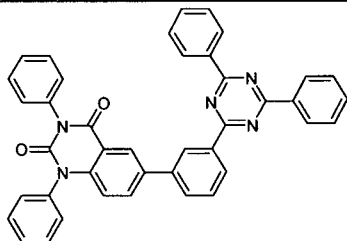


d1 = Verbindung 111

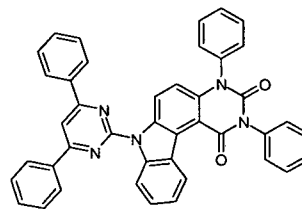


d4 = Verbindung 114

10

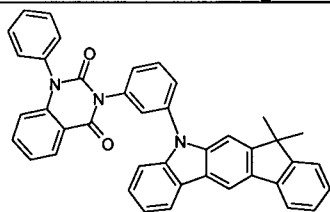


d11 = Verbindung 86

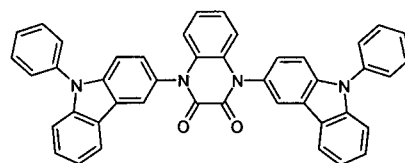


g2 = Verbindung 56

15

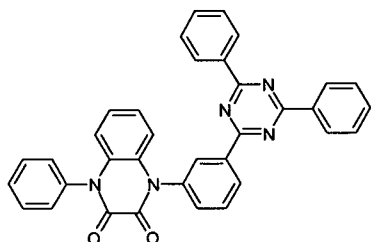


d46 = Verbindung 117

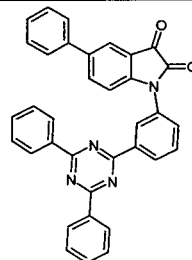


e2 = Verbindung 170

20



17 = Verbindung 206



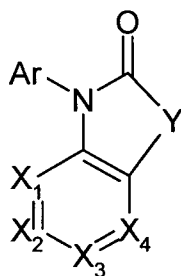
n2 = Verbindung 153

25

30

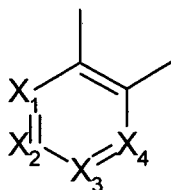
Patentansprüche

- Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1)



Formel (1)

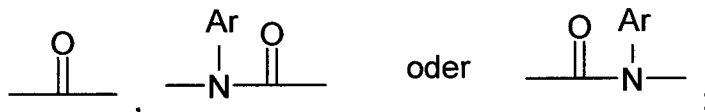
oder mindestens zwei Verbindungen der Formel (1), die über mindestens ein gemeinsames aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem Ar verbunden sind oder mindestens zwei Verbindungen der Formel (1), die eine gemeinsame Struktureinheit



haben,

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

X_1, X_2, X_3, X_4 sind jeweils unabhängig voneinander CR oder N;
Y ist bei jedem Auftreten



Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1

substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar^1 , welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^1)$, $C(R^1)_2$ oder O, miteinander verbrückt sein;

- 5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, CHO, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $N(Ar^1)_2$, $N(R^1)_2$, $C(=O)Ar^1$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)(Ar^1)_2$, $CR^2=CR^2Ar^1$, $C\equiv CAr^1$, OSO_2R^1 ;
- 10 einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, wobei die genannten Kohlenwasserstoffgruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere nicht-
- 15 benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $-C\equiv C-$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, $P(=O)(R^1)$, SO, SO_2 , NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können;
- 20 einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann,
- einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann,
- 25 einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann,
- oder einer Kombination dieser Systeme,
- wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein mono-
- 30 cyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann oder

wobei der Substituent R von X₁ und/oder der Substituent R von X₄ zusammen mit dem jeweils benachbarten N-Ar ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

R¹ ist jeweils unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, einer geradkettigen oder verzweigten Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen ersetzt sein können,

wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R¹ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können und

R² ist jeweils unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei auch zwei oder mehrere Reste R² miteinander ein Ringsystem bilden können.

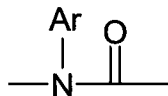
2. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1, ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen lichtemittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen farbstoffsensibilisierten Solarzellen, Solarzellen enthaltend Perovskit, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren,

organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektro-chemischen Zellen, organischen Laserdioden und Organic Plasmon Emitting Devices.

- 5 3. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) als Matrixmaterial für einen fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Emitter und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransport-
- 10 schicht eingesetzt wird.

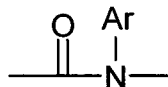
4. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Y in Formel (1)

15



bedeutet und Ar jeweils unabhängig voneinander eine in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat.

- 20 5. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Y in Formel (1)

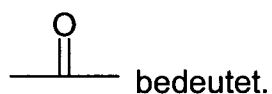


bedeutet und Ar jeweils unabhängig voneinander eine in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat.

25

6. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Y in Formel (1)

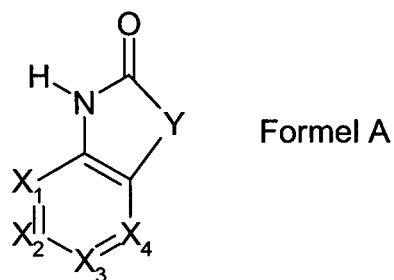
30



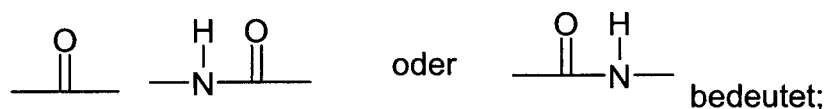
7. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Variable der Gruppe X_1 , X_2 , X_3 und X_4 N bedeutet und die restlichen Variablen CR bedeuten und R jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat.

8. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Variablen X_1 , X_2 , X_3 und X_4 CR bedeuten und R jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1), wie definiert in Anspruch 1, durch eine Kupplungsreaktion an der N-H-Gruppe von Verbindungen der Formel A,



wobei X_1 , X_2 , X_3 und X_4 eine in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und Y bei jedem Auftreten



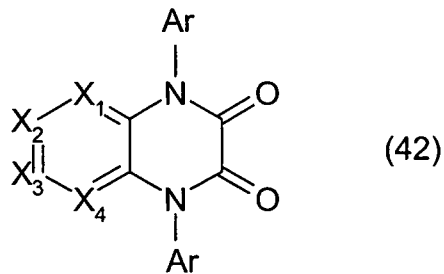
mit Verbindungen der Formel B,

Ar-L

Formel B,

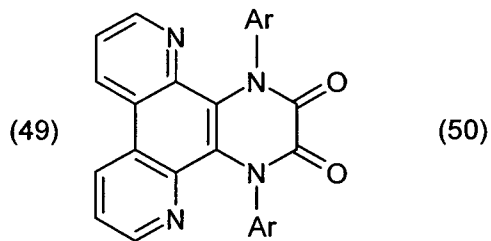
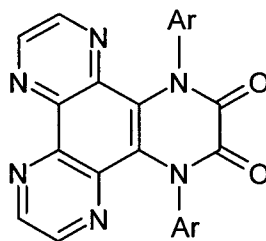
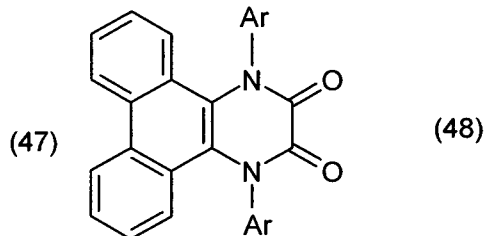
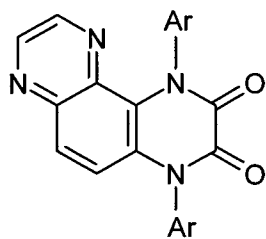
wobei Ar eine in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und L einer Abgangsgruppe entspricht, die für die Kupplungsreaktion geeignet ist.

10. Verbindungen der Formel (42),



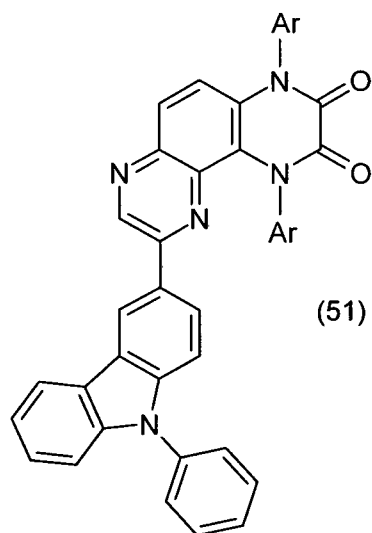
wobei X_1 , X_2 , X_3 und X_4 jeweils unabhängig voneinander CR bedeuten, wobei der Substituent R von X_1 und/oder der Substituent R von X_4 zusammen mit dem jeweils benachbarten N-Ar ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, und Ar, R, R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

11. Verbindungen der Formeln (47) bis (51)



und

5



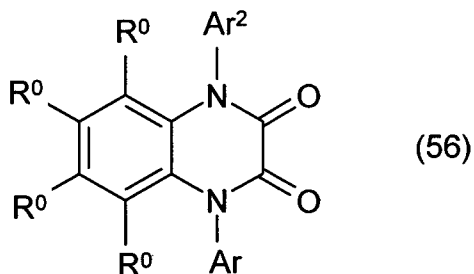
(51)

10

wobei Ar jeweils unabhängig voneinander eine in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

12. Verbindungen der Formel (56)

15



(56)

20

wobei

Ar ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-60 aromatischen Ringatomen bedeutet, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R¹ substituiert sein kann,

25

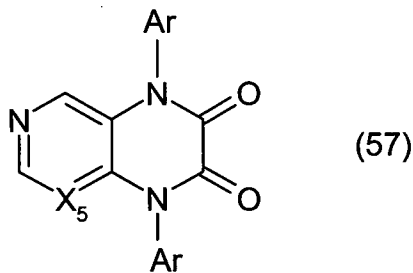
Ar² ein aromatisches Ringsystem mit 13 bis 40 C-Atomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 4 bis 40 C-Atomen bedeutet, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R¹ substituiert sein kann,

30

R⁰ jeweils unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einer geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, einer geradkettigen oder verzweigten Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem Ringsystem mit 5 bis 30

aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen ersetzt sein können, ausgewählt wird und
wobei R¹ und R jeweils unabhängig voneinander eine Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 angegeben.

13. Verbindungen der Formel (57),



wobei

X₅ CR oder N entspricht und Ar und R eine in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

14. Formulierungen enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13.
15. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13 in elektronischen Vorrichtungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/000034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/54
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAJUMDER ARPI ET AL: "Air-stable palladium(0) phosphine sulfide catalysts for Ullmann-type C-N and C-O coupling r", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 781, 14 January 2015 (2015-01-14), pages 23-34, XP029200459, ISSN: 0022-328X, DOI: 10.1016/J.JORGANCHEM.2014.11.018 abstract; table 6	9
A	----- WO 2013/071217 A1 (OSI PHARM LLC) 16 May 2013 (2013-05-16) abstract	1-15
A	----- WO 2014/056567 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 17 April 2014 (2014-04-17) cited in the application abstract ----- -/-	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 April 2016

Date of mailing of the international search report

25/04/2016

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

Welter, Steve

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/000034

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KUETHE J T ET AL: "Synthesis of disubstituted imidazo[4,5-b]pyridin-2-ones", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 69, no. 22, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 7752-7754, XP002605487, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/J0048887V [retrieved on 2004-09-25] abstract; compound 36 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/000034

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013071217 A1	16-05-2013	EP 2776444 A1	17-09-2014
		JP 2015501793 A	19-01-2015
		US 2014315911 A1	23-10-2014
		WO 2013071217 A1	16-05-2013

WO 2014056567 A1	17-04-2014	EP 2906661 A1	19-08-2015
		JP 2016500675 A	14-01-2016
		US 2015270495 A1	24-09-2015
		WO 2014056567 A1	17-04-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/54
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MAJUMDER ARPI ET AL: "Air-stable palladium(0) phosphine sulfide catalysts for Ullmann-type C-N and C-O coupling r", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 781, 14. Januar 2015 (2015-01-14), Seiten 23-34, XP029200459, ISSN: 0022-328X, DOI: 10.1016/J.JORGANCHEM.2014.11.018 Zusammenfassung; Tabelle 6 -----	9
A	WO 2013/071217 A1 (OSI PHARM LLC) 16. Mai 2013 (2013-05-16) Zusammenfassung -----	1-15
A	WO 2014/056567 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 17. April 2014 (2014-04-17) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ----- -/-	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. April 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/04/2016

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

Welter, Steve

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	KUETHE J T ET AL: "Synthesis of disubstituted imidazo[4,5-b]pyridin-2-ones", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 69, Nr. 22, 1. Januar 2004 (2004-01-01), Seiten 7752-7754, XP002605487, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/J0048887V [gefunden am 2004-09-25] Zusammenfassung; Verbindung 36 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/000034

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2013071217	A1	16-05-2013	EP	2776444	A1	17-09-2014		
			JP	2015501793	A	19-01-2015		
			US	2014315911	A1	23-10-2014		
			WO	2013071217	A1	16-05-2013		

WO 2014056567	A1	17-04-2014	EP	2906661	A1	19-08-2015		
			JP	2016500675	A	14-01-2016		
			US	2015270495	A1	24-09-2015		
			WO	2014056567	A1	17-04-2014		
