

(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. Februar 2016 (18.02.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/023608 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
C07D 333/00 (2006.01) *C07D 209/88* (2006.01)
C07D 307/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/001456

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juli 2015 (15.07.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14002819.2 13. August 2014 (13.08.2014) EP

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

(72) Erfinder: **PARHAM, Amir Hossain**; Roemischer Ring
26, 60486 Frankfurt am Main (DE). **EBERLE, Thomas**;
Willy-Brandt-Strasse 6, 76829 Landau (DE). **JATSCH,**
Anja; Josef-May-Strasse 2, 60489 Frankfurt am Main
(DE). **GROSSMANN, Tobias**; Reuterallee 71, 64297
Darmstadt (DE). **KROEBER, Jonas Valentin**; Fahrgasse
4, 60311 Frankfurt am Main (DE). **ANEMIAN, Rémi**
Manouk; Copious 2-101, 1st Floor, Hannam-dong,
Yongsan-gu, Seoul 657-169 (KR).

(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)



WO 2016/023608 A1

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to electron-poor heteroaromatics, which are substituted with dibenzofuran derivatives or dibenzothiophene derivatives and with carbazoles or amines, in particular for use as triplet matrix materials in organic electroluminescent devices. The invention further relates to a method for producing the compounds according to the invention and to electronic devices comprising same.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft elektronenarme Heteroaromaten, welche mit Dibenzofuran- bzw. Dibenzothiophenderivaten und mit Carbazolen bzw. Aminen substituiert sind, insbesondere für die Verwendung als Triplettmatrixmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen.

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft elektronenarme Heteroaromaten, welche mit Dibenzofuran- bzw. Dibenzothiophenderivaten und mit Carbazolen bzw. Aminen substituiert sind, insbesondere für die Verwendung als
5 Tripletmatrixmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen.

10 Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in 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 häufig metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz
15 zeigen. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Tripletmission (Phosphoreszenz) zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Die Eigenschaften
20 phosphoreszierender OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettemittlern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien wie zum Beispiel Matrixmaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu
25 deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen.

Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Carbazolderivate (z. B. gemäß WO 2014/015931), Indolocarbazolderivate (z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746) oder Indenocarbazolderivate (z. B.
30 gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455), insbesondere solche, die mit elektronenarmen Heteroaromaten wie Triazin substituiert sind, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Aus der WO 2011/046182 sind Carbazol-Arylen-Triazin-Derivate bekannt, welche am Triazin mit einer Fluorenylgruppe substituiert sind. Aus der WO
35 2013/077352 sind Triazinderivate bekannt, worin die Triazingruppe über

-2-

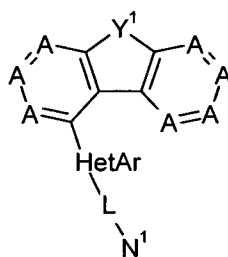
eine divalente Arylengruppe an eine Dibenzofurangruppe gebunden ist. Diese Verbindungen sind als Lochblockiermaterialien beschrieben. Eine Verwendung dieser Materialien als Host für phosphoreszierende Emitter ist nicht offenbart. Aus der KR 2014-0046541 sind Carbazol-Triazin-Dibenzofuran- bzw. Carbazol-Triazin-Dibenzothiophen-Verbindungen bekannt, wobei das Dibenzofuran bzw. Dibenzothiophen über dessen 4-Position an das Triazin gebunden ist.

Generell besteht bei Materialien für die Verwendung als Matrixmaterialien noch Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer, aber auch in Bezug auf die Effizienz und die Betriebsspannung der Vorrichtung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer phosphoreszierenden oder fluoreszierenden OLED eignen, insbesondere als Matrixmaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzustellen, welche sich für rot, gelb und grün phosphoreszierende OLEDs und gegebenenfalls auch für blau phosphoreszierende OLEDs eignen und die zu hoher Lebensdauer, guter Effizienz und geringer Betriebsspannung führen.

Überraschend wurde gefunden, dass Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Verbindungen gemäß der folgenden Formel (1) enthalten, Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen, insbesondere beim Einsatz als Matrixmaterial für phosphoreszierende Dotanden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1),



Formel (1)

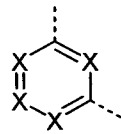
-3-

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

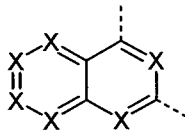
- 5 A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N, wobei maximal zwei Gruppen A pro Cyclus für N stehen;
- Y¹ ist O oder S;
- 10 L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

HetAr ist eine Gruppe der folgenden Formel (2) oder (3),

15



Formel (2)



Formel (3)

20

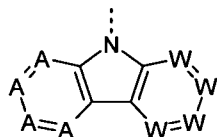
wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe mit dem Dibenzofuran- bzw. Dibenzothiophenderivat und mit L darstellen;

25

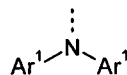
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^2 oder N mit der Maßgabe, dass mindestens ein Symbol X für N steht;

N¹ ist eine Gruppe der folgenden Formel (4), (5) oder (6),

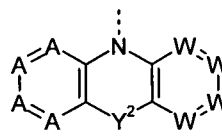
30



Formel (4)



Formel (5)



Formel (6)

35

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppe mit L darstellt und A die oben genannten Bedeutungen aufweist;

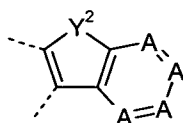
-4-

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann;

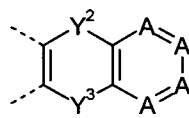
5

W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹ oder N, wobei maximal zwei Gruppen W für N stehen, oder zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (7) oder (8), wobei die Gruppe der Formel (4) bzw. Formel (6) maximal eine Gruppe der Formel (7) oder (8) aufweist, und die verbleibenden Gruppen W stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR¹ oder N,

10



Formel (7)



Formel (8)

15

wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe andeuten und A die oben genannten Bedeutungen aufweist;

20

Y², Y³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, NR⁴, S, C(R⁴)₂, Si(R⁴)₂, BR⁴ oder C=O, wobei der Rest R⁴, der an N gebunden ist, ungleich H ist;

25

R¹, R², R³, R⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar²)₂, N(R⁵)₂, C(=O)Ar², C(=O)R⁵, P(=O)(Ar²)₂, P(Ar²)₂, B(Ar²)₂, Si(Ar²)₃, Si(R⁵)₃, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R⁵C=CR⁵, Si(R⁵)₂, C=O, C=NR⁵, P(=O)(R⁵), SO, SO₂, NR⁵, O, S

30

35

-5-

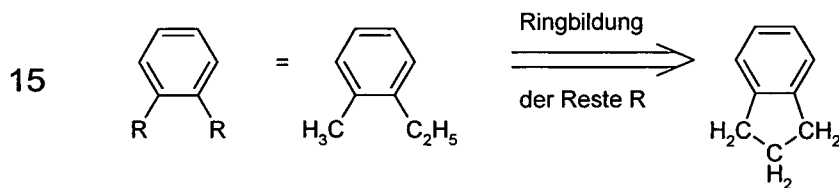
- oder CONR^5 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann; dabei können optional zwei benachbarte Substituenten R^1 bzw. zwei benachbarte Substituenten R^3 bzw. zwei benachbarte Substituenten R^4 miteinander ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann;
- 15 Ar^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^5 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar^2 , welche an dasselbe N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $\text{N}(\text{R}^5)$, $\text{C}(\text{R}^5)_2$, O oder S, miteinander verbrückt sein;
- 20
- 25 R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können und das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^5 miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden;
- 30
- 35 mit der Maßgabe, dass Y^1 für O steht, wenn die Gruppe N^1 für eine Gruppe der Formel (4) steht, die keine Gruppe der Formel (7) oder (8) enthält.

-6-

Benachbarte Substituenten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Substituenten, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, die direkt miteinander verknüpft sind, oder die an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

- 5 Wenn L für eine Einfachbindung steht, sind die Gruppen HetAr und N¹ direkt aneinander gebunden.

10 Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Anmeldung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht:



20 Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet.

25 Eine kondensierte Arylgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Gruppe, in der zwei oder mehr aromatische Gruppen über eine gemeinsame Kante aneinander ankondensiert, d. h. anelliert, sind, wie beispielsweise im Naphthalin. Dagegen ist beispielsweise Fluoren keine kondensierte Arylgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung, da im Fluoren die beiden aromatischen Gruppen keine gemeinsame Kante aufweisen.

30

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Unter einem aromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem

35

auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung
5 verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, also Oligoarylene bzw. Oligoheteroarylene, wie zum Beispiel Biphenyl, Terphenyl oder Quaterphenyl als aromatische Ringsysteme im Sinne
10 dieser Anmeldung bezeichnet.

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
15 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,
20 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,
25 i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy oder 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio,
30 i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio,
35 Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio,

-8-

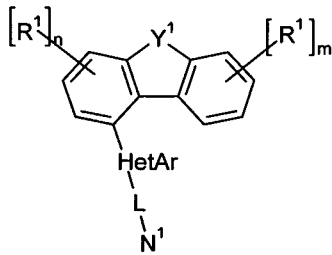
Pentynylthio, Hexynylthio, Heptynylthio oder Octynylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; 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.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 40 aromatischen Ringatomen werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydro-pyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, 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.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht in Formel (1) maximal eine Gruppe A pro Cyclus für N und die anderen Gruppen A stehen für CR¹. Besonders bevorzugt steht A für CR¹, so dass es sich bei der Verbindung der Formel (1) um eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1a) handelt,

5



10

Formel (1a)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen, n für 0, 1, 2 oder 3 und m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht.

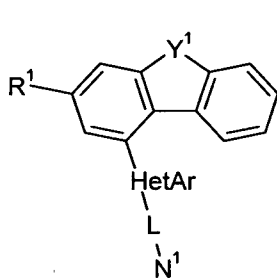
15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index n in Formel (1a) 0 oder 1 und der Index m in Formel (1a) 0, 1 oder 2. Besonders bevorzugt sind die Indizes n und m gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1 und ganz besonders bevorzugt gleich 0.

20

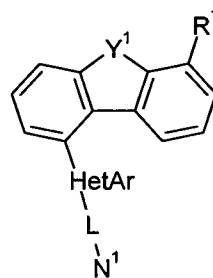
Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (1a) sind daher die Verbindungen der folgenden Formeln (1b) bis (1h),

25

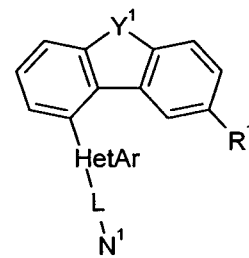


30

Formel (1b)

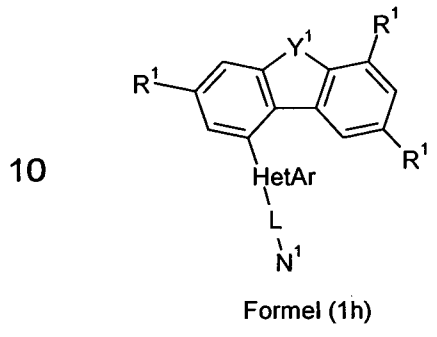
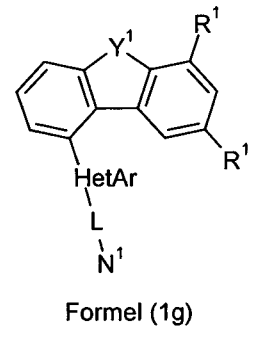
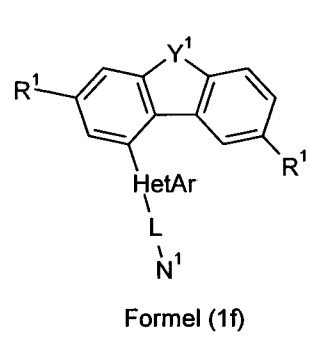
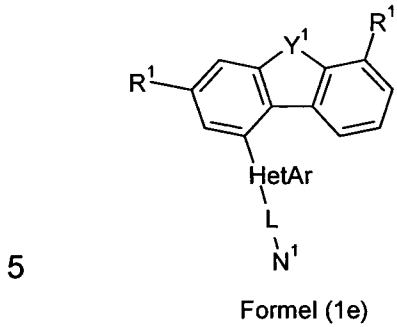


Formel (1c)



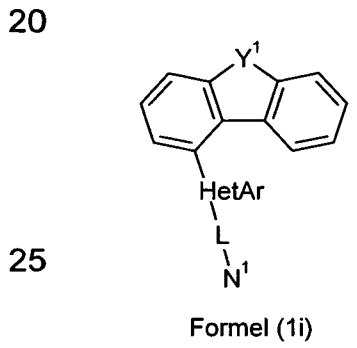
Formel (1d)

35



15 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Formel (1a) ist die Verbindung der folgenden Formel (1i),

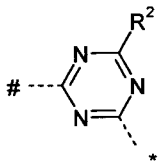


wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

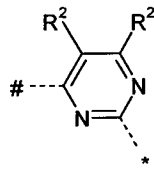
30 Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe HetAr beschrieben.

35 Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppen der Formeln (2) und (3) sind die Gruppen der folgenden Formeln (2-1) bis (2-7) und (3-1),

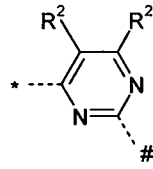
-11-



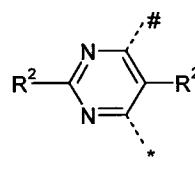
Formel (2-1)



Formel (2-2)

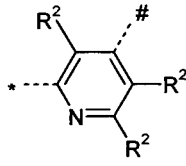


Formel (2-3)

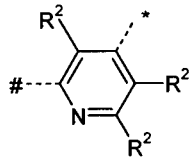


Formel (2-4)

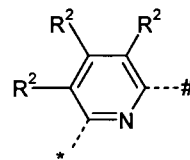
5



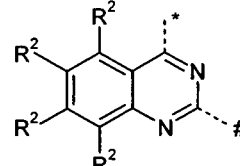
Formel (2-5)



Formel (2-6)



Formel (2-7)



Formel (3-1)

10

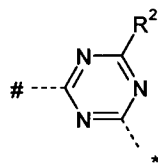
wobei die gestrichelte Bindung und * die Verknüpfung dieser Gruppen mit dem Dibenzofuran- bzw. Dibenzothiophenderivat in Formel (1) darstellt, die gestrichelte Bindung und # die Verknüpfung dieser Gruppen mit L bzw. für L gleich Einfachbindung mit N¹ darstellt und R² die oben genannten Bedeutungen aufweist.

15

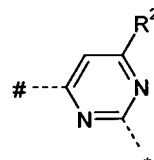
Bevorzugt sind die Gruppen der Formeln (2-1) bis (2-4) und (3-a), und besonders bevorzugt ist die Gruppe der Formel (2-1).

20

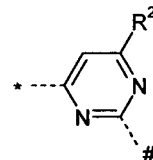
Bevorzugte Ausführungsformen der oben genannten Gruppen sind die Gruppen der folgenden Formeln (2-1a) bis (3-1a),



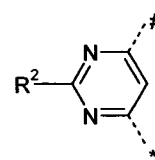
Formel (2-1a)



Formel (2-2a)

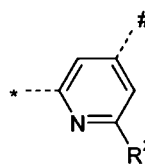


Formel (2-3a)

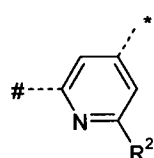


Formel (2-4a)

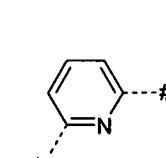
25



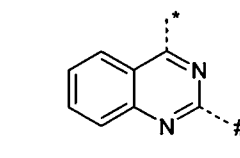
Formel (2-5a)



Formel (2-6a)



Formel (2-7a)



Formel (3-1a)

30

wobei die gestrichelte Bindung und * die Verknüpfung dieser Gruppen mit dem Dibenzofuran- bzw. Dibenzothiophenderivat in Formel (1) darstellt,

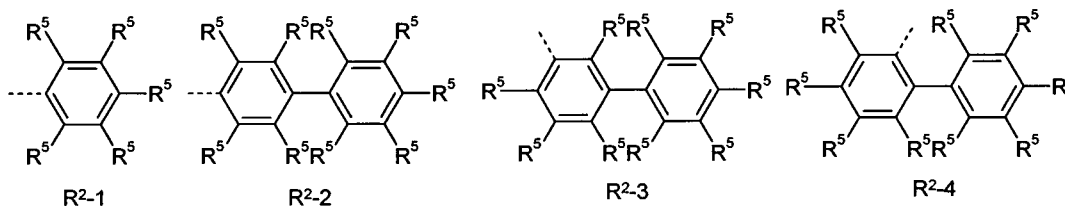
35

-12-

die gestrichelte Bindung und # die Verknüpfung dieser Gruppen mit L bzw. für L gleich Einfachbindung mit N¹ darstellt und R² einen Substituenten gemäß der oben genannten Definition ungleich Wasserstoff darstellt.

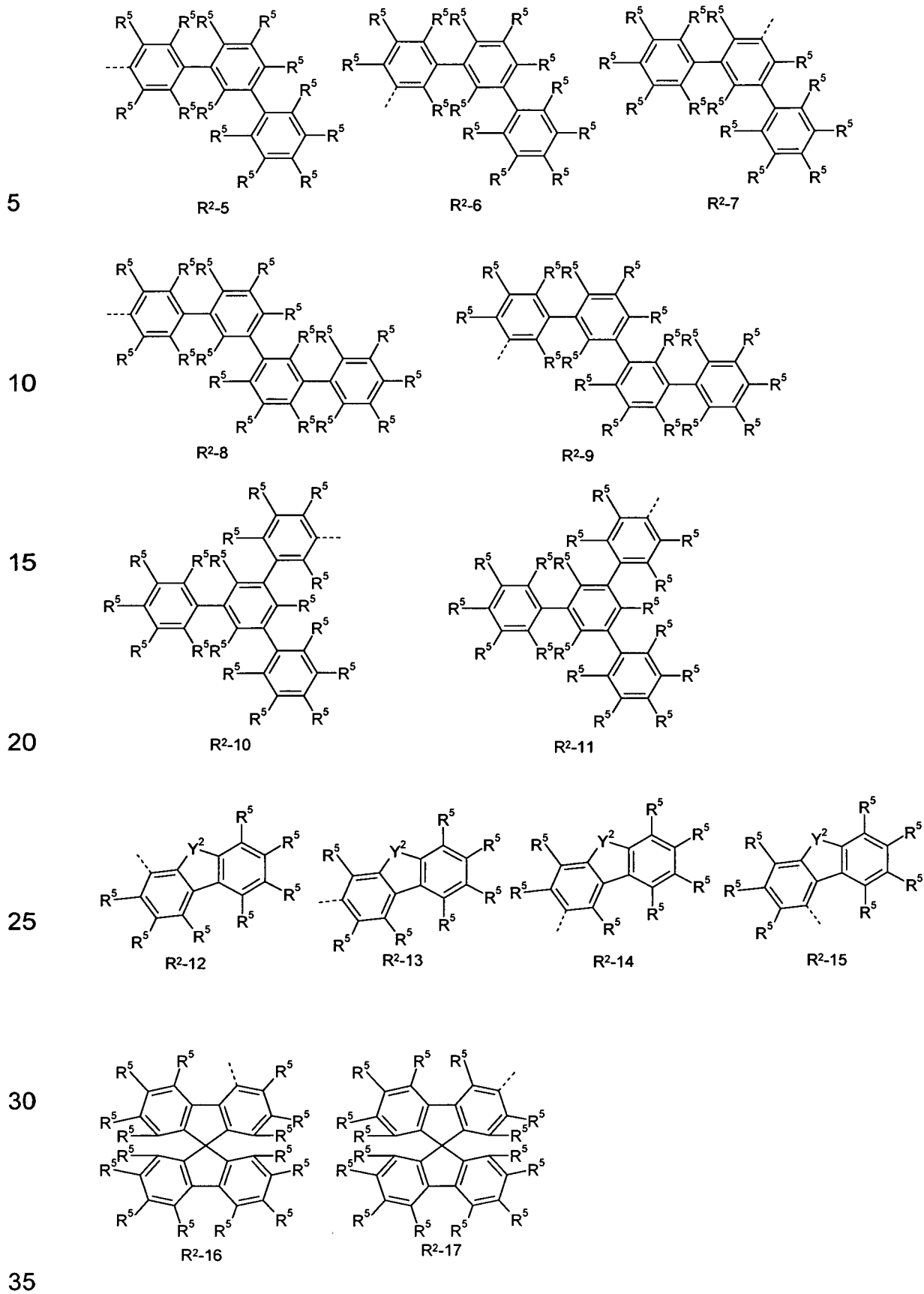
Der Substituent R² an der Gruppe HetAr ist bevorzugt H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein kann. Dabei ist R² in den Gruppen der Formeln (2-1a) bis (2-6a) ungleich Wasserstoff. Das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem hat bevorzugt 6 bis 18 aromatische Ringatome. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen bzw. ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Beispiele für geeignete Gruppen R² sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobi-fluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothienyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

Beispiele für geeignete Gruppen R² sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen R²-1 bis R²-24,

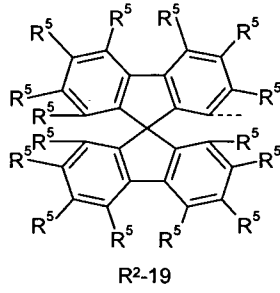
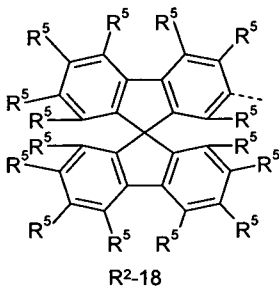


30

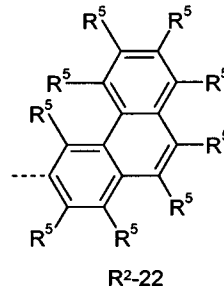
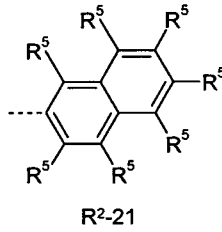
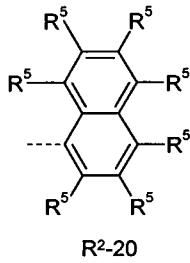
35



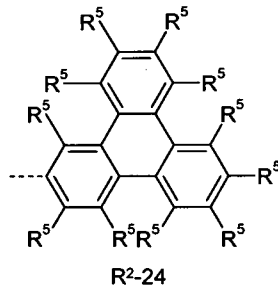
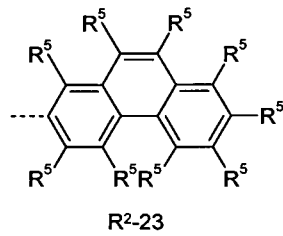
5



10



15



20

wobei Y² und R⁵ die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Bindung an die Heteroarylgruppe darstellt.

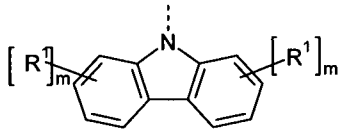
25

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe N¹ ausgeführt.

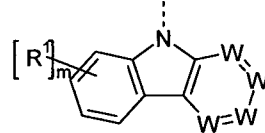
30

In den Gruppen der Formeln (4) und (6) ist es bevorzugt, wenn maximal eine Gruppe A für N steht und die anderen Gruppen A für CR¹ stehen. Besonders bevorzugt stehen alle Gruppen A in Formeln (4) und (6) für CR¹. Besonders bevorzugte Gruppen der Formel (4) sind somit die Gruppen der folgenden Formeln (4-1) und (4-2), und besonders bevorzugte Gruppen der Formel (6) sind die Gruppen der folgenden Formel (6-1),

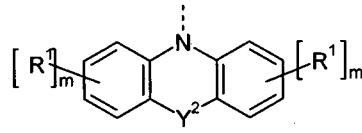
35



Formel (4-1)



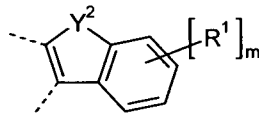
Formel (4-2)



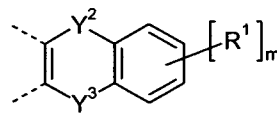
Formel (6-1)

5 wobei R¹ und m die oben genannten Bedeutungen aufweisen und weiterhin gilt:

zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe
 10 der folgenden Formel (7a) oder (8a) und die anderen beiden Gruppen W stehen für CR¹ und bevorzugt für CH,



Formel (7a)

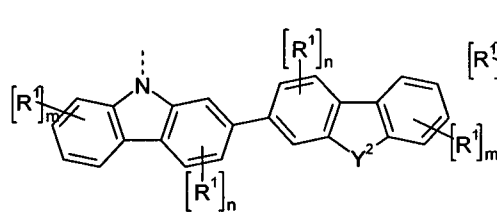


Formel (8a)

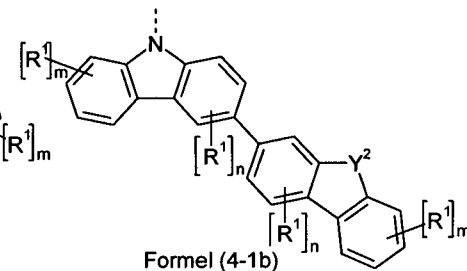
15 wobei Y², Y³, R¹ und m die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Index m in den Formeln (4-1), (4-2) und (6-1) für 0, 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt für 0 oder 1.

25 Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (4-1) sind die Gruppen der folgenden Formeln (4-1a) bis (4-1f),



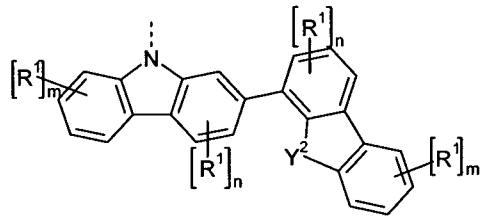
Formel (4-1a)



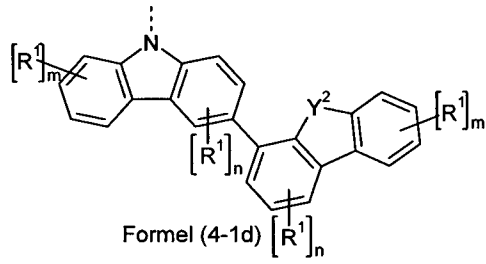
Formel (4-1b)

30

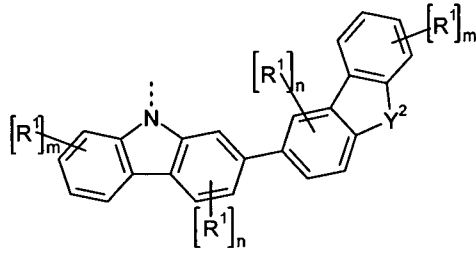
35



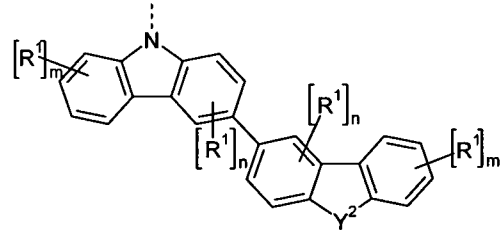
Formel (4-1c)



Formel (4-1d)



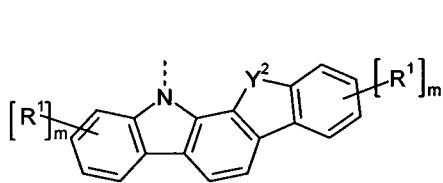
Formel (4-1e)



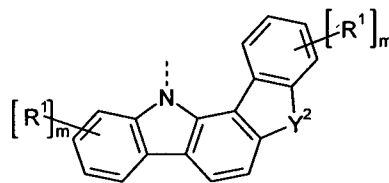
Formel (4-1f)

wobei Y² die oben genannten Bedeutungen aufweist und bevorzugt für NR⁴, O oder S steht und m und n die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

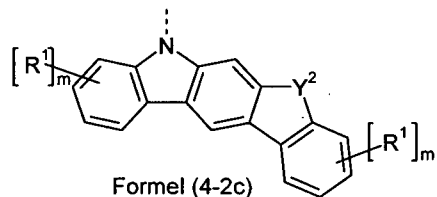
Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (4-2) sind die Gruppen der folgenden Formeln (4-2a) bis (4-2f),



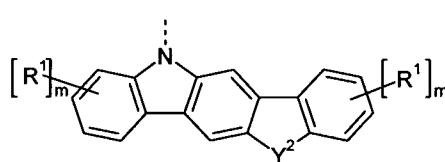
Formel (4-2a)



Formel (4-2b)



Formel (4-2c)



Formel (4-2d)

5

10

15

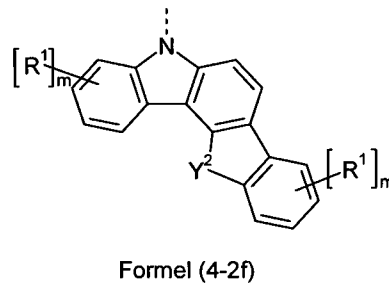
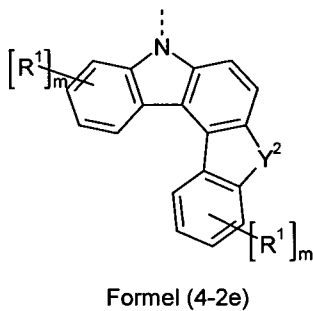
20

25

30

35

-17-



wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten
Bedeutungen aufweisen.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen Y^2
und Y^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O, $C(R^4)_2$ oder
 NR^4 , wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R^4 ungleich H ist. In den
Formeln (4-2a) bis (4-2f) steht Y^2 besonders bevorzugt für $C(R^4)_2$ oder
15 NR^4 , wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R^4 ungleich H ist, und
ganz besonders bevorzugt für $C(R^4)_2$.

15

20

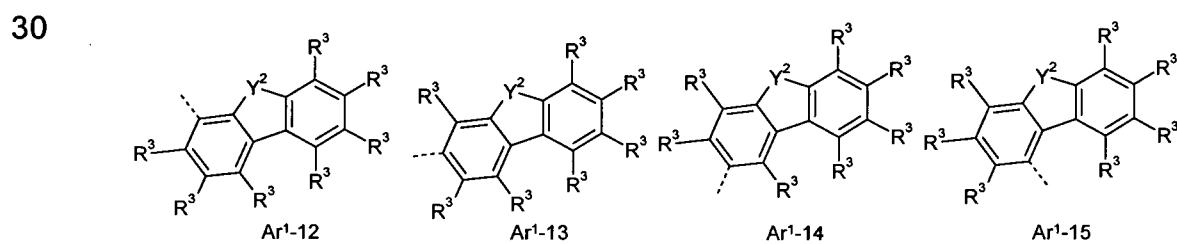
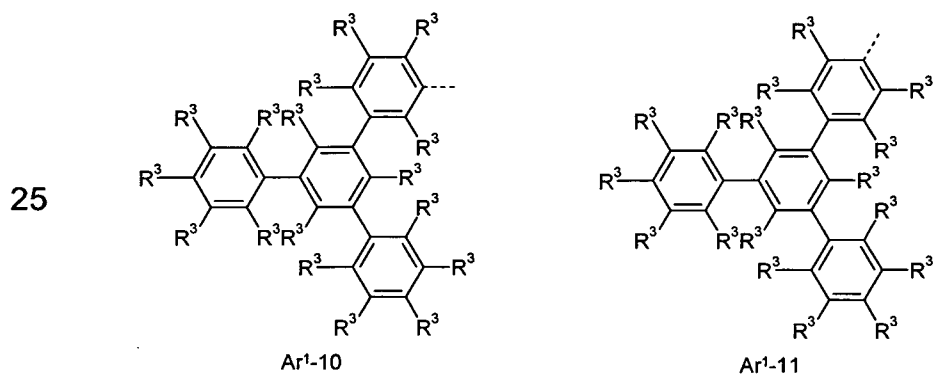
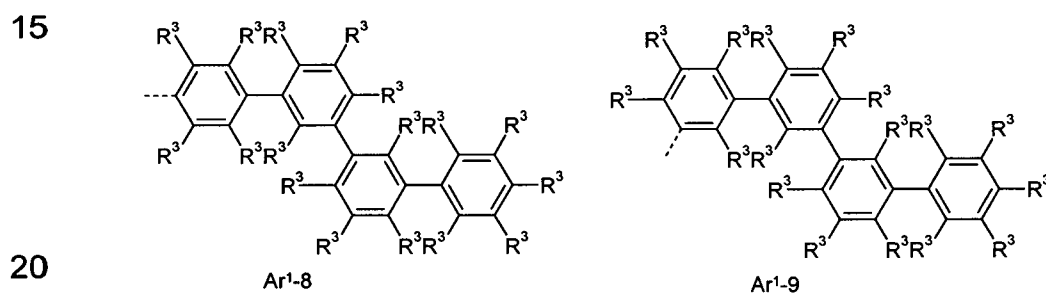
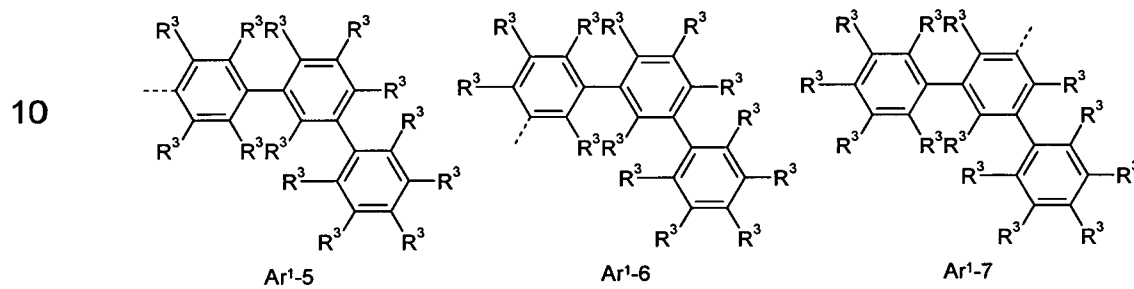
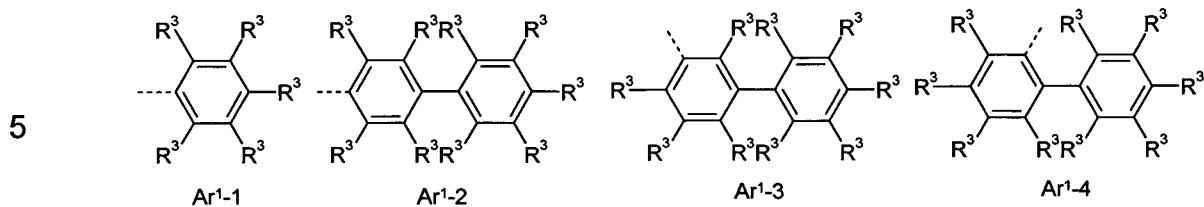
Wenn Y^2 bzw. Y^3 für NR^4 steht, ist es bevorzugt, wenn dieser Rest R^4 bei
jedem Auftreten gleich oder verschieden für ein aromatisches oder hetero-
aromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen steht,
das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann,
besonders bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ring-
system mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder
mehreren Resten R^5 substituiert sein kann. Beispiele für geeignete Substi-
tuenten R^4 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl,
25 Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, ins-
besondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweig-
tes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobi-
fluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1,3,5-Triazinyl, 4,6-Diphenyl-1,3,5-triazinyl,
30 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothienyl und 1-, 2-,
3- oder 4-Carbazolyl, wobei die Carbazolylgruppe am Stickstoffatom durch
einen Rest R^5 ungleich H oder D substituiert ist. Dabei können diese
Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein, sind
bevorzugt aber unsubstituiert. Dabei sind geeignete Strukturen R^4 die
35 gleichen Strukturen, wie sie vorne für R^2 -1 bis R^2 -24 abgebildet sind.

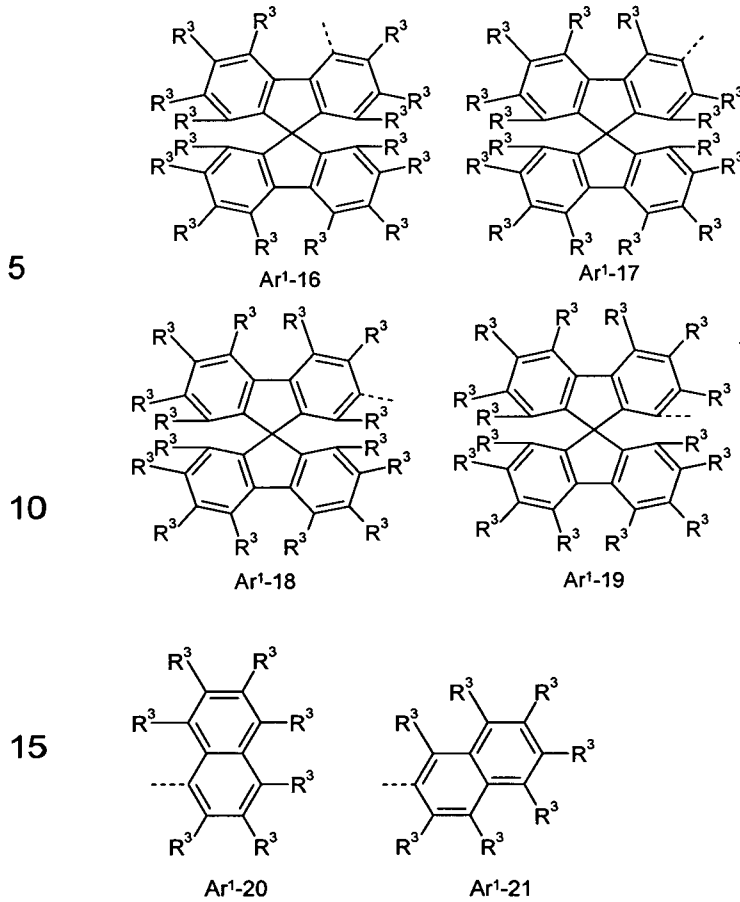
35

Wenn Y^2 für $C(R^4)_2$ steht, ist es bevorzugt, wenn diese Reste R^4 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen stehen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann; dabei können optional die beiden Substituenten R^4 ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann. Durch Ringbildung der beiden Substituenten R^4 wird ein Spirosystem aufgespannt, beispielsweise ein Spirobifluoren bzw. Derivat eines Spirobifluorens, wenn die Gruppen R^4 für Phenylgruppen stehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht in der Gruppe der Formel (5) die Gruppe Ar^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt für ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen bzw. ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Beispiele für geeignete Gruppen Ar^1 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

Besonders bevorzugte Gruppen Ar¹ sind die Gruppen der folgenden Formeln (Ar¹-1) bis (Ar¹-21),





20 wobei Y² und R³ die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Bindung an den Stickstoff in Formel (5) darstellt.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen. Besonders bevorzugt steht R³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht L gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann. Besonders bevorzugt steht L gleich oder verschieden bei
 35 jedem Auftreten für eine Einfachbindung oder ein aromatisches Ring-

system mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Ganz besonders bevorzugt steht L für eine Einfachbindung, wenn N^1 eine Gruppe der Formel (4) oder (6) ist, und steht für ein

5 aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, wenn N^1 eine Gruppe der Formel (5) ist. Beispiele für geeignete aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme

10 L sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, Biphenyl, Fluoren, Pyridin, Pyrimidin, Triazin, Dibenzofuran, Dibenzothiophen und Carbazol, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

15 Wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen Substituenten R^1 aufweisen, dann sind diese bevorzugt gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, $N(Ar^2)_2$, $C(=O)Ar^2$, $P(=O)(Ar^2)_2$, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe

20 mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen,

25 das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, oder einer Aalkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R^1 , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches,

30 aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann.

Besonders bevorzugt sind die Substituenten R^1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, $N(Ar^2)_2$, einer geradkettigen Alkyl-

35 gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder

einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 3 oder 4 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 2, 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^5 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können optional zwei Substituenten R^1 , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

Ganz besonders bevorzugt sind die Substituenten R^1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^5 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Beispiele für geeignete Substituenten R^1 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind. Dabei sind geeignete Strukturen R^1 die gleichen Strukturen, wie sie vorne für R^2 -1 bis R^2 -24 abgebildet sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^5 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen,

-23-

das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

5 Wenn die erfindungsgemäße Verbindung mit aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen substituiert ist, so ist es bevorzugt, wenn diese keine Aryl- oder Heteroarylgruppen mit mehr als zwei direkt aneinander kondensierten aromatischen Sechsringen aufweisen. Besonders bevorzugt weisen die Substituenten überhaupt keine Aryl- oder Heteroarylgruppen mit direkt aneinander kondensierten Sechsringen auf. Diese Bevorzugung ist mit der geringen Triplettenergie derartiger Strukturen zu begründen.

10 Kondensierte Arylgruppen mit mehr als zwei direkt aneinander kondensierten aromatischen Sechsringen, die dennoch auch erfindungsgemäß geeignet sind, sind Phenanthren und Triphenylen, da auch diese ein hohes Triplettniveau aufweisen.

15 Die oben genannten Bevorzugungen können einzeln oder gemeinsam auftreten. Es ist bevorzugt, wenn die oben genannten Bevorzugungen gemeinsam auftreten.

20 Bevorzugt sind somit Verbindungen gemäß der oben genannten Formel (1a), für die gilt:

Y¹ ist O oder S;

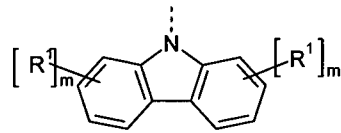
25 L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

30 HetAr ist eine Gruppe gemäß einer der oben aufgeführten Formeln (2-1) bis (2-7) oder (3-1);

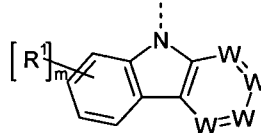
N¹ ist eine Gruppe der folgenden Formel (4-1), (4-2), (5) oder (6-1),

35

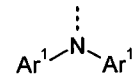
-24-



Formel (4-1)

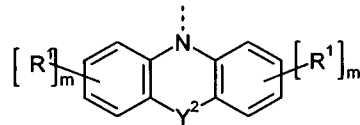


Formel (4-2)



Formel (5)

5

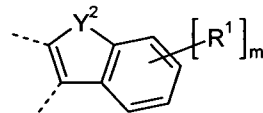


Formel (6-1)

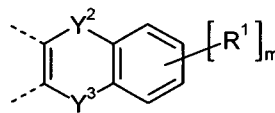
10

zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (7a) oder (8a) und die anderen beiden Gruppen W stehen für CR¹ und bevorzugt für CH,

15



Formel (7a)



Formel (8a)

;

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann;

Y², Y³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, S, NR⁴ oder C(R⁴)₂, wobei der Rest R⁴, der an N gebunden ist, ungleich H ist;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar²)₂, C(=O)Ar², P(=O)(Ar²)₂, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder

-25-

- heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R^1 , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann;
- 5
- R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein kann;
- 10
- R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen;
- 15
- R^4 ist für Y^2 bzw. $Y^3 = NR^4$ ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann;
- 20
- und ist für Y^2 bzw. $Y^3 = C(R^4)_2$ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann; dabei können optional die beiden Substituenten R^4 ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder
- 25
- 30
- 35

-26-

heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann;

Ar² hat die oben aufgeführten Bedeutungen;

5 R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1
10 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0, 1 oder 2;

15 m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1, 2 oder 3.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der oben genannten Formeln (1b) bis (1i), für die gilt:

20

Y¹ ist O oder S;

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;

25

HetAr ist eine Gruppe gemäß einer der oben aufgeführten Formeln (2-1a) bis (2-7a) oder (3-1a);

30

N¹ ist eine Gruppe der oben aufgeführten Formeln (4-1), (4-2a) bis (4-2f), (5) oder (6-1);

35

-27-

- Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothienyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind, und ist insbesondere ausgewählt aus den oben aufgeführten Gruppen der Formeln (Ar¹-1) bis (Ar¹-21);
- Y², Y³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, NR⁴ oder C(R⁴)₂, wobei der Rest R⁴, der an N gebunden ist, ungleich H ist;
- R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar²)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 3 oder 4 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 2, 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können optional zwei Substituenten R¹, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; insbesondere bevorzugt ist R¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;

- 5 R^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothienyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein können, und ist insbesondere ausgewählt aus den Gruppen der oben aufgeführten Strukturen R^2 -1 bis R^2 -24;
- 10 R^3 ist H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen;
- 15 R^4 ist für Y^2 bzw. $Y^3 = NR^4$ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1,3,5-Triazinyl, 4,6-Diphenyl-1,3,5-triazinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothienyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, wobei die Carbazolylgruppe am Stickstoffatom durch einen Rest R^5 ungleich H oder D substituiert ist, wobei diese Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert
- 20 sein können; besonders bevorzugt sind die vorn abgebildeten Strukturen R^2 -1 bis R^2 -24;
- 25 und ist für Y^2 bzw. $Y^3 = C(R^4)_2$ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F
- 30 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann; dabei können optional die beiden Substituenten R^4 ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder
- 35 mehreren Resten R^5 substituiert sein kann;

-29-

Ar² hat die oben aufgeführten Bedeutungen;

5 R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;

10

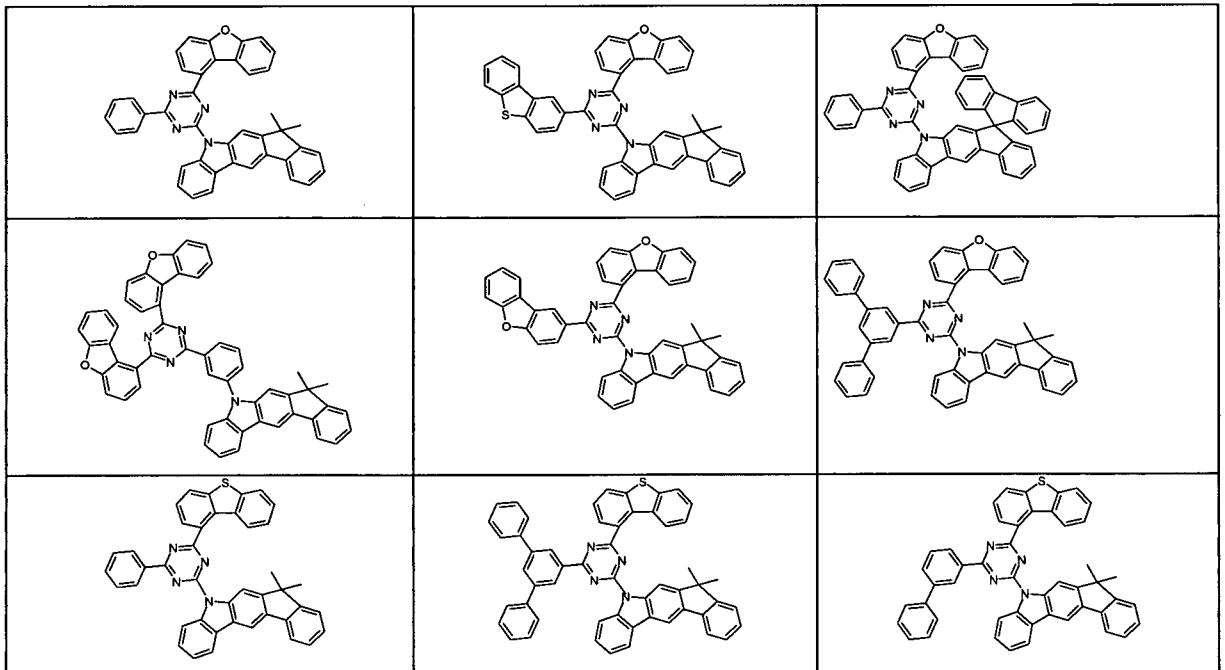
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

15 m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1.

15

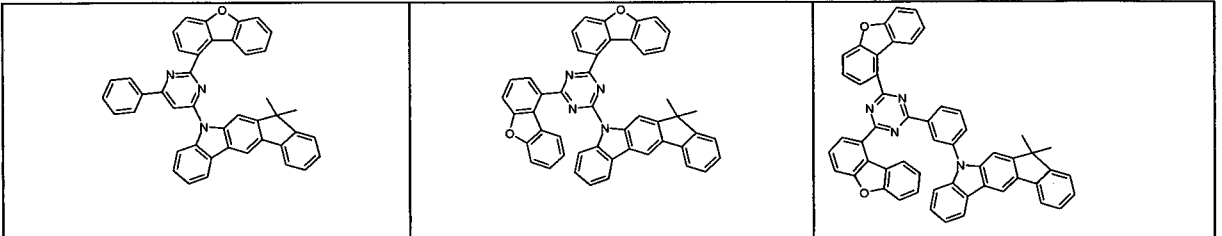
Beispiele für geeignete erfindungsgemäße Verbindungen sind die nachstehend gezeigten Strukturen.

20

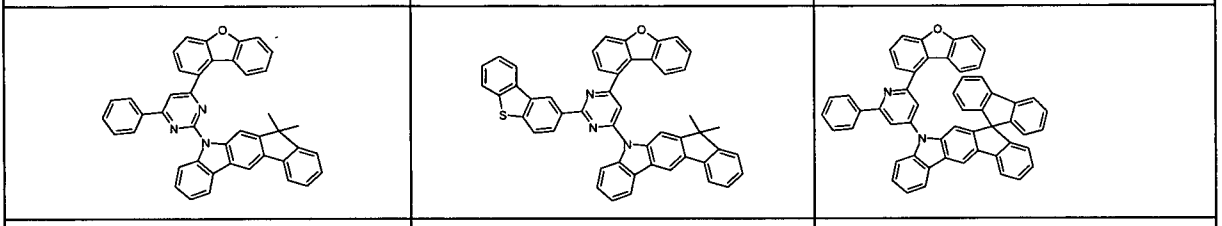


35

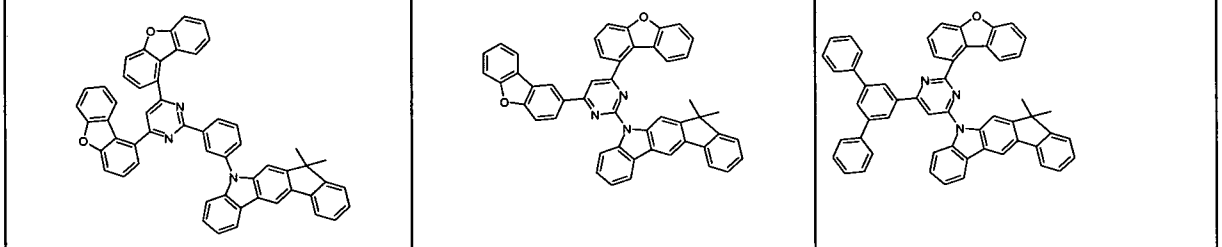
5



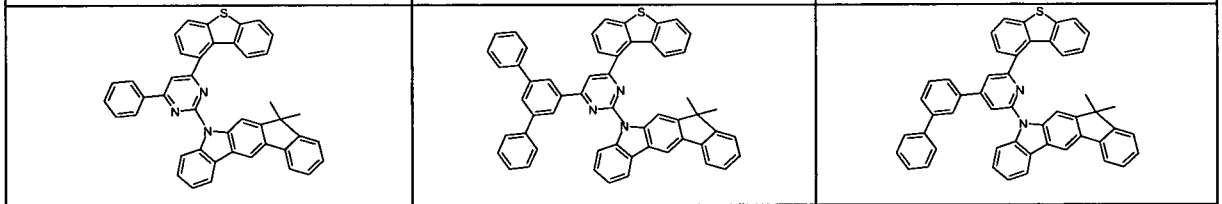
10



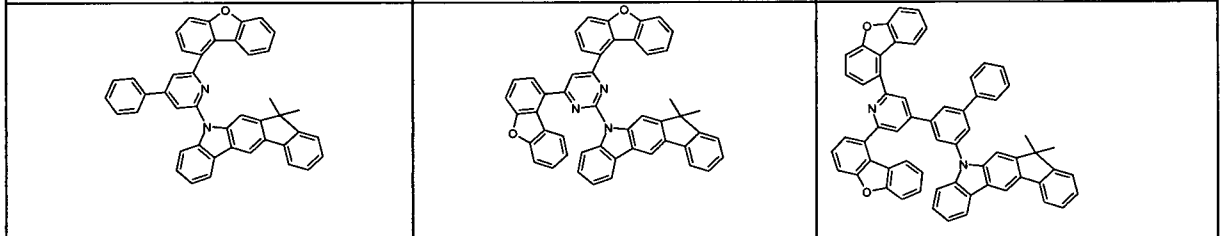
15



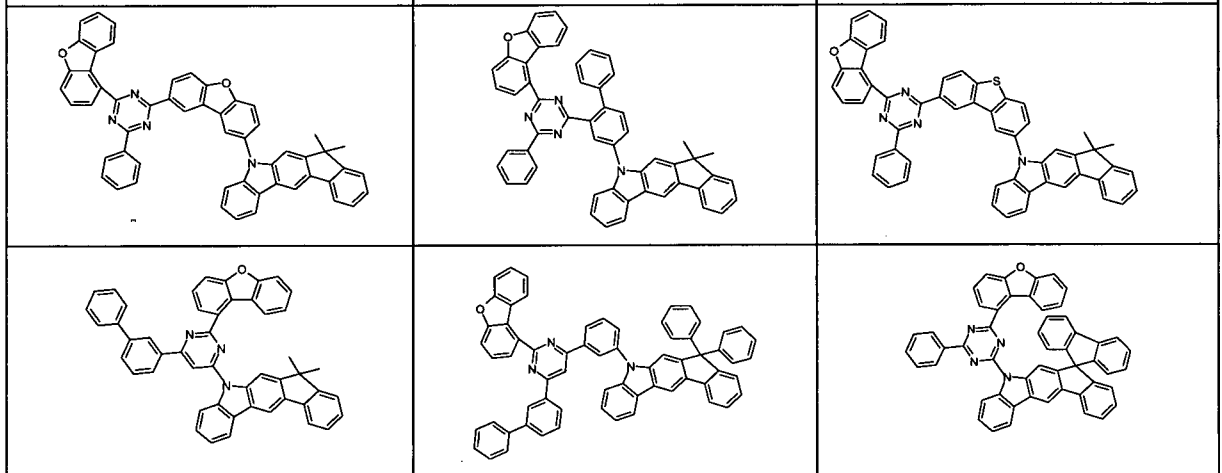
20



25



30



35

5

10

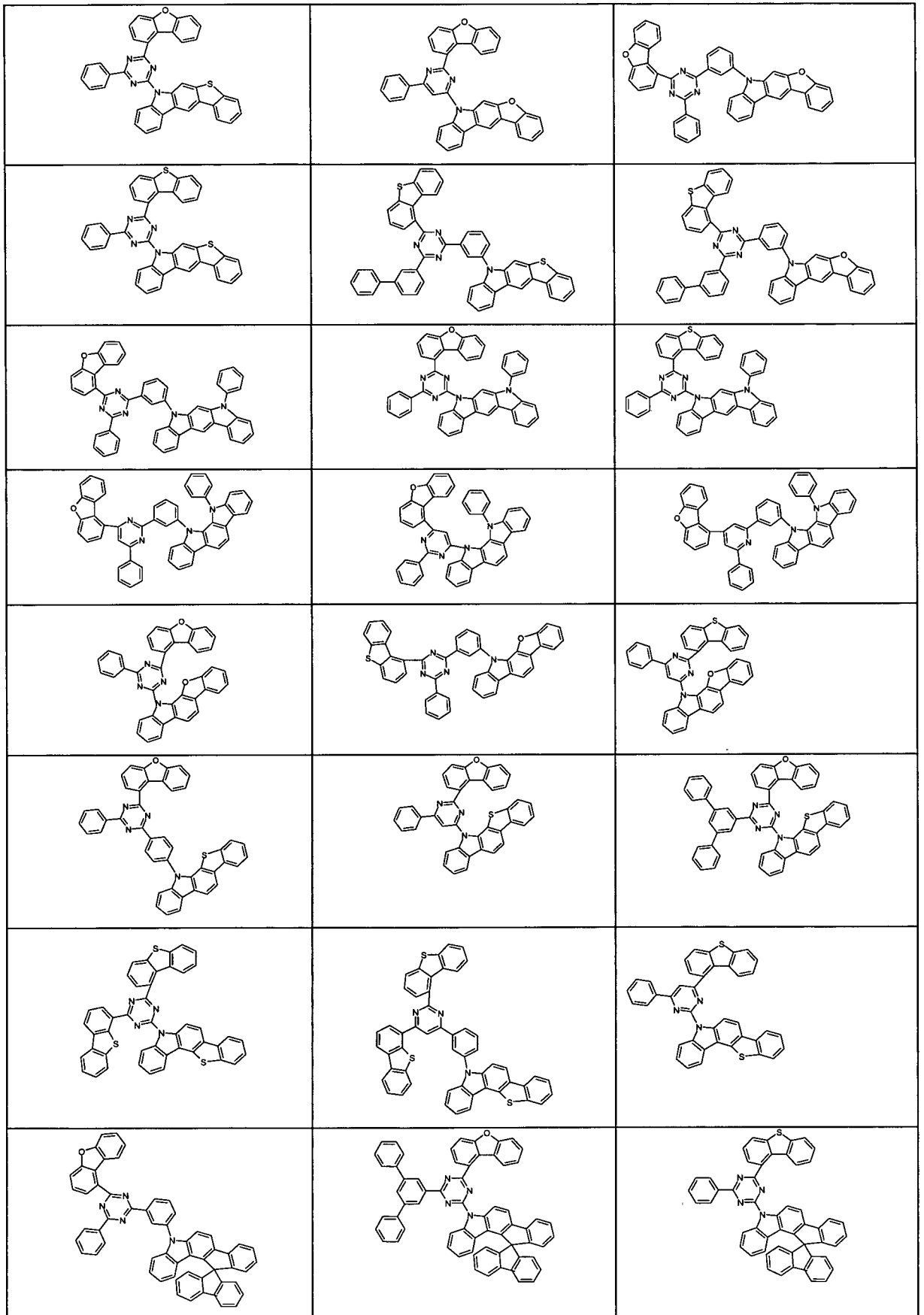
15

20

25

30

35



5

10

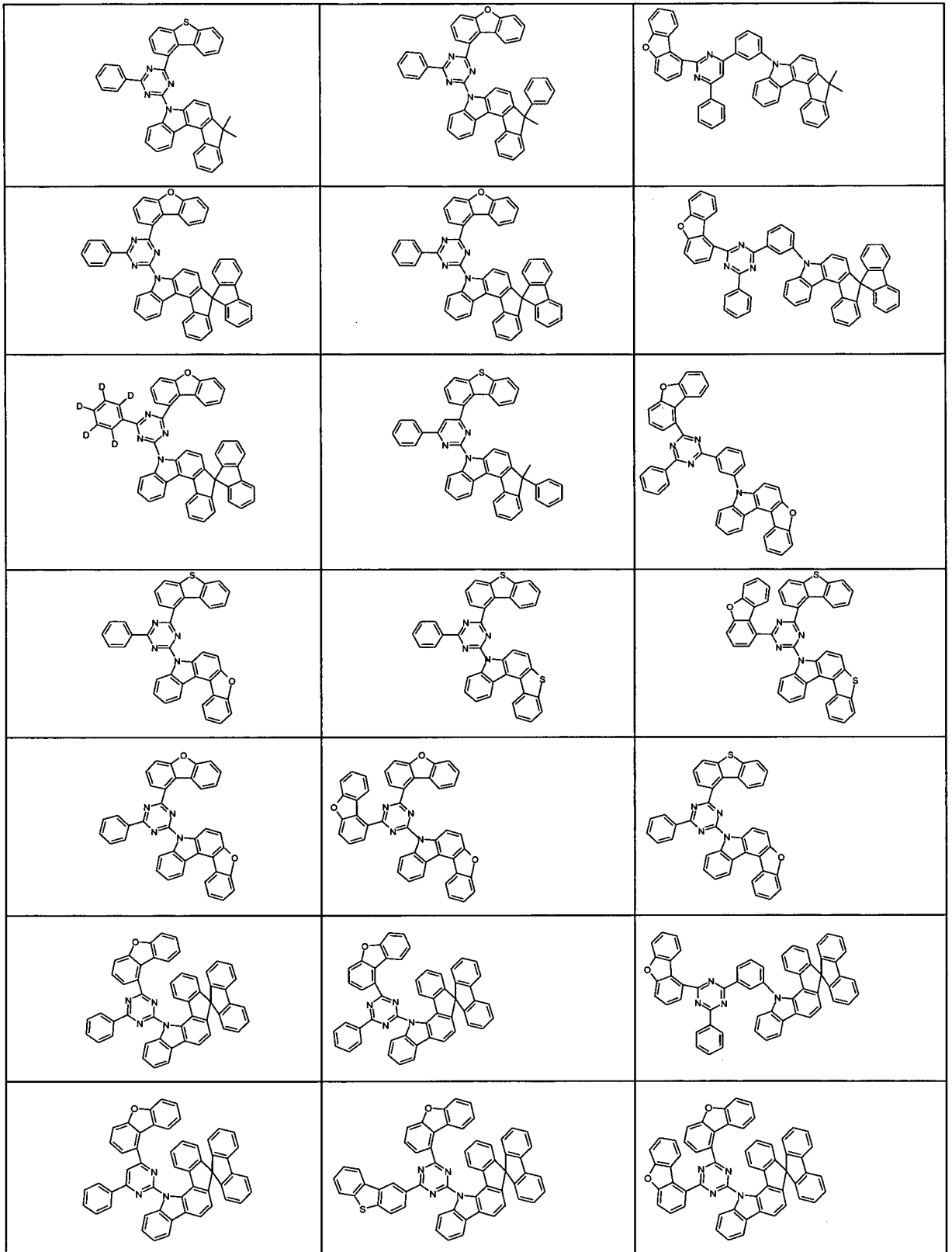
15

20

25

30

35



5

10

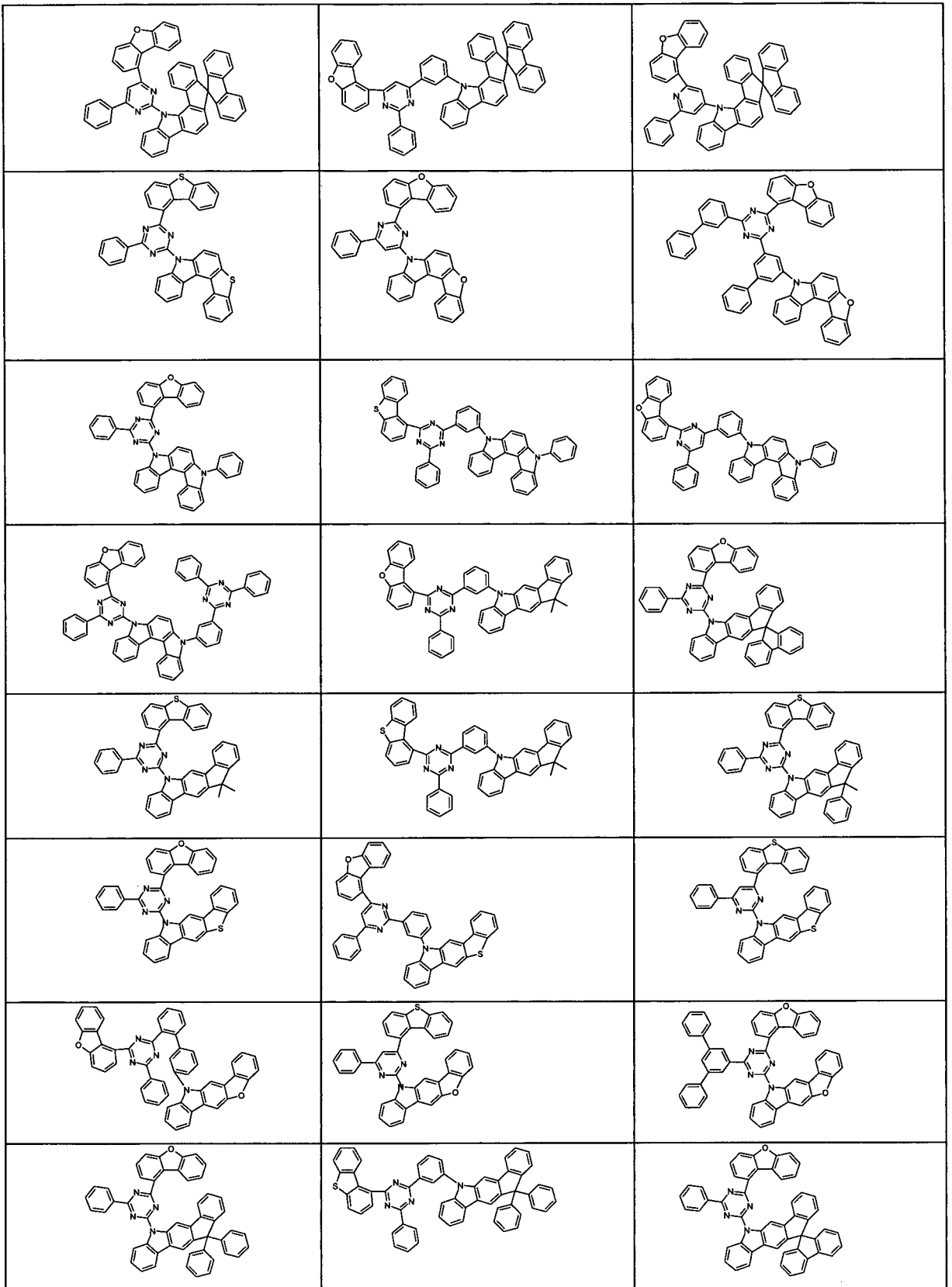
15

20

25

30

35



5

10

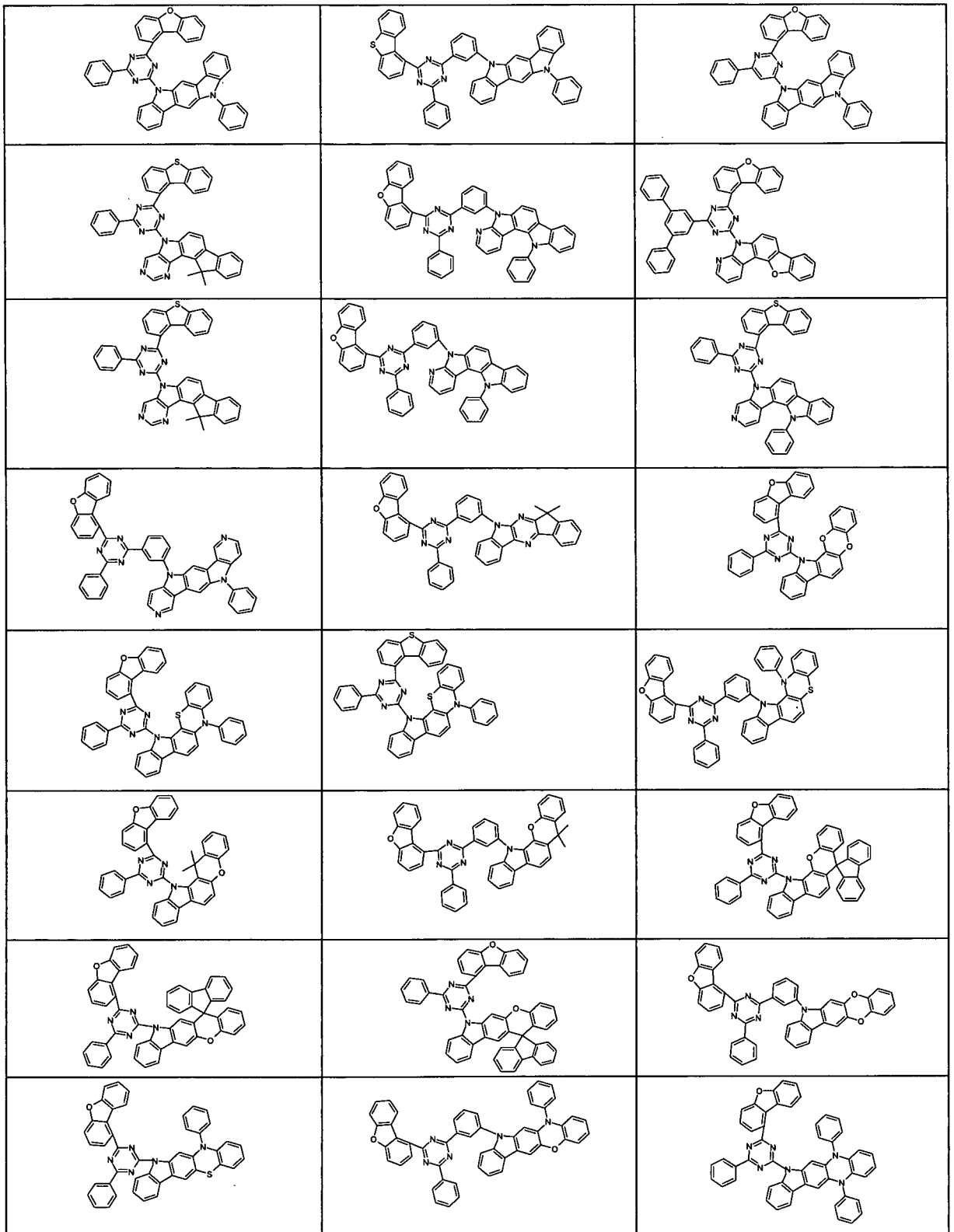
15

20

25

30

35



5

10

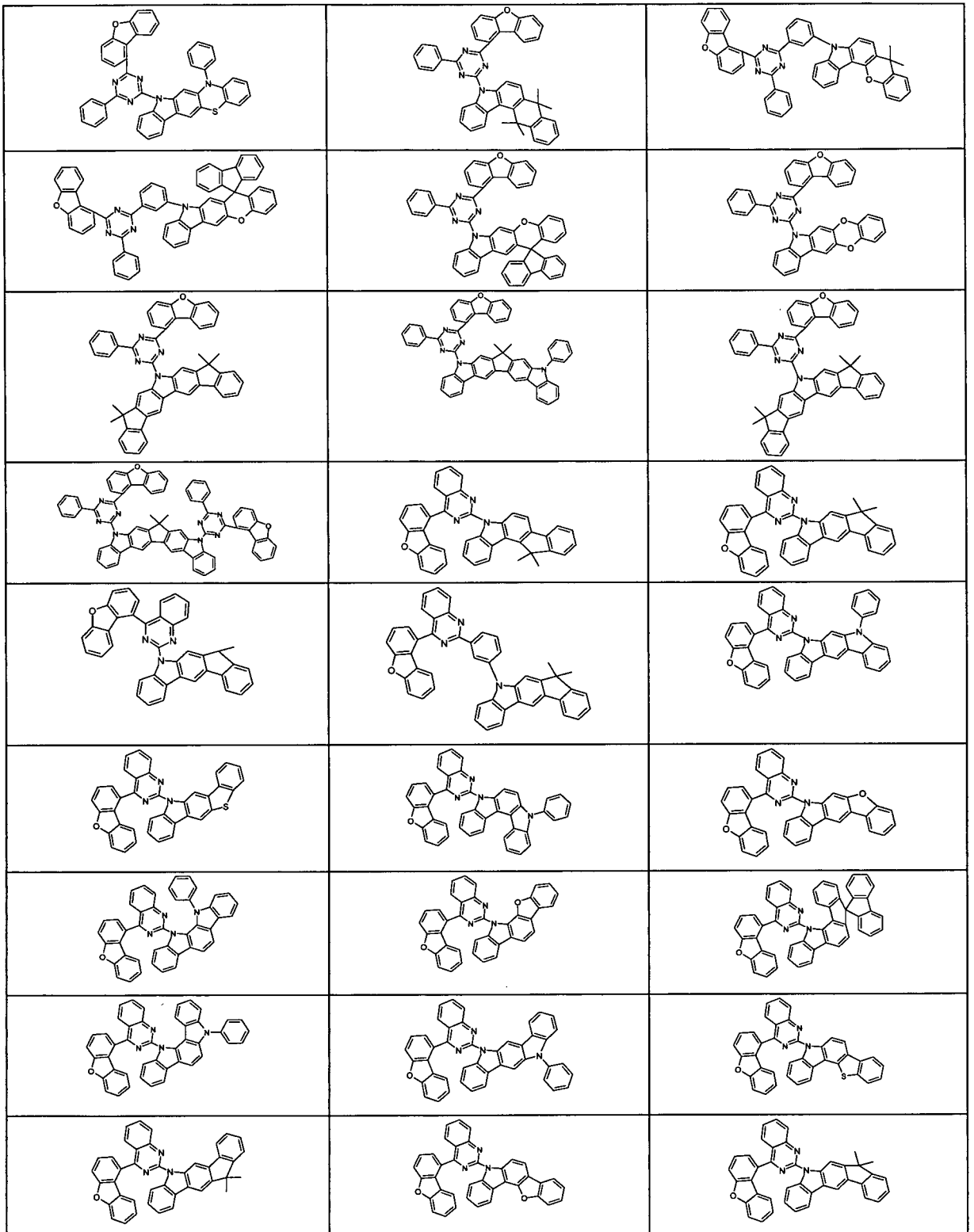
15

20

25

30

35



5

10

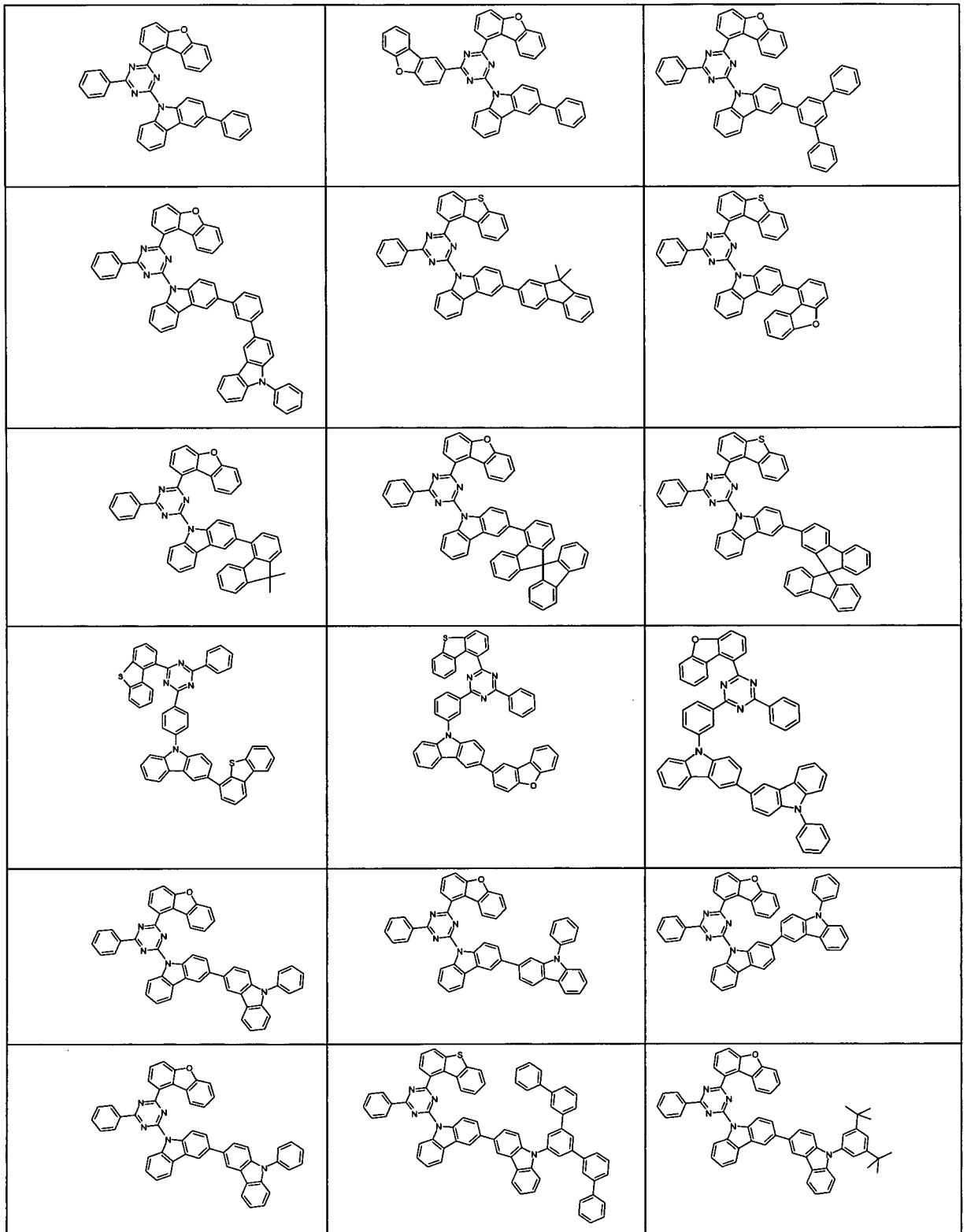
15

20

25

30

35



5

10

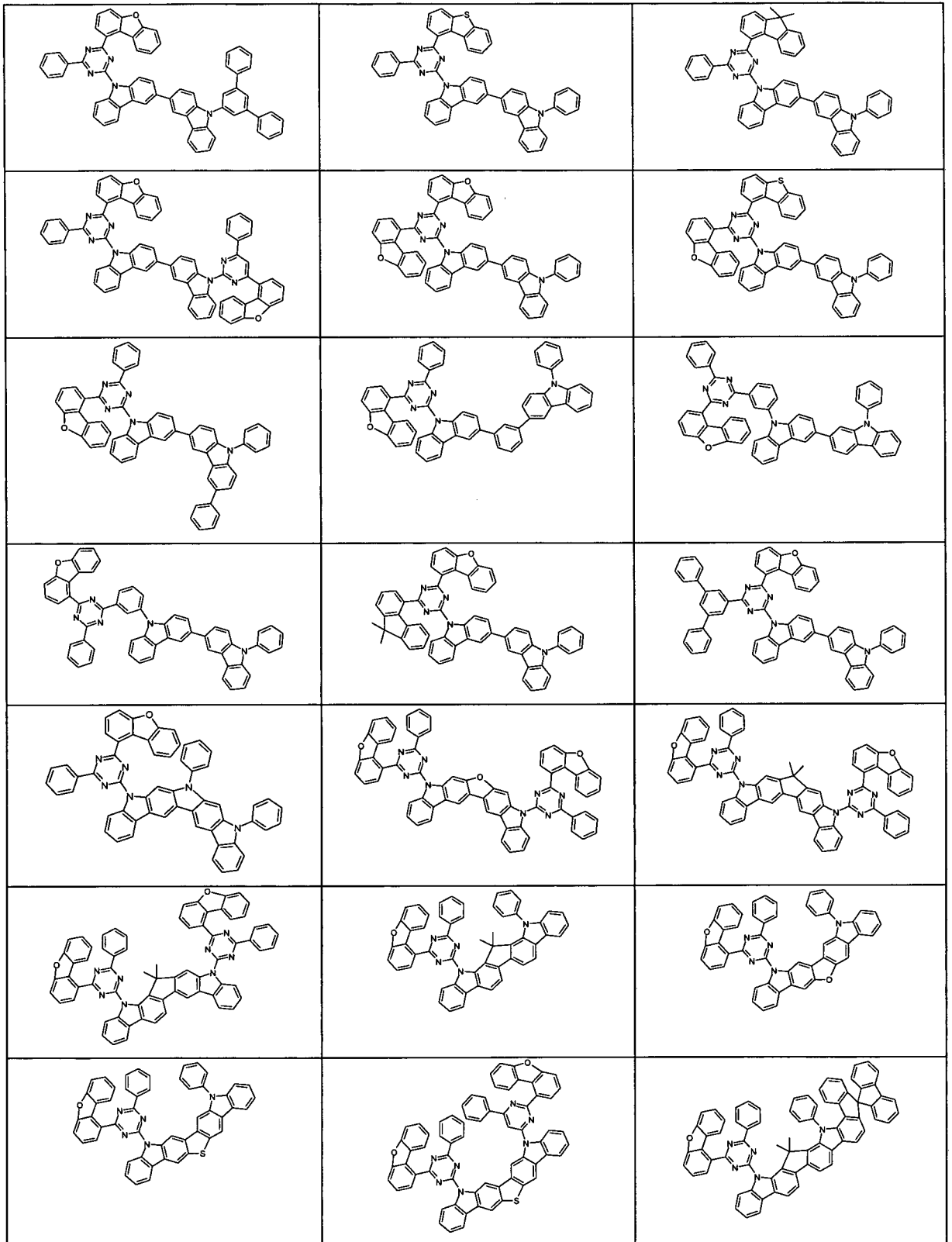
15

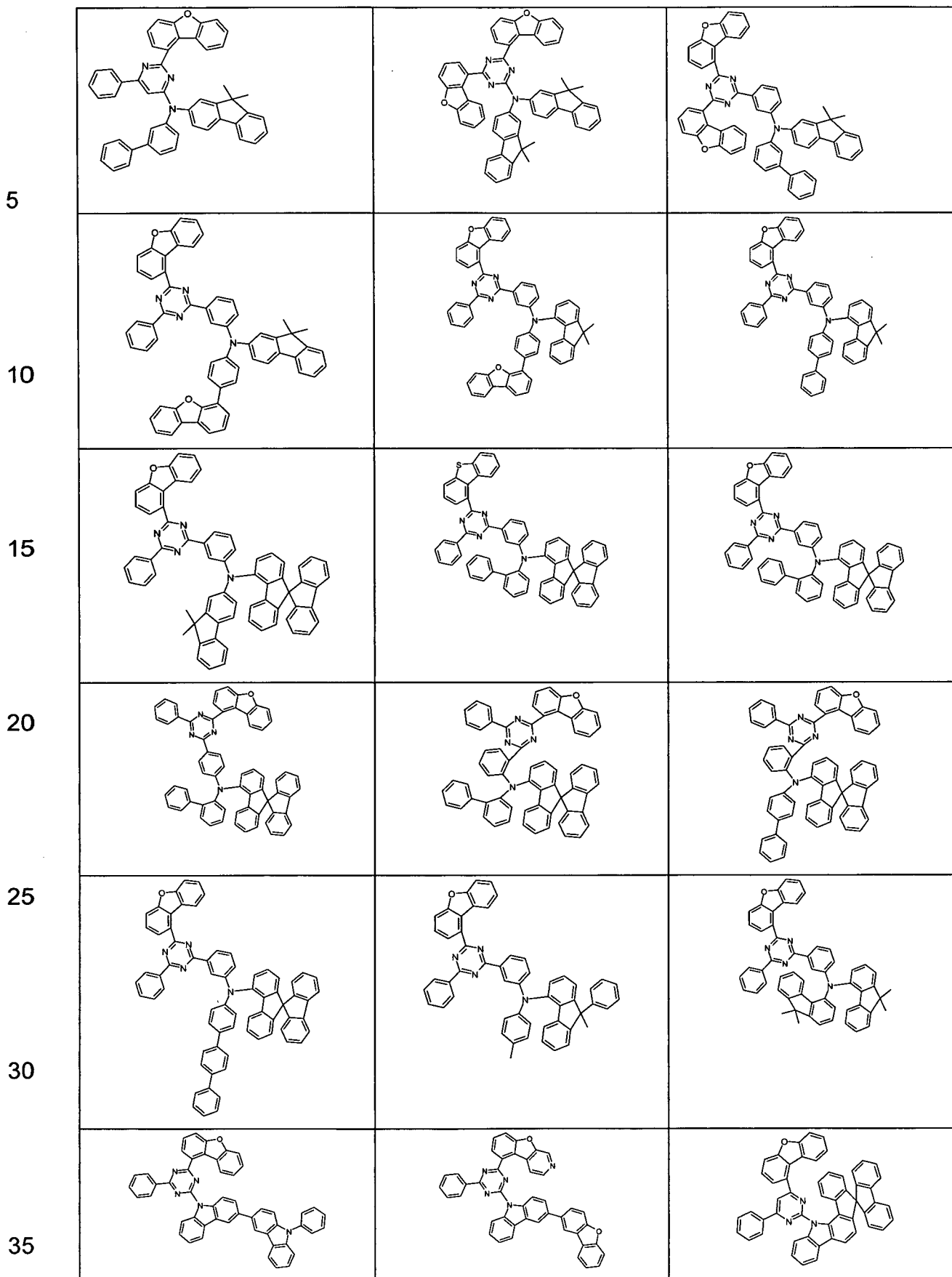
20

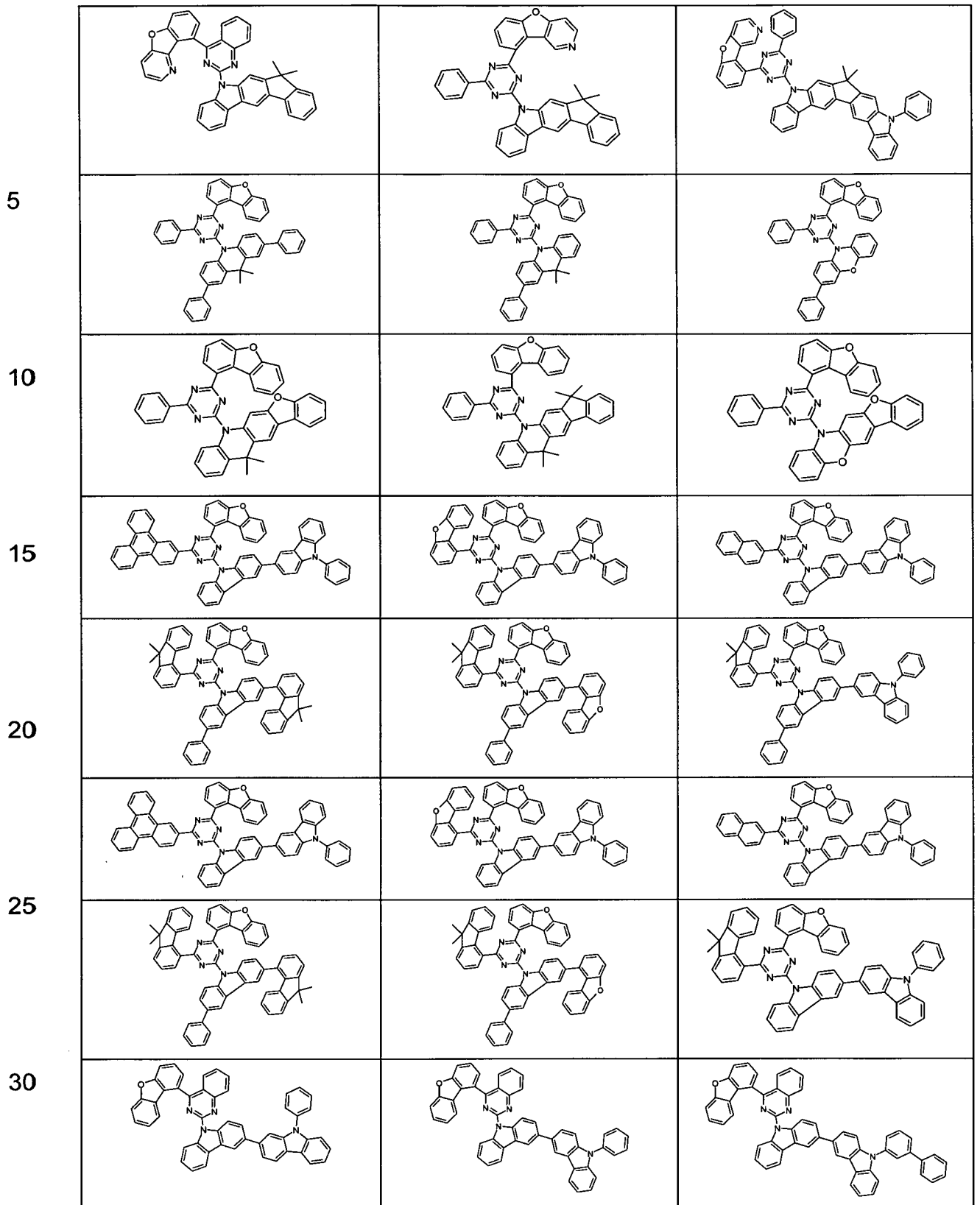
25

30

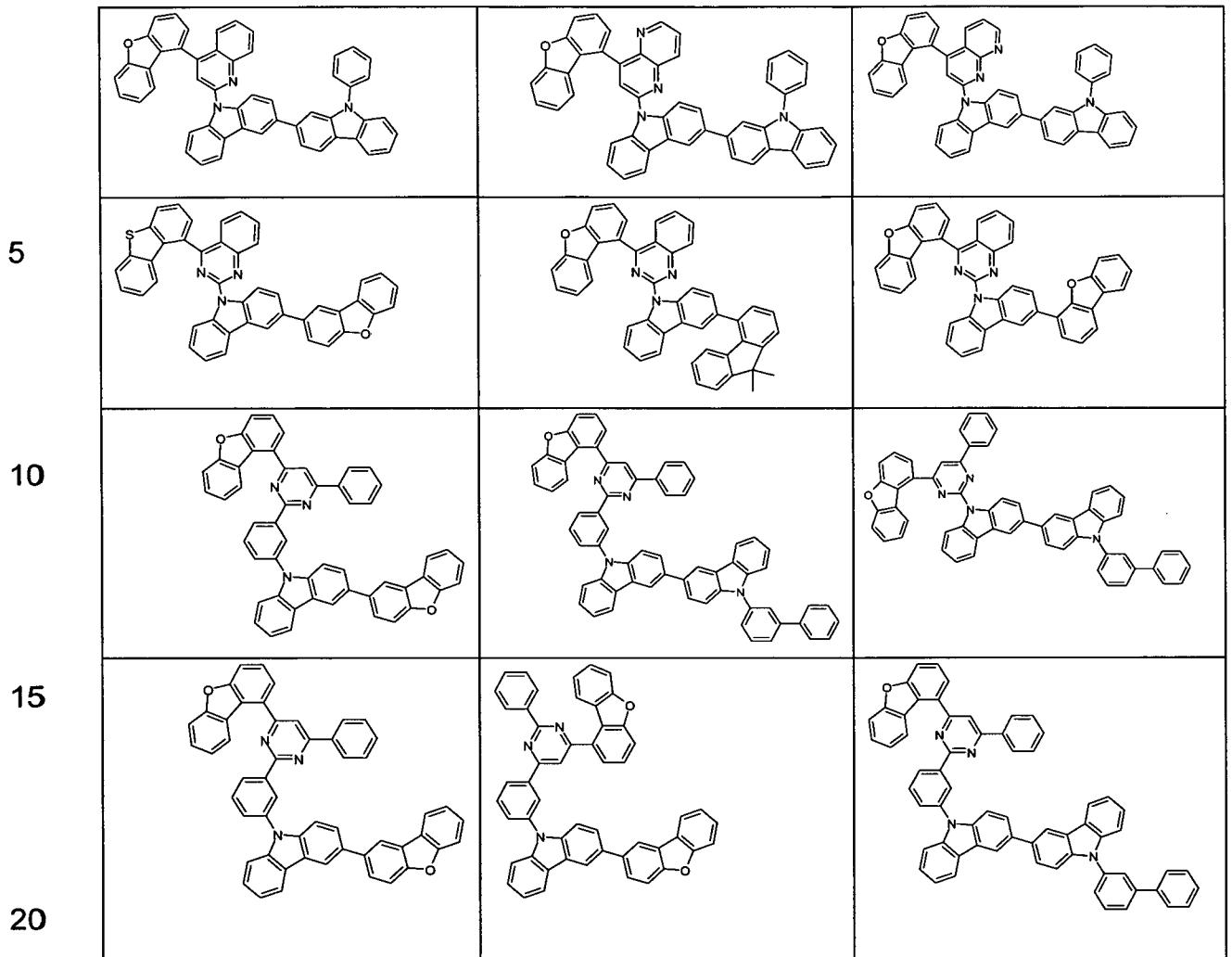
35







-40-



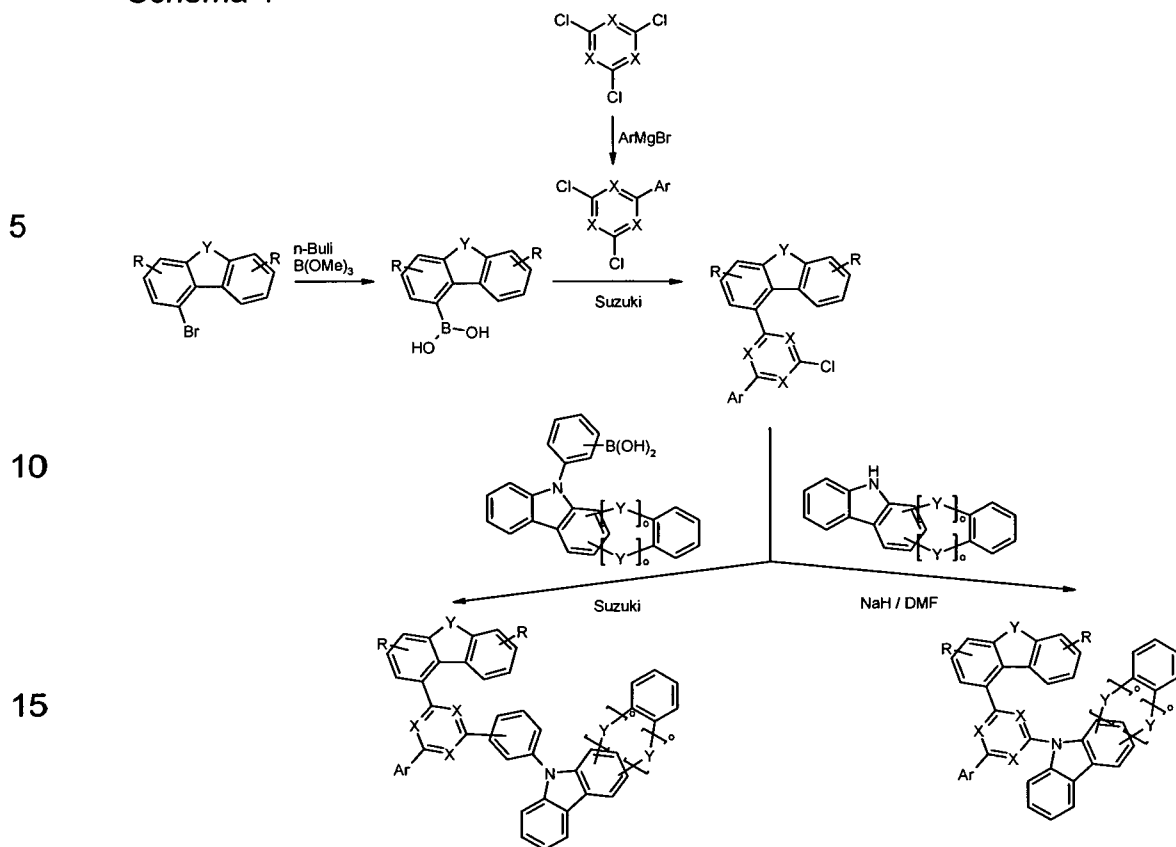
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann
bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Bromierung, Suzuki-Kupplung,
Ullmann-Kupplung, Hartwig-Buchwald-Kupplung, etc., dargestellt werden.
Ein geeignetes Syntheseverfahren ist allgemein im folgenden Schema 1
dargestellt.

30

35

-41-

Schema 1



20 Die Synthese geht aus von gegebenenfalls substituiertem 1-Halogen-Dibenzofuran bzw. -Dibenzothiophen, welches zur entsprechenden Boronsäure bzw. einem Boronsäurederivat umgesetzt werden kann. Im nächsten Schritt kann die Gruppe HetAr, welche noch eine weitere Abgangsgruppe trägt, durch Suzuki-Kupplung eingeführt werden. Im letzten Schritt kann diese weitere Abgangsgruppe an der Gruppe HetAr umgesetzt werden, entweder in einer Suzuki-Kupplung zur Einführung einer Gruppe $-L-N^1$, wobei L für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem steht, oder in einer C-N-Kupplungsreaktion, beispielsweise einer Hartwig-Buchwald-Kupplung, oder einer nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktion zur Einführung der Gruppe N^1 .

25

30

Das oben beschriebene allgemeine Verfahren zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen ist exemplarisch. Der Fachmann kann alternative Synthesewege im Rahmen seines allgemeinen Fachwissens entwickeln.

35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen, ausgehend von 1-Halogen-Dibenzofuran bzw. 1-Halogen-Dibenzothiophen, wobei das Halogen bevorzugt Brom ist, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

5

(1) optional Umsetzung der Halogengruppe zu einer Boronsäure bzw. einem Boronsäurederivat;

(2) Einführung der Gruppe HetAr durch eine Kupplungsreaktion, insbesondere eine Suzuki-Kupplung;

10

(3) Einführung der Gruppe N¹ durch eine Kupplungsreaktion, insbesondere eine Hartwig-Buchwald-Kupplung oder eine nukleophile aromatische Substitution, oder der Gruppe -L-N¹ durch eine Kupplungsreaktion, insbesondere eine Suzuki-Kupplung.

15

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich.

Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus

20

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-Methyl-

25

naphthalin, 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-Di-

30

isopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösemittel.

35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder
5 eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann aber auch mindestens eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise eine emittierende Verbindung, insbesondere ein phosphoreszierender Dotand, und/oder ein weiteres Matrixmaterial. Geeignete emittierende
10 Verbindungen und weitere Matrixmaterialien sind hinten im Zusammenhang mit der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung aufgeführt. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Mischungen eignen sich für
15 die Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung. Dabei wird unter einer elektronischen Vorrichtung eine Vorrichtung verstanden, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei aber auch anorganische Materialien
20 enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen oder Mischungen in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.
25

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine der oben ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen oder Mischungen. Dabei gelten
30 die oben für die Verbindung ausgeführten Bevorzugungen auch für die elektronischen Vorrichtungen.

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-
35

Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen farbstoff-sensibilisierten Solarzellen, 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, PLEDs), insbesondere phosphoreszierenden OLEDs.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Zwischenschichten (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). Es kann sich dabei um fluoreszierende oder um phosphoreszierende Emissionsschichten handeln oder um Hybrid-Systeme, bei denen fluoreszierende und phosphoreszierende Emissionsschichten miteinander kombiniert werden.

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

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

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den 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. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Übergangsmetallkomplexe und lumineszierenden Lanthanidkomplexe, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den 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. gemäß den
5 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
10 Matrixmaterial.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der 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-oxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO
15 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754
20 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052,
25 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-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO
30 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 oder gemäß der nicht

offen gelegten Anmeldung EP 11003232.3, 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

Bevorzugte Co-Host-Materialien sind Triarylaminderivate, insbesondere Monoamine, Lactame, Carbazolderivate und Indenocarbazolderivate.

10

Als phosphoreszierende Verbindungen (= 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 Phosphoreszenzmitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden alle lumineszierenden Verbindungen, die die oben genannten Metalle

15

20

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO 2011/066898, WO 2011/157339, WO 2012/007086, WO 2014/008982, WO 2014/023377, WO 2014/094962, WO 2014/094961 oder WO 2014/094960 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.

25

30

35

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

Weiterhin ist es möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer in einer Lochblockier- oder Elektronentransportschicht einzusetzen. Dies gilt insbesondere für erfindungsgemäße Verbindungen, die keine Carbazolstruktur aufweisen. Diese können bevorzugt auch mit einer oder mehreren weiteren elektronentransportierenden Gruppen substituiert sein, beispielsweise Benzimidazolgruppen.

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. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren aufgebracht 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 oder höher ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

5 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 Trägergassublimation aufgebracht 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).

10 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. Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder Nozzle-Printing hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden.

20 Weiterhin sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere weitere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, die emittierende Schicht aus Lösung aufzubringen und die Elektronentransportschicht aufzudampfen.

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

30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen generell sehr gute Eigenschaften auf. Insbesondere ist bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen die Lebensdauer wesentlich besser im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen

35

-50-

gemäß dem Stand der Technik. Dabei sind die weiteren Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere die Effizienz und die Spannung, ebenfalls besser oder zumindest vergleichbar. Weiterhin weisen die Verbindungen eine hohe Glasübergangstemperatur und eine hohe thermische Stabilität auf.

5

Die Erfindung wird nun durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

Beispiele

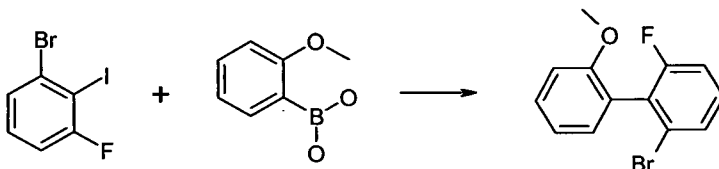
10

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Zu den literaturbekannten Verbindungen sind jeweils auch die entsprechenden CAS-Nummern angegeben.

15

a) 6-Brom-2-fluor-2'-methoxy-biphenyl

20



25

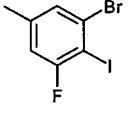
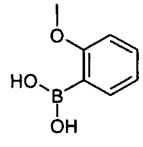
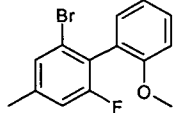

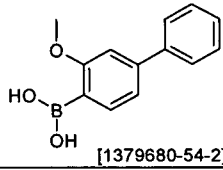
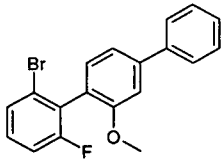
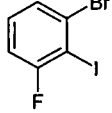
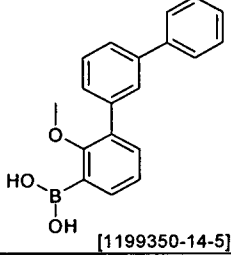
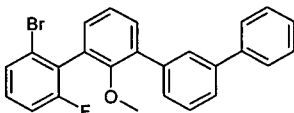
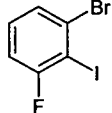
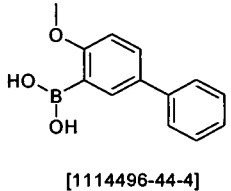
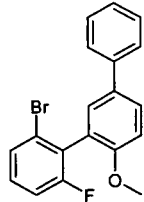
200 g (664 mmol) 1-Brom-3-fluor-2-iod-benzol, 101 g (664 mmol) 2-Methoxyphenylboronsäure und 137.5 g (997 mmol) Natriumtetraborat werden in 1000 mL THF und 600 ml Wasser gelöst und entgast. Es wird mit 9.3 g (13.3 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 1 g (20 mmol) Hydraziniumhydroxid versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 70 °C für 48 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol aufgestockt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt. Ausbeute: 155 g (553 mmol), 83 % der Theorie.

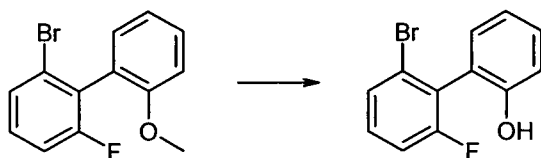
30

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

35

-51-

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
a1	 [1000576-09-9]			77%
5 a2		 [1379680-54-2]		74%
10 a3		 [1199350-14-5]		76%
15 a4		 [1114496-44-4]		71%

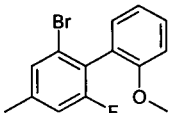
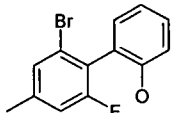
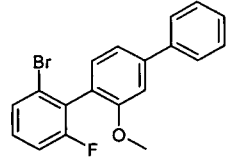
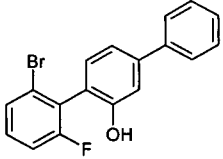
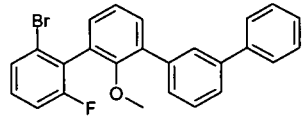
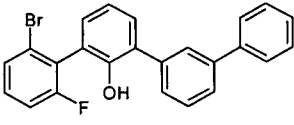
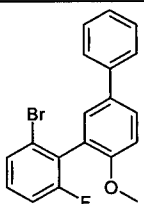
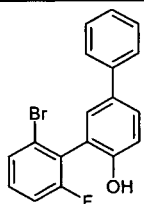
b) 6'-Brom-2'-fluor-biphenyl-2-ol

112 g (418 mmol) 6-Brom-2-fluor-2'-methoxy-biphenyl werden in 2 L
 25 Dichlormethan gelöst und auf 5 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden
 innerhalb von 90 min. 41.01 ml (431 mmol) Bortribromid zugetropft und
 über Nacht weiter gerührt. Das Gemisch wird im Anschluss langsam mit
 Wasser versetzt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen,
 über Na₂SO₄ getrocknet, einrotiert und chromatographisch gereinigt.
 30 Ausbeute: 104 g (397 mmol), 98 % der Theorie.

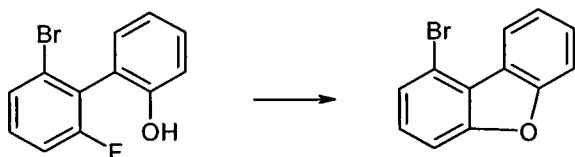
Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

35

-52-

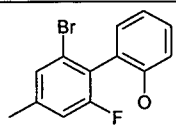
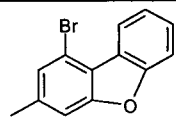
	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
b1			92%
5 b2			90%
10 b3			93%
15 b4			94%

c) 1-Brom-dibenzofuran

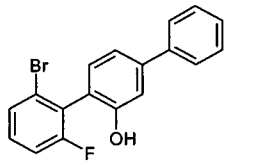
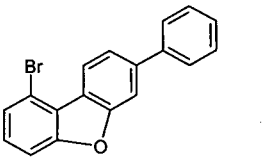
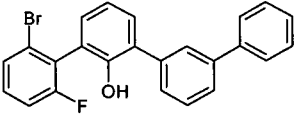
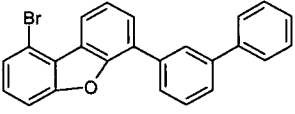
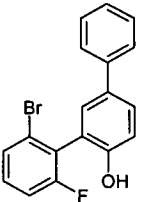
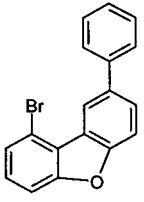


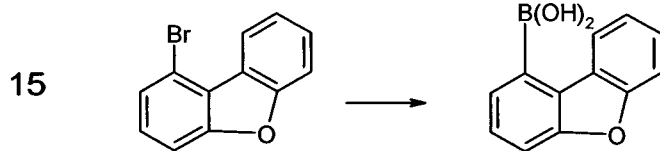
111 g (416 mmol) 6'-Brom-2'-fluor-biphenyl-2-ol werden in 2 L DMF (max. 0.003% H₂O) SeccoSolv® gelöst und auf 5 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird portionsweise 20 g (449 mmol) Natriumhydrid (60% Suspension in Paraffinöl) zugegeben, nach beendeter Zugabe 20 min. nachgerührt und dann für 45 min. auf 100 °C erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss nach dem Abkühlen langsam mit 500 ml Ethanol versetzt, komplett einrotiert und dann chromatographisch gereinigt. Ausbeute: 90g (367 mmol), 88.5 % der Theorie.

30 Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
35 c1			81%

-53-

5	c2			78%
	c3			73%
10	c4			79%

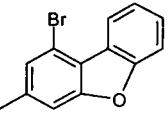
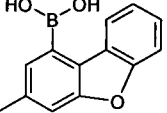
d) Dibenzofuran-1-boronsäure

180 g (728 mmol) 1-Brom-dibenzofuran werden in 1500 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird mit 305 mL (764 mmol / 2.5 M in Hexan) n-Butyllithium innerhalb von ca. 5 min. versetzt und anschließend für 2.5 h bei -78 °C nachgerührt. Dann wird bei dieser Temperatur mit 151 g (1456 mmol) Borsäure-trimethylester möglichst zügig versetzt, und die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur kommen gelassen (ca. 18 h). Die Reaktionslösung wird mit Wasser gewaschen und der ausgefallene Feststoff und die organische Phase mit Toluol azeotrop getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Toluol / Methylenechlorid bei ca. 40 °C ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 146 g (690 mmol), 95 % der Theorie.

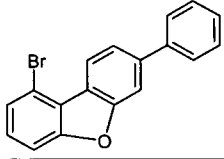
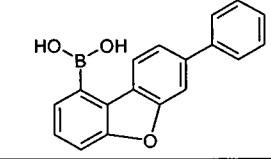
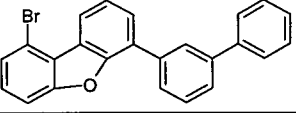
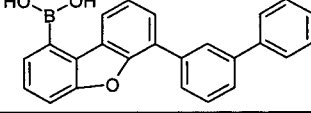
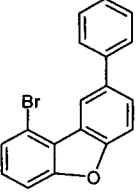
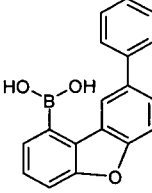
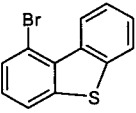
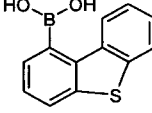
20

25

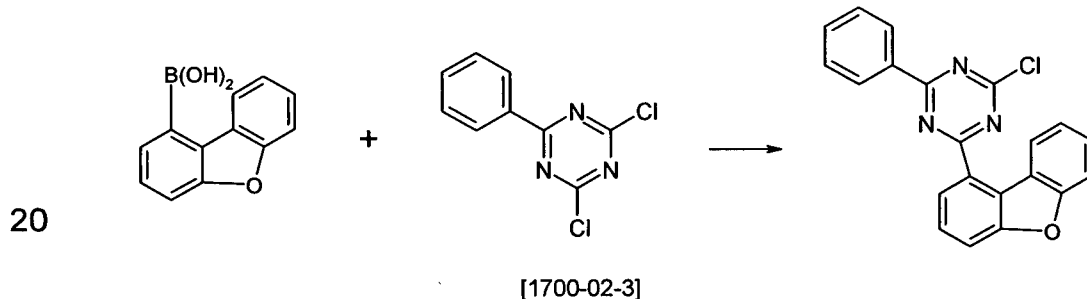
30 Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute	
35	d1			81%

-54-

5	d2			78%
	d3			73%
10	d4			79%
	d5	 [65642-94-6]		73%

15 **e) 2-Chlor-4-dibenzofuran-1-yl-6-phenyl-[1,3,5]triazin**

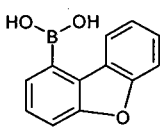
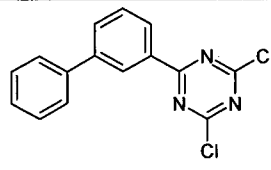
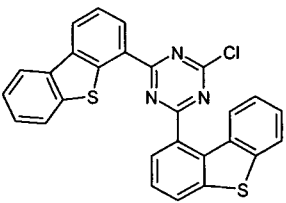
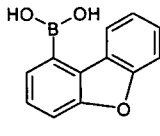
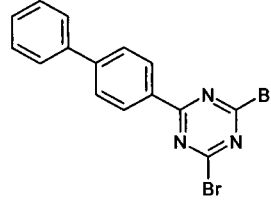
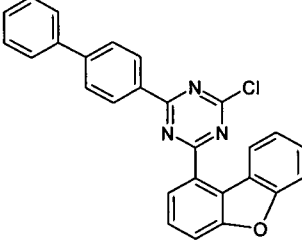
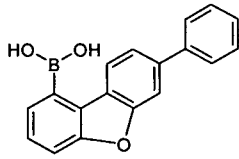
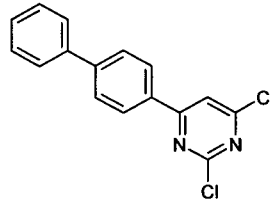
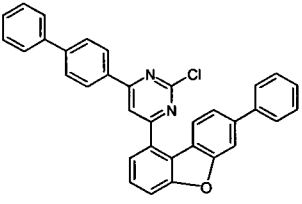
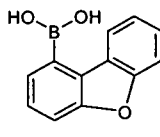
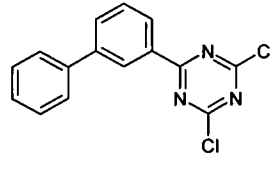
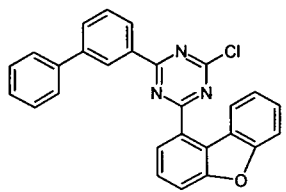
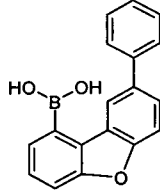
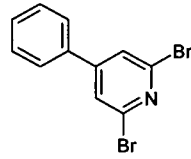
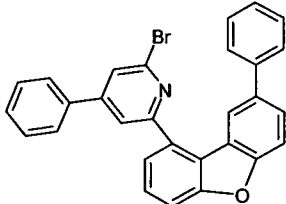
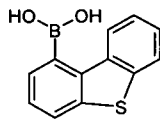
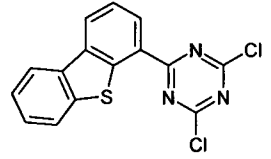
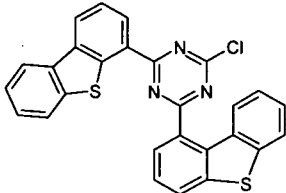
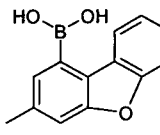
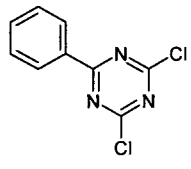
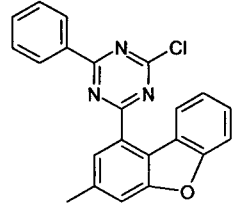


37.8 g (153.0 mmol) Dibenzofuran-1-boronsäure, 34.6 g (153.0 mmol) 2,4-Dichlor-6-phenyl-1,3,5-triazin und 17 g (168.0 mmol) Natriumcarbonat werden in 120 mL Toluol, 300 mL Dioxan und 300 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1.7 g (1.5 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan /Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 46 g (131 mmol), entsprechend 86 % der Theorie.

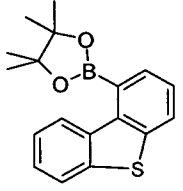
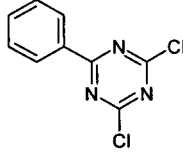
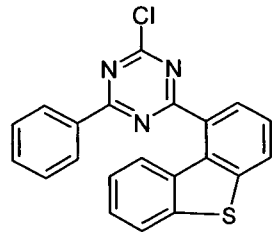
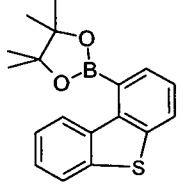
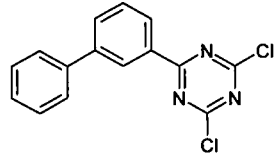
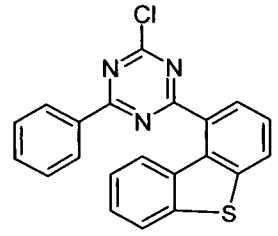
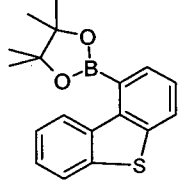
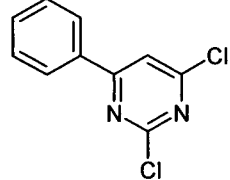
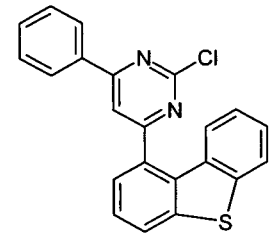
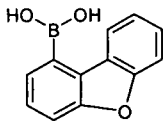
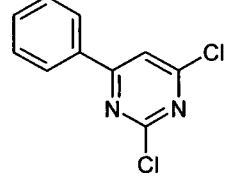
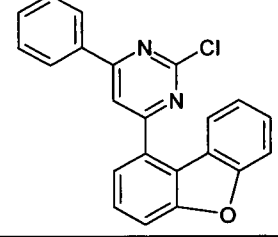
Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

35

-55-

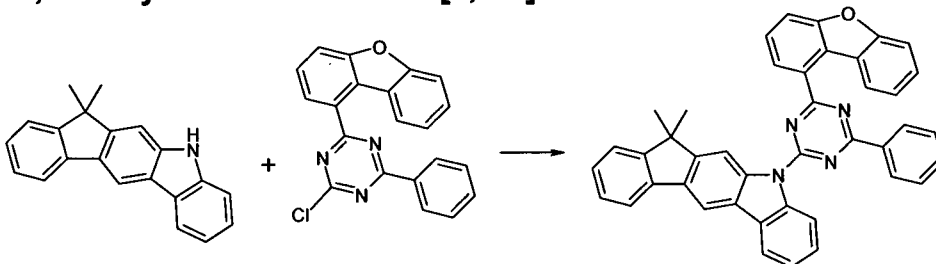
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5		 [1402225-89-1]		74%
10		 [1584221-36-2]		79%
15		 [1385826-81-2]		78%
20		 [1402225-89-1]		79%
25		 [337917-94-9]		68%
30		 [51800-25-0]		80%
35		 [1700-02-3]		85%

-56-

5	e8	 [1434286-69-7]	 [1700-02-3]		84%
10	e9	 [1434286-69-7]	 [1402225-89-1]		80%
15	e10	 [1434286-69-7]	 [26032-72-4]		83%
20	e11		 [26032-72-4]		80%

f) 10-(4-Dibenzofuran-1-yl-6-phenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

25



30

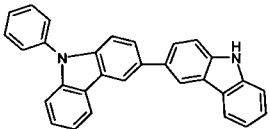
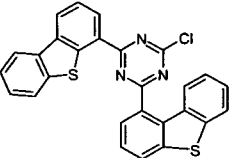
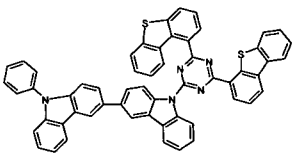
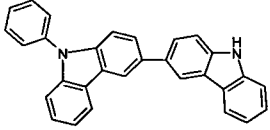
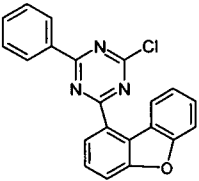
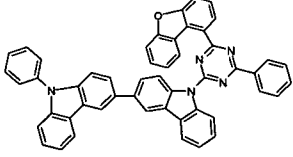
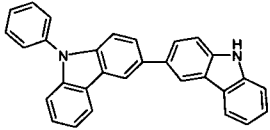
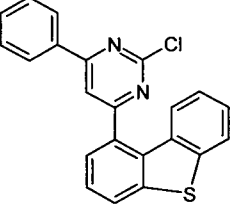
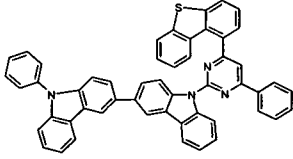
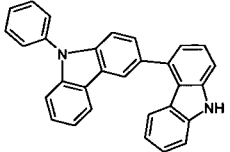
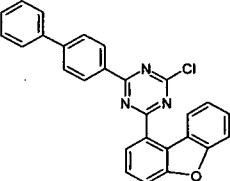
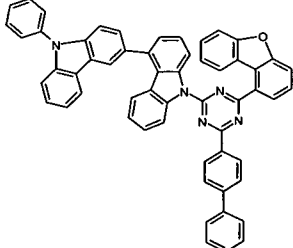
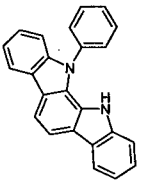
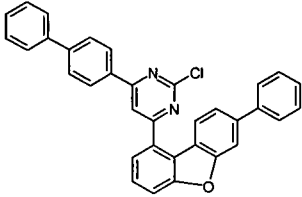
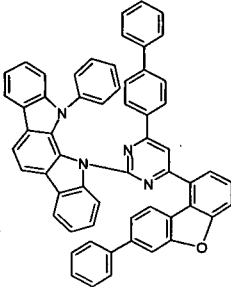
8 g (28,2 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 225 ml Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 1.5 g NaH, 60%ig in Mineralöl, (37.5 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 11.3 g (31.75 mmol) 2-Chlor-4-dibenzofuran-1-yl-6-phenyl-[1,3,5]triazin in 75 mL Dimethylformamid zuge-

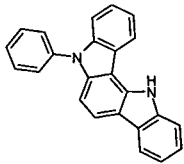
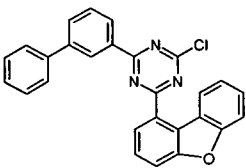
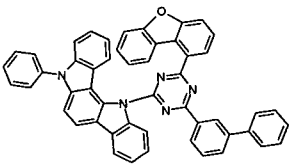
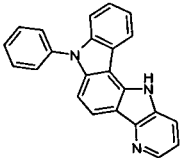
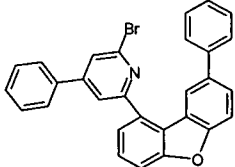
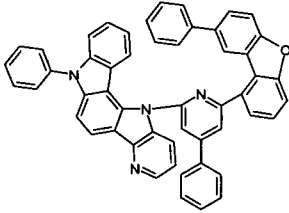
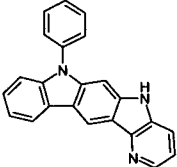
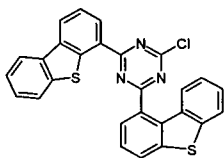
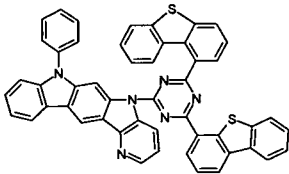
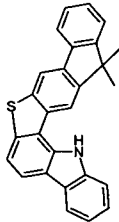
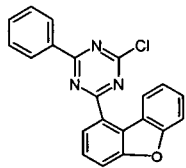
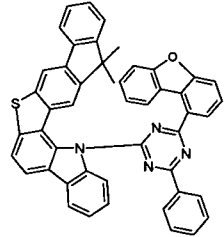
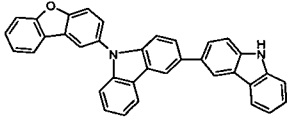
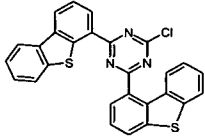
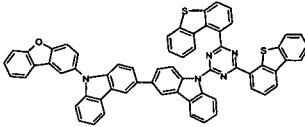
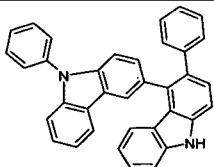
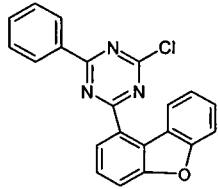
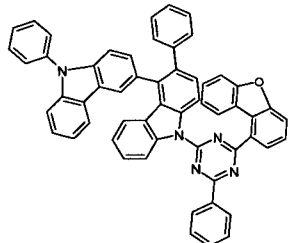
35

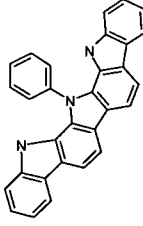
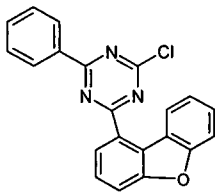
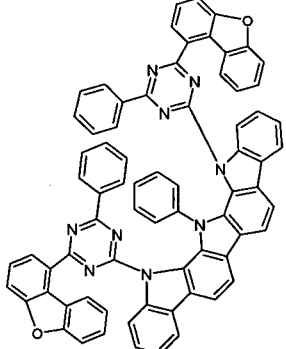
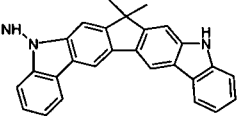
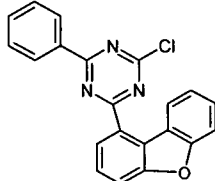
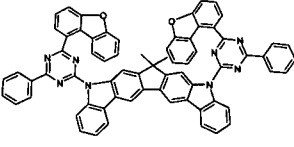
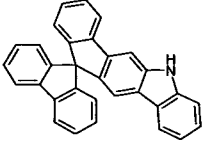
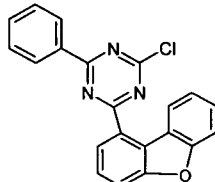
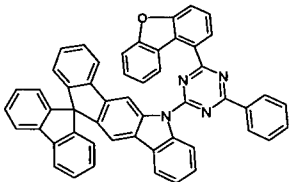
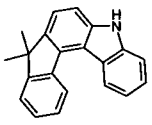
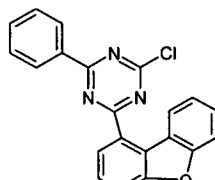
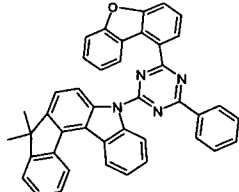
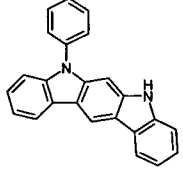
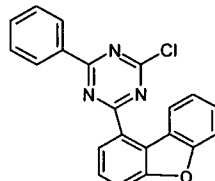
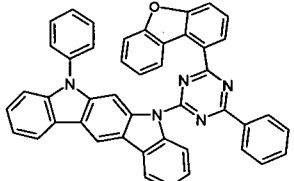
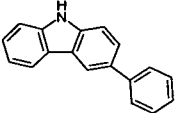
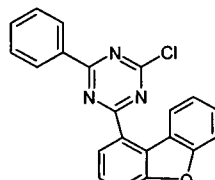
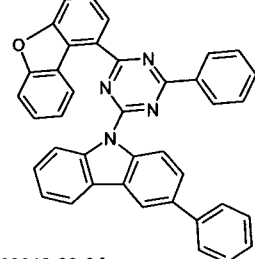
-57-

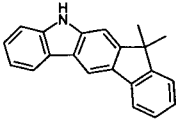
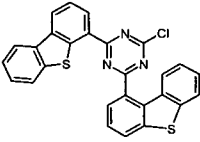
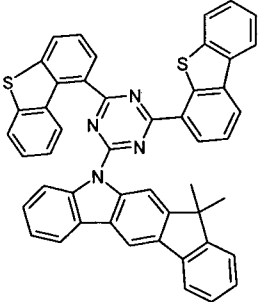
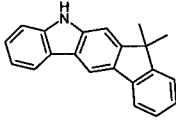
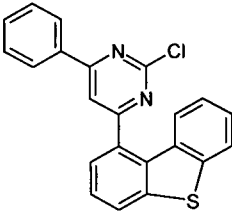
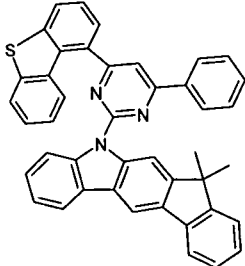
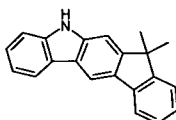
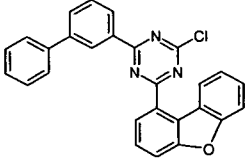
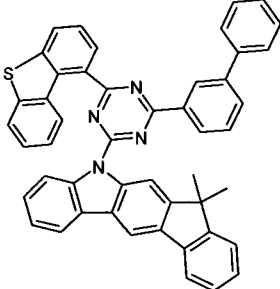
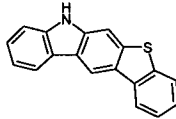
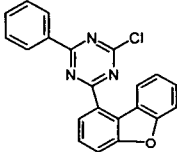
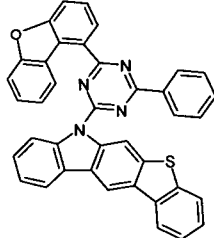
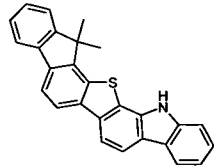
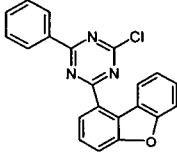
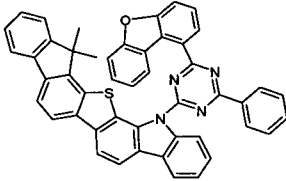
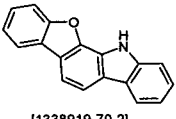
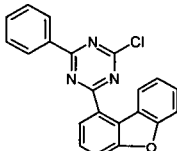
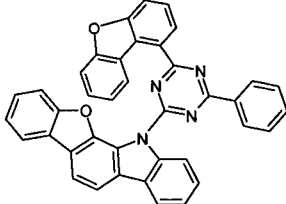
5 tropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, dann auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, und aus Chlorbenzol umkristallisiert (HPLC-Reinheit >99.9%) und im Vakuum sublimiert. Die Ausbeute beträgt 15.2 g (25 mmol), entsprechend 80 % der Theorie.

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
10	 [1345202-03-0]			69%
15	 [1345202-03-0]			73%
20	 [1345202-03-0]			79%
25	 [1407183-66-7]			78%
30	 [1024598-06-8]			75%
35				

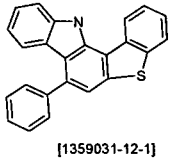
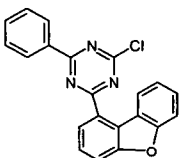
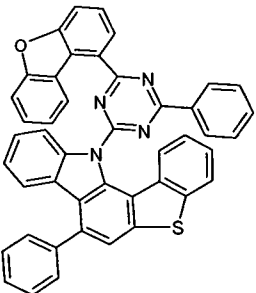
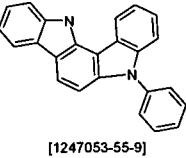
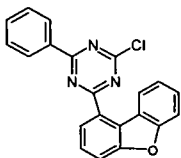
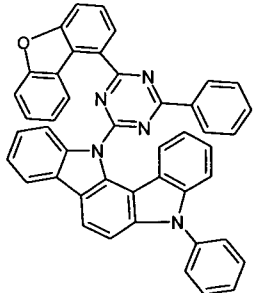
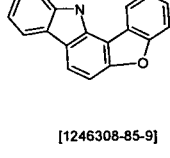
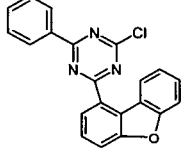
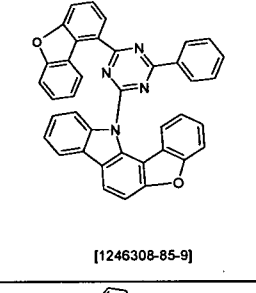
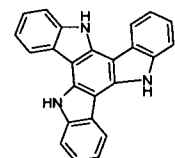
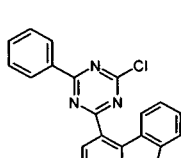
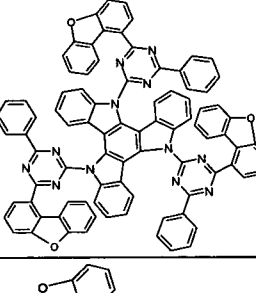
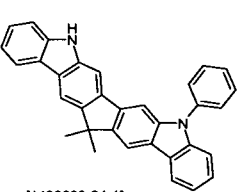
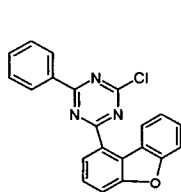
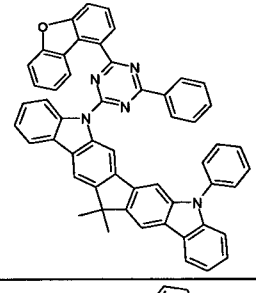
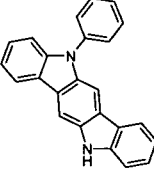
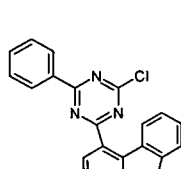
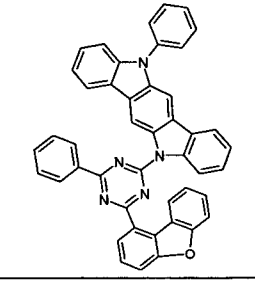
<p>5</p> <p>f6</p> <p>[1247053-55-9]</p>				<p>68%</p>
<p>f7</p> <p>[1246308-90-6]</p>				<p>80%</p>
<p>10</p> <p>f8</p> <p>[1246308-88-2]</p>				<p>88%</p>
<p>15</p> <p>f9</p> <p>[1537888-14-4]</p>				<p>74%</p>
<p>20</p> <p>f10</p> <p>[1446411-17-1]</p>				<p>80%</p>
<p>25</p> <p>f11</p> <p>[1428635-27-1]</p>				<p>80%</p>

5	<p>f12</p>  <p>[1328870-81-0]</p>			<p>78%</p>
10	<p>f13</p>  <p>[1257248-71-7]</p>			<p>83%</p>
15	<p>f14</p>  <p>[1219841-59-4]</p>			<p>85%</p>
20	<p>f15</p>  <p>[1259280-39-1]</p>			<p>75%</p>
25	<p>f16</p>  <p>[1448296-00-1]</p>			<p>83%</p>
30	<p>f17</p>  <p>[103012-26-6]</p>		 <p>[103012-26-6]</p>	<p>85%</p>

<p>5</p> <p>f18</p>	 <p>[1257220-47-5]</p>			<p>79%</p>
<p>10</p> <p>f19</p>	 <p>[1257220-47-5]</p>			<p>76%</p>
<p>15</p> <p>f20</p>	 <p>[1257220-47-5]</p>			<p>75%</p>
<p>20</p> <p>f21</p>	 <p>[1255309-04-6]</p>			<p>65%</p>
<p>25</p> <p>f22</p>	 <p>[1537887-77-6]</p>			<p>80%</p>
<p>30</p> <p>f23</p>	 <p>[1338919-70-2]</p>			<p>84%</p>

5
10
15
20
25
30
35

f24	 [1329054-41-2]	 [1329054-41-2]	 [1329054-41-2]	78%
f25	 [1260031-33-1]	 [1260031-33-1]	 [1260031-33-1]	81%
f26	 [1024598-06-8]	 [1024598-06-8]	 [1024598-06-8]	83%
f27	 [1024598-06-8]	 [1024598-06-8]	 [1024598-06-8]	78%
f28	 [1024598-06-8]	 [1024598-06-8]	 [1024598-06-8]	85%
f29	 [850668-83-6]	 [850668-83-6]	 [850668-83-6]	85%
f30	 [222-21-9]	 [222-21-9]	 [222-21-9]	75%

5	<p>f31</p>  <p>[1359031-12-1]</p>			<p>82%</p>
10	<p>f32</p>  <p>[1247053-55-9]</p>			<p>85%</p>
15	<p>f33</p>  <p>[1246308-85-9]</p>		 <p>[1246308-85-9]</p>	<p>75%</p>
20	<p>f34</p>  <p>[109005-10-9]</p>			<p>78%</p>
25	<p>f35</p>  <p>[1439889-64-1]</p>			<p>79%</p>
30	<p>f36</p>  <p>[1316311-27-9]</p>			<p>62%</p>
35				

5

10

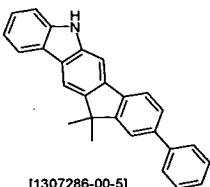
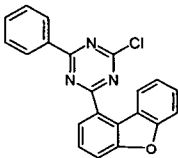
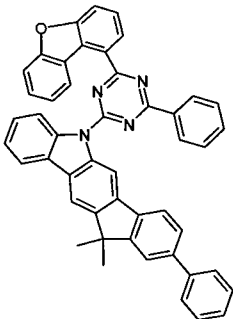
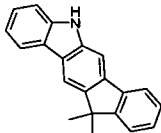
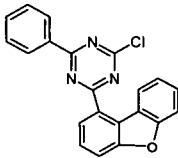
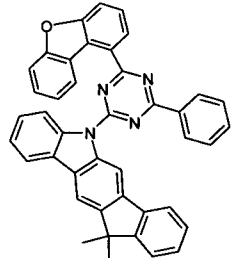
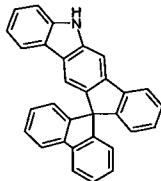
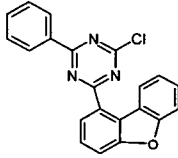
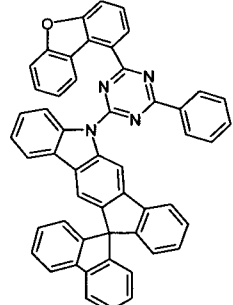
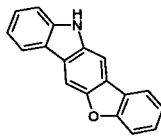
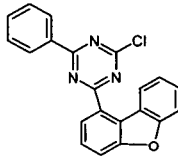
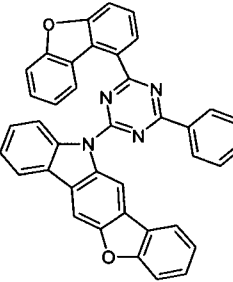
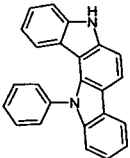
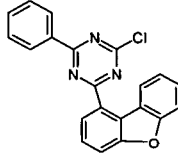
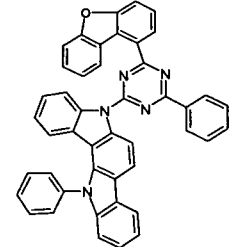
15

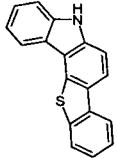
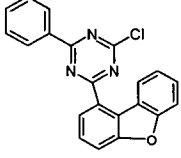
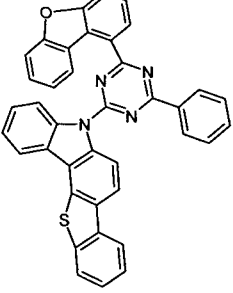
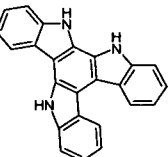
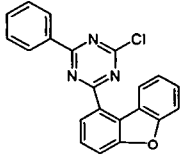
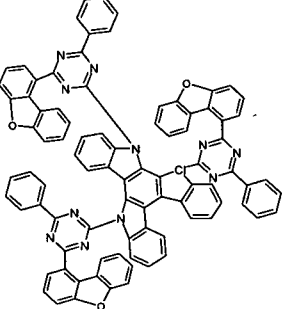
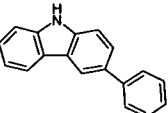
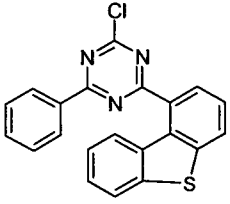
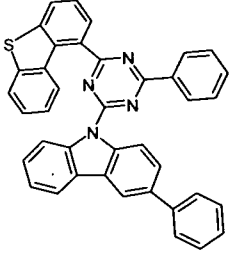
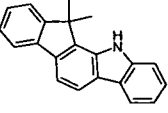
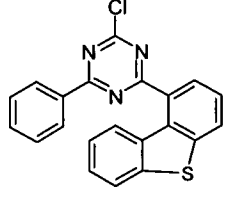
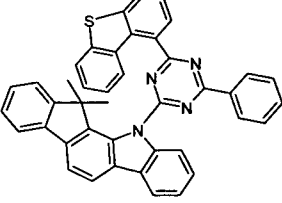
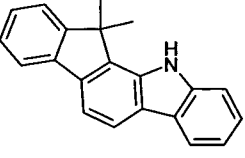
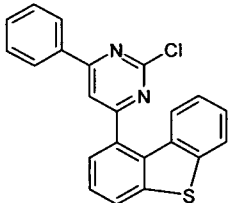
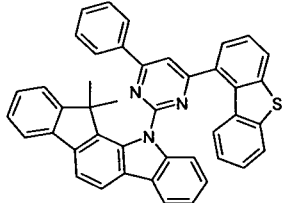
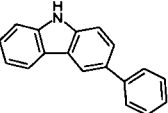
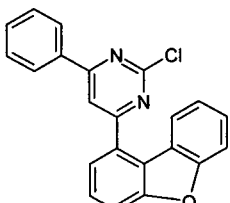
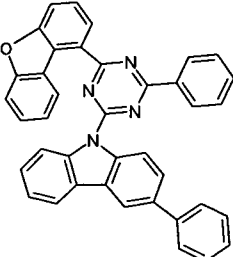
20

25

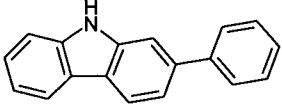
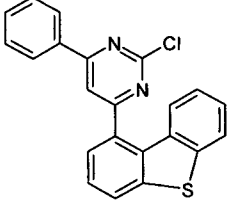
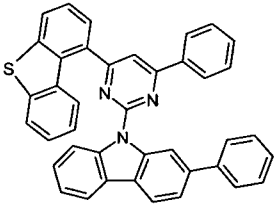
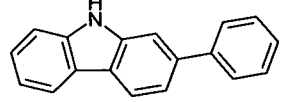
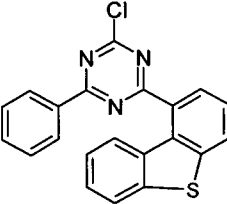
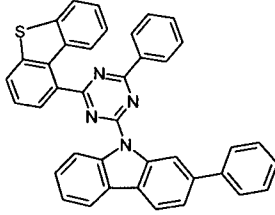
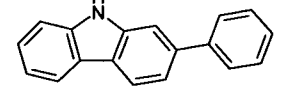
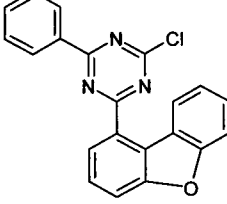
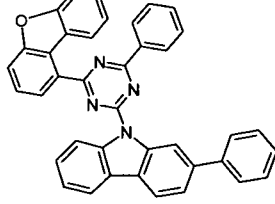
30

35

<p>f37</p> <p>[1307286-00-5]</p>				<p>76%</p>
<p>f38</p> <p>[1260228-95-2]</p>				<p>83%</p>
<p>f39</p> <p>[1219841-59-4]</p>				<p>78%</p>
<p>f40</p> <p>[1199350-22-5]</p>				<p>81%</p>
<p>f41</p> <p>[1346571-68-3]</p>				<p>82%</p>

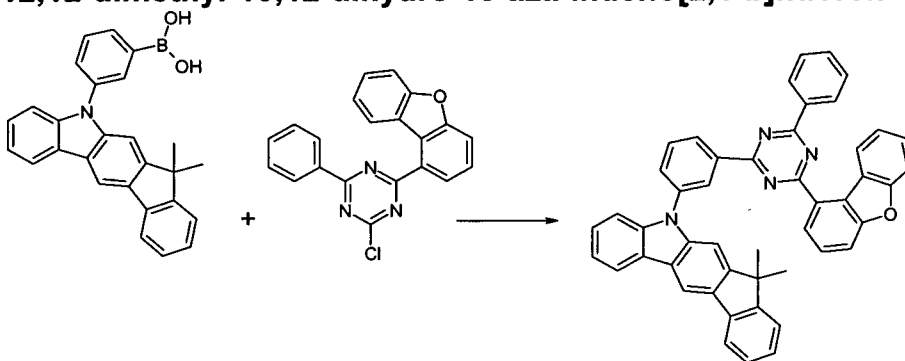
5	<p>f42</p>  <p>[1255308-97-4]</p>			<p>78%</p>
10	<p>f43</p>  <p>[70381-95-2]</p>			<p>82%</p>
15	<p>f44</p>  <p>[103012-26-6]</p>			<p>87%</p>
20	<p>f45</p>  <p>[1329054-41-2]</p>			<p>73%</p>
25	<p>f46</p>  <p>[1329054-41-2]</p>			<p>75%</p>
30	<p>f47</p>  <p>[103012-26-6]</p>			<p>77%</p>
35				

-65-

5	f48 [88590-00-5] 	88590-00-5 		79%
10	f49 [88590-00-5] 			82%
15	f50 [88590-00-5] 			82%

g) 10-[3-(4-Dibenzofuran-1-yl-6-phenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenyl]-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

20



25

56 g (140 mmol) B-[3-[7,7-dimethylindeno[2,1-b]carbazol-5[7H]-yl]phenyl]boronsäure, 49 g (140 mmol) 2-Chlor-4-dibenzofuran-1-yl-6-phenyl-[1,3,5]triazin und 78.9 ml (158 mmol) Na₂CO₃ (2 M-Lösung in Wasser) werden in 120 mL Toluol, 120 mL Ethanol und 100 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 2.6 g (2.2 mmol) Pd(PPh₃)₄ gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Der Rückstand wird mit Toluol

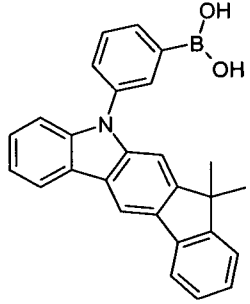
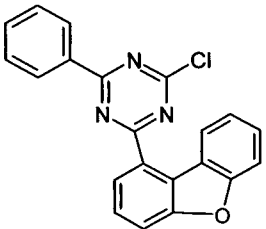
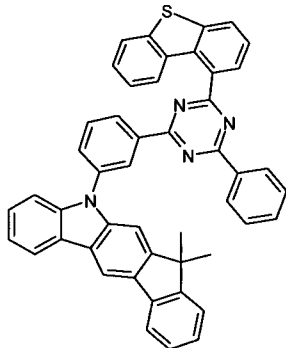
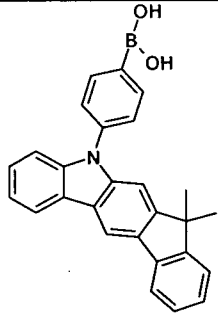
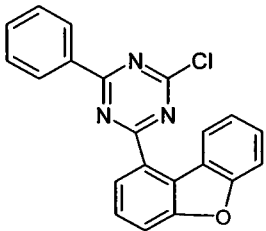
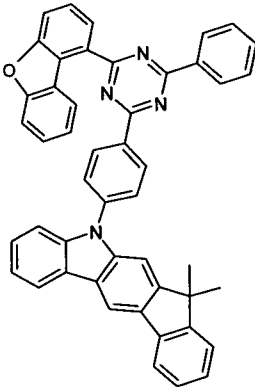
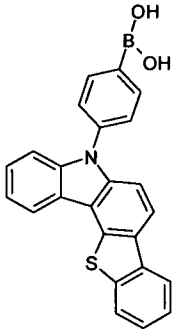
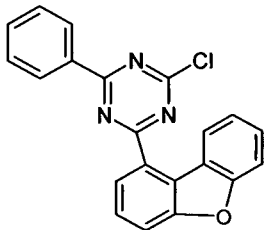
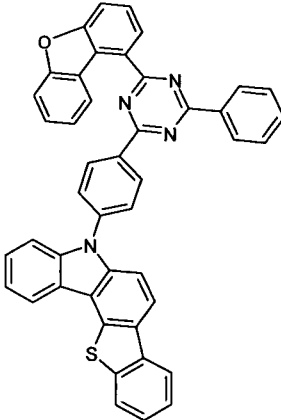
35

-66-

heiß extrahiert, aus Chlorbenzol umkristallisiert (HPLC-Reinheit >99.9%)
und im Vakuum sublimiert. Die Ausbeute beträgt 82 g (120 mmol),
entsprechend 87% der Theorie.

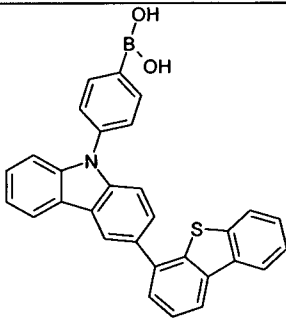
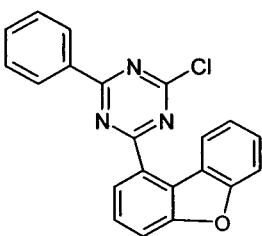
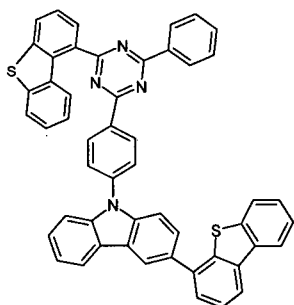
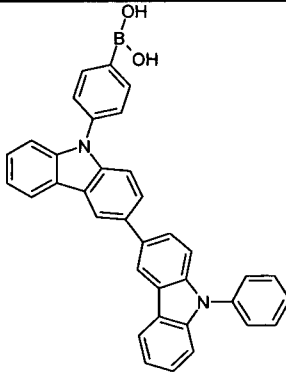
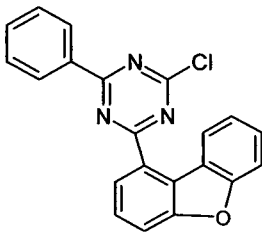
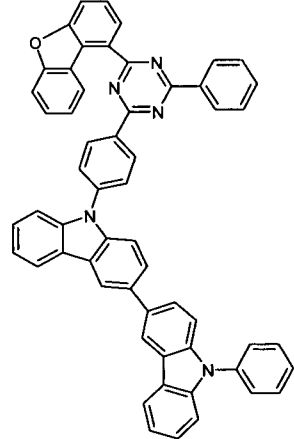
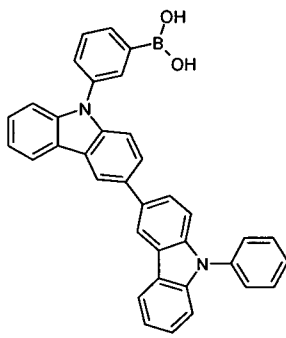
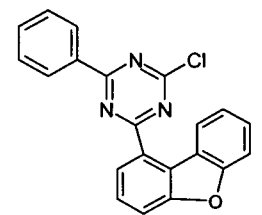
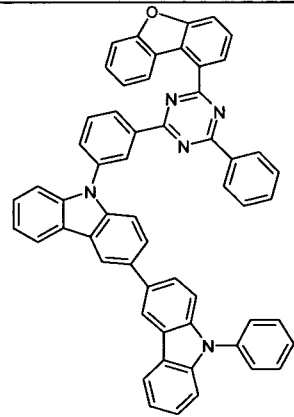
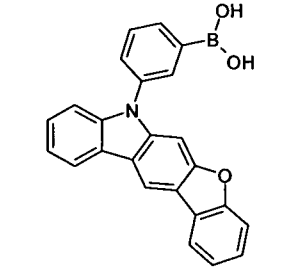
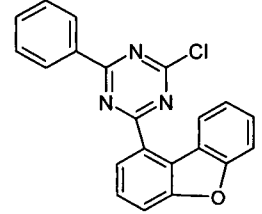
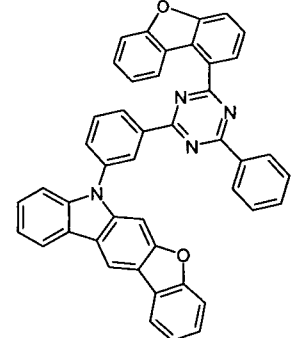
Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

5

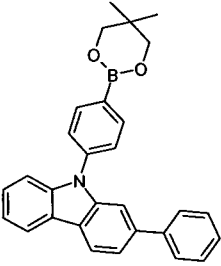
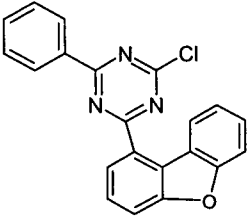
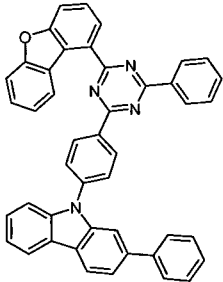
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
10 g1	 [1369587-64-3]			86%
15 g2	 [1357066-50-2]			82%
25 g3	 [1420119-91-0]			80%

35

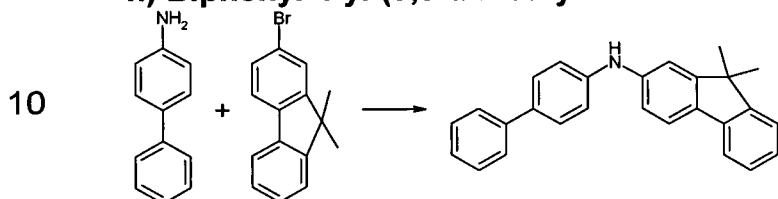
-67-

<p>5</p> <p>g4</p>	 <p>[1420067-45-3]</p>			<p>79%</p>
<p>10</p> <p>g5</p> <p>15</p>	 <p>[1398394-82-5]</p>			<p>80%</p>
<p>20</p> <p>g6</p> <p>25</p>	 <p>[1398394-64-3]</p>			<p>89%</p>
<p>30</p> <p>g7</p>	 <p>[1369587-56-3]</p>			<p>85%</p>

-68-

g8 5				80%
---------	---	---	---	-----

h) Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin



24.0 g (142 mmol, 1.2 eq) 4-Aminobiphenyl (CAS 92-67-1) und 32.0 g (117 mmol, 1.0 eq) 2-Brom-9,9'-dimethylfluoren (CAS 28320-31-2) werden in 950 ml Toluol vorgelegt und 30 Minuten mit Argon gesättigt. Anschließend werden 1.0 g (1.8 mmol, 0.02 eq.) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (CAS 12150-46-8), 350 mg (1.6 mmol, 0.01 eq.) Palladium(II)-acetat (CAS 3375-31-3) und 29 g (300 mmol, 2.6 eq.) Natrium-*tert*-butylat (CAS 865-48-5) zugegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz mit 300 ml Toluol verdünnt und mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das braune Öl wird mit 50 ml Ethylacetat versetzt und in eine Mischung aus Heptan/Essigester 20:1 gegeben. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt und mit Heptan gewaschen. Nach Trocknung werden 29 g (80 mmol, 69%) des Produkts mit einer HPLC-Reinheit von 99.1% erhalten.

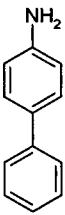
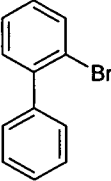
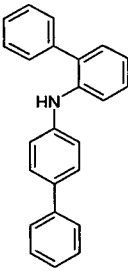
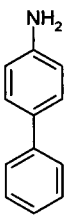
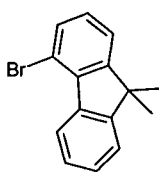
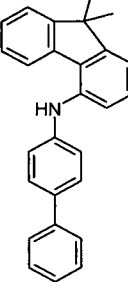
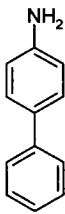
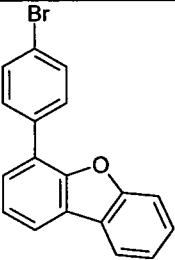
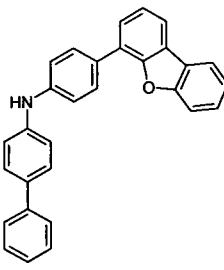

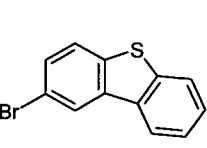
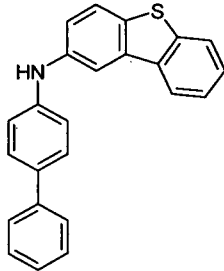
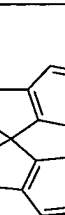
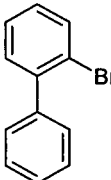
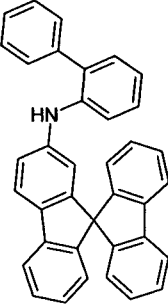
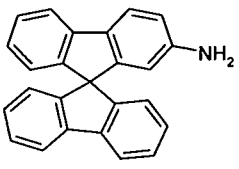
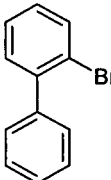
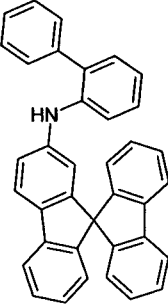
20

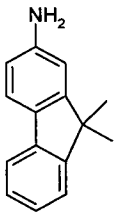
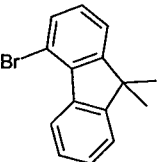
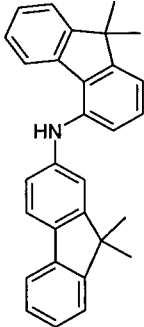
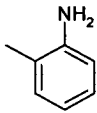
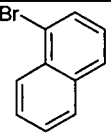
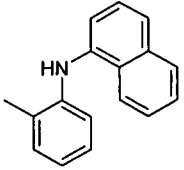

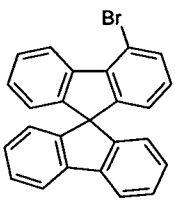
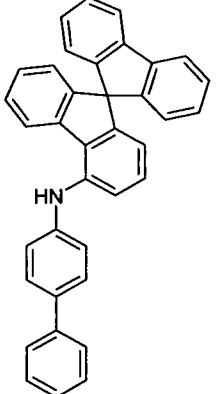
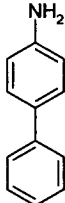
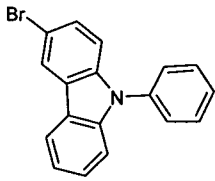
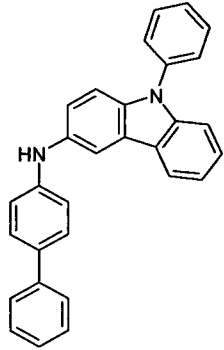
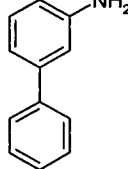
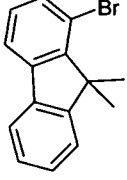
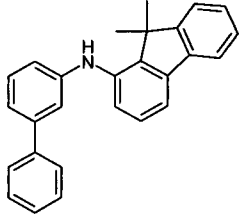
25

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

30

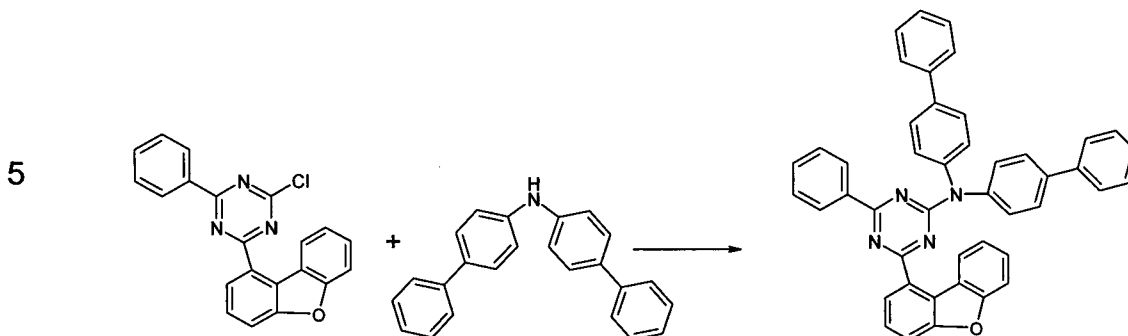
35

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5	 <p>92-67-1</p>	 <p>2052-07-5</p>		71%
10	 <p>92-67-1</p>	 <p>942615-32-9</p>		61%
15	 <p>92-67-1</p>	 <p>955959-84-9</p>		78%
20	 <p>92-67-1</p>	 <p>22439-61-8</p>		82%
25	 <p>92-67-1</p>	 <p>2052-07-5</p>		62%
30	 <p>118951-68-1</p>	 <p>2052-07-5</p>		62%

<p>5</p>	<p>h6</p>  <p>108714-73-4</p>	 <p>942615-32-9</p>		<p>47%</p>
<p>10</p>	<p>h7</p>  <p>95-53-4</p>	 <p>90-11-9</p>		<p>92%</p>
<p>15</p>	<p>h8</p>  <p>92-67-1</p>	 <p>171408-76-7</p>		<p>75%</p>
<p>20</p>	<p>h9</p>  <p>92-67-1</p>	 <p>1153-85-1</p>		<p>84%</p>
<p>30</p>	<p>h10</p>  <p>90-41-5</p>	 <p>1225053-54-2</p>		<p>62%</p>

-71-

j) Bis-biphenyl-4-yl-(4-dibenzofuran-1-yl-6-phenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-amin



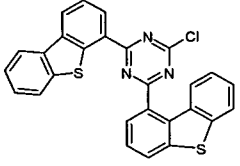
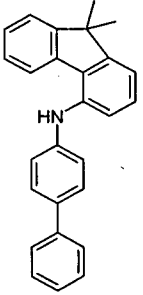
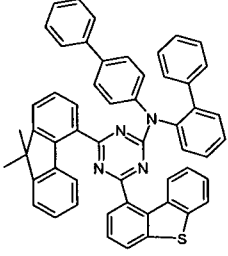
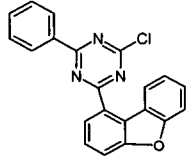
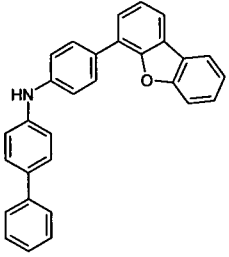
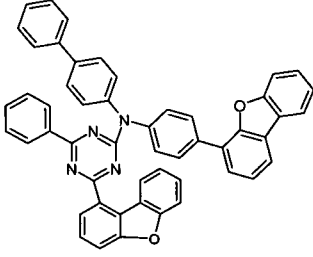
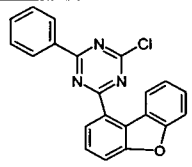
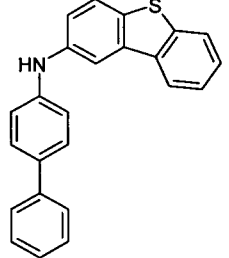
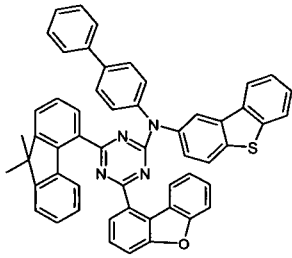
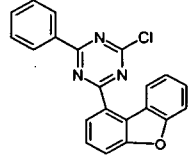
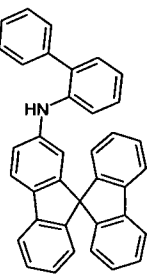
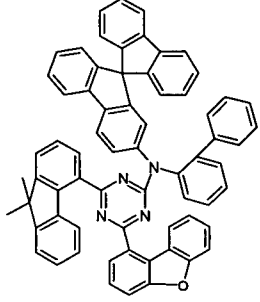
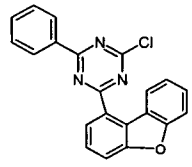
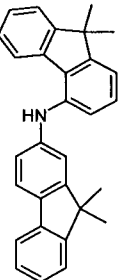
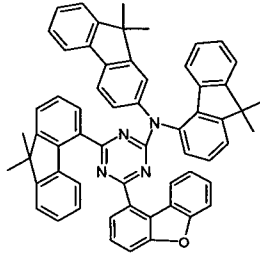
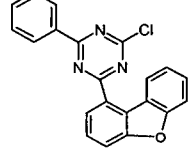
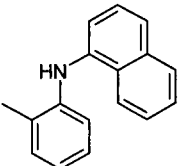
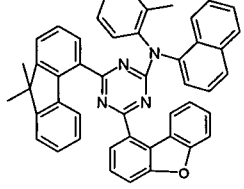
Eine entgaste Lösung von 49 g (140 mmol) 2-Chlor-4-dibenzofuran-1-yl-6-phenyl-[1,3,5]triazin und 43 g (140 mmol) Bis-biphenyl-4-yl-amin in 600 mL Toluol wird 1 h mit N₂ gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 2.09 mL (8.6 mmol) P(*t*Bu)₃, dann mit 1.38 g (6.1 mmol) Palladium(II)-acetat versetzt, und anschließend werden 17.7 g (185 mmol) NaO*t*Bu im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 500 mL Wasser zugesetzt. Die wässrige Phase wird mit 3 x 50 mL Toluol gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Danach wird das Rohprodukt über Kieselgel mit Heptan / Essigsäureester (20/1) chromatographisch gereinigt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum ($p = 5 \times 10^{-6}$ mbar) sublimiert. Die Ausbeute beträgt 60 g (94 mmol), entsprechend 69 % der Theorie.

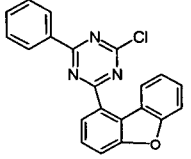
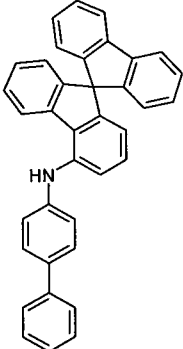
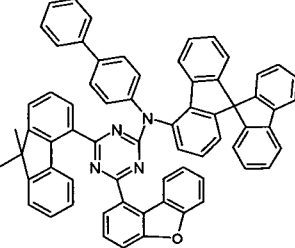
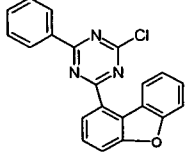
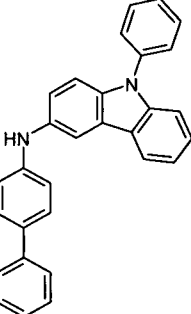
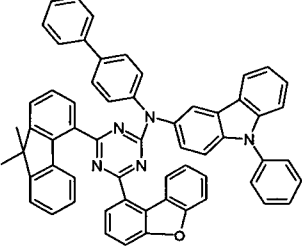
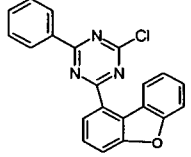
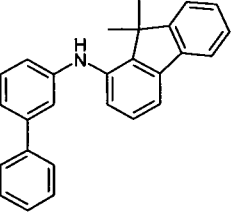
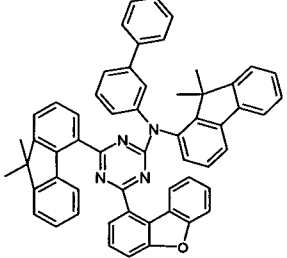
Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

25

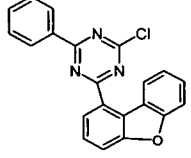
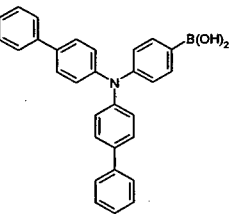
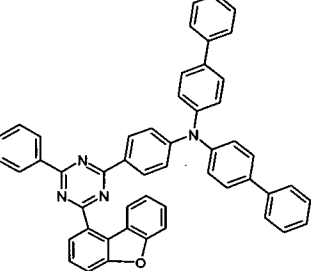
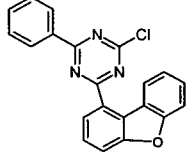
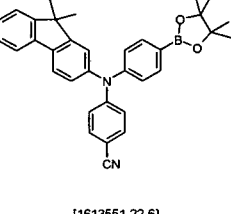
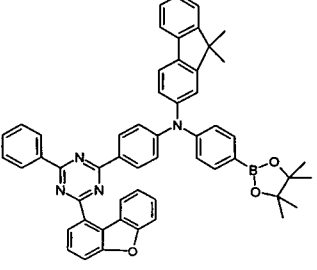
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
30 j1				67%

35

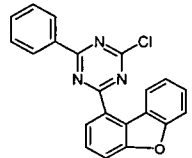
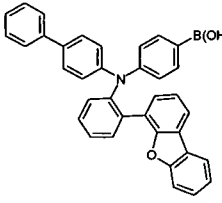
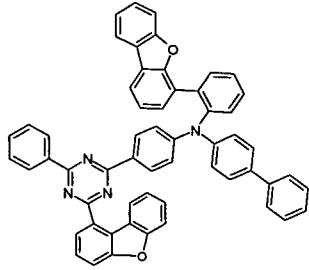
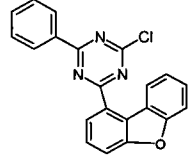
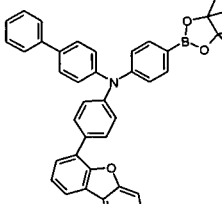
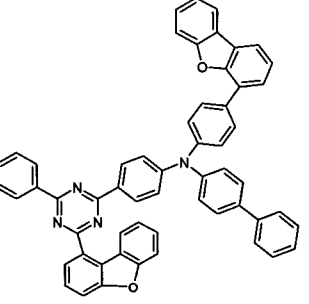
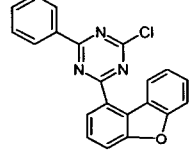
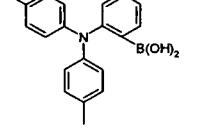
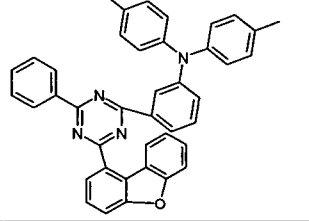
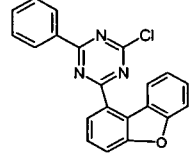
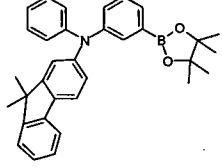
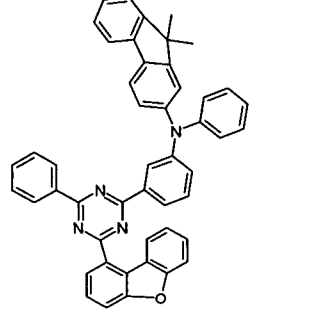
5	j2				64%
10	j3				61%
15	j4				60%
20	j5				64%
25	j6				58%
35	j7				63%

5	j8				67%
10	j9				67%
15	j10				65%
20					

Analog zu Vorschrift (g) können folgende Verbindungen erhalten werden:

25	j11		 <p>[201802-67-7]</p>		72%
30	j12		 <p>[1613551-22-6]</p>		76%
35					

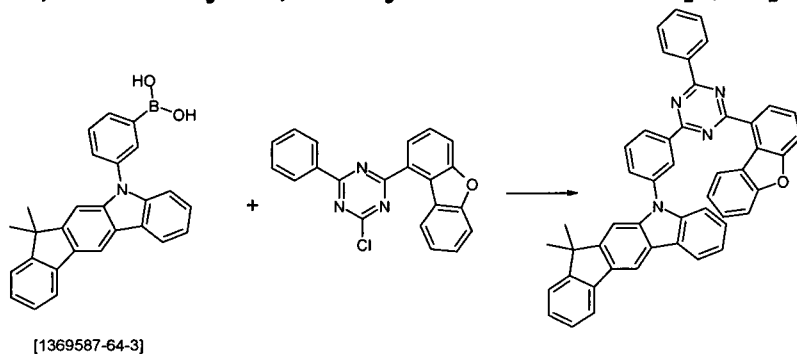
-74-

<p>5</p> <p>j13</p>		 <p>[1610950-81-6]</p>	 <p>69%</p>
<p>10</p> <p>j14</p>		 <p>[1609381-12-5]</p>	 <p>75%</p>
<p>15</p> <p>j15</p>		 <p>[1579983-01-9]</p>	 <p>77%</p>
<p>20</p> <p>j16</p>		 <p>[1609381-12-5]</p>	 <p>79%</p>

25

k) 10-[3-(4-Dibenzofuran-1-yl-6-phenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenyl]-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluorene

30

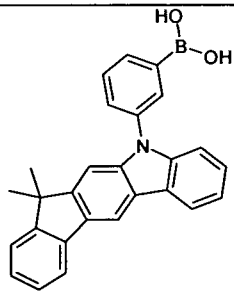
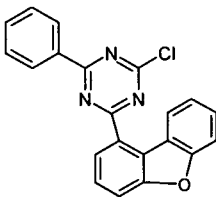
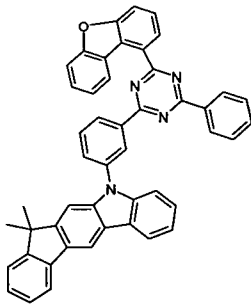
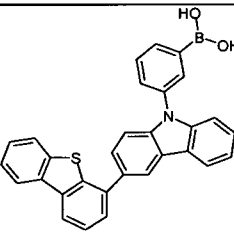
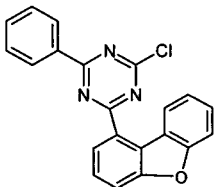
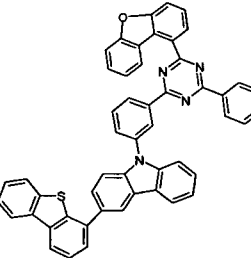
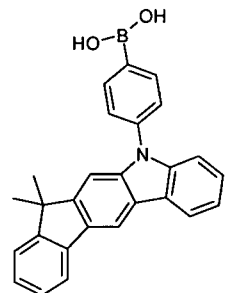
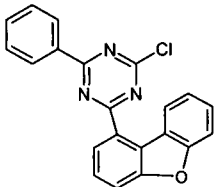
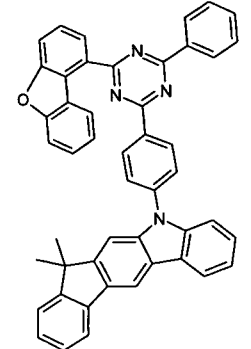


35

-75-

15.5 g (43.3 mmol) 2-Chlor-4-dibenzofuran-1-yl-6-phenyl-[1,3,5]triazin und
 19.3 g (48 mmol) 3-(12,12-Dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-
 yl)-boronsäure werden in 80 mL Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 281
 mL einer entgasten 2M K₂CO₃-Lösung in Wasser und mit 2.5 g (2.2 mmol)
 Pd(OAc)₂ versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 80 °C für
 5 48 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit
 Toluol aufgestockt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und ein-
 geengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit
 Toluol/Heptan (1:2) gereinigt und abschließend im Hochvakuum (p = 5 x
 10⁻⁷ mbar) sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9%. Ausbeute: 25.4 g (37
 10 mmol), 78 % der Theorie.

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
15 20	 [1369587-64-3]			71%
25	 [1420067-45-3]			78%
30 35	 [1357066-50-2]			75%

-76-

5

10

15

20

25

30

35

<p>k4</p>	<p>[1398394-64-3]</p>			<p>82%</p>
<p>k5</p>	<p>[1369587-64-3]</p>			<p>63%</p>
<p>k6</p>	<p>[1369587-56-3]</p>			<p>87%</p>
<p>k7</p>	<p>[1616231-67-4]</p>			<p>69%</p>
<p>k8</p>	<p>[1398395-43-1]</p>			<p>85%</p>

Herstellung der OLEDs

In den folgenden Beispielen V1 bis E21 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt.

5 **Vorbereitung für die Beispiele V1-E21:** Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)poly(styrolsulfonat), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert). Diese beschichteten
10 Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht (HTL) / optionale 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 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs
15 benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.
20

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff
25 (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie IC1:IC3:TEG1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material IC1 in einem Volumenanteil von 55%, IC3 in einem Anteil von 35% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt.
30 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
35 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 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. Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte auf einen gewissen Anteil L1 absinkt. Eine Angabe von L0;j0 = 4000 cd/m² und L1 = 70% in Tabelle 2 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Anfangsleuchtdichte von 4000 cd/m² auf 2800 cd/m² absinkt. Analog bedeutet L0;j0 = 20mA/cm², L1 = 80%, dass die Leuchtdichte bei Betrieb mit 20mA/cm² nach der Zeit LD auf 80% ihres Anfangswertes absinkt.

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiele V1-V4 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E21 zeigen Daten von erfindungsgemäßen OLEDs.

Im Folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen OLEDs zu verdeutlichen.

Verwendung von erfindungsgemäßen Mischungen in der Emissionsschicht phosphoreszenter OLEDs

Die erfindungsgemäßen Materialien ergeben bei Einsatz als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs wesentliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik bezüglich der Lebensdauer der Bauteile. Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen EG1 bis EG5 in Kombination mit dem grün emittierenden Dotanden TEG1 lässt sich eine Steigerung der Lebensdauer um ca. 20% bis 40% gegenüber dem Stand

der Technik beobachten (Vergleich der Beispiele V1 mit E1, E2 und V2 mit E3 sowie V3 mit E4 und V4 mit E5).

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
5 V1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT2:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
10 V3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT3:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT4:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG2:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
15 E3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG3:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG4:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG5:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
20 E6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG6:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG7:TEG1 (95%:5%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG8:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
25 E9	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG9:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:EG10 (50%:50%) 40nm	LiQ 3nm
E11	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG11:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
30 E12	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	EG12 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E13	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG13:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E14	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG14:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
35 E15	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG15:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---

5

E16	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG16:IC4:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	--
E17	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG17:IC4:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	--
E18	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG18:IC4:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	--
E19	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG19:IC4:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	--
E20	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	EG20:TER3 (92%:8%) 30nm	--	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	--
E21	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	EG21:TER3 (92%:8%) 30nm	--	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	--

10

Tabelle 2: Daten der OLEDs

15

20

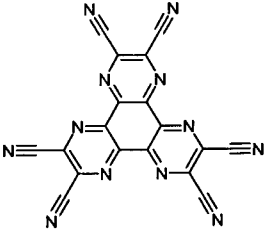
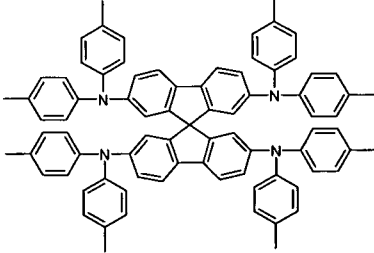
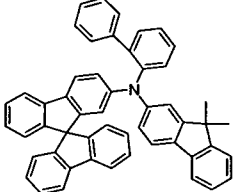
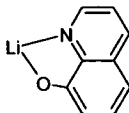
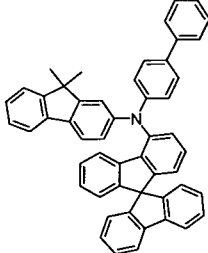
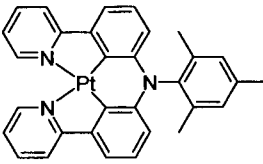
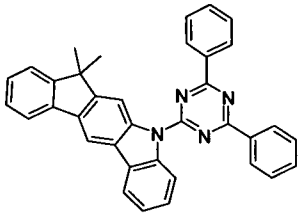
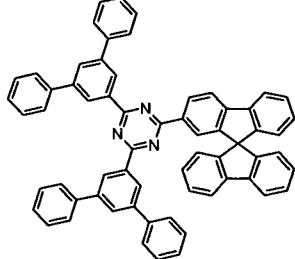
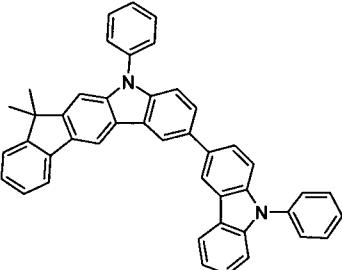
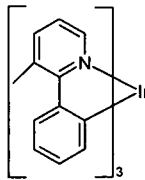
25

30

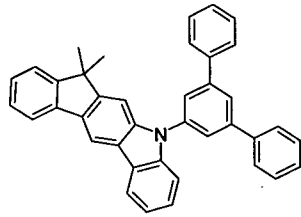
35

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	Lo: jo	L1 %	LD (h)
V1	3.2	60	59	16.3%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	130
V2	3.5	59	53	16.2%	0.32/0.64	20 mA/cm ²	80	135
V3	3.6	63	55	16.9%	0.31/0.65	20 mA/cm ²	80	145
V4	3.3	54	51	15.2%	0.33/0.62	20 mA/cm ²	80	120
E1	3.3	60	57	16.0%	0.34/0.63	20 mA/cm ²	80	175
E2	3.2	60	59	16.1%	0.32/0.63	20 mA/cm ²	80	160
E3	3.4	61	56	16.4%	0.35/0.62	20 mA/cm ²	80	170
E4	3.5	61	55	16.8%	0.31/0.64	20 mA/cm ²	80	175
E5	3.3	53	50	14.9%	0.32/0.63	20 mA/cm ²	80	150
E6	3.2	63	62	16.9%	0.32/0.64	20 mA/cm ²	80	170
E7	3.4	54	50	14.6%	0.32/0.64	20 mA/cm ²	80	120
E8	3.5	60	54	16.5%	0.32/0.64	20 mA/cm ²	80	155
E9	3.5	53	48	14.4%	0.31/0.64	20 mA/cm ²	80	140
E10	3.1	67	68	18.1%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	145
E11	3.2	62	61	16.8%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	165
E12	3.3	67	64	17.9%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	140
E13	3.4	53	49	14.9%	0.32/0.63	20 mA/cm ²	80	130
E14	3.3	57	54	15.8%	0.34/0.62	20 mA/cm ²	80	190
E15	3.4	52	48	14.7%	0.32/0.63	20 mA/cm ²	80	155
E16	3.5	62	56	16.8%	0.32/0.63	20 mA/cm ²	80	85
E17	3.6	62	54	16.7%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	100
E18	3.5	61	55	16.5%	0.34/0.63	20 mA/cm ²	80	120
E19	3.7	62	53	16.9%	0.31/0.64	20 mA/cm ²	80	110
E20	4.4	13	9	11.9%	0.67/0.33	4000 cd/m ²	80	340
E21	4.6	13	9	12.3%	0.67/0.33	4000 cd/m ²	80	290

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

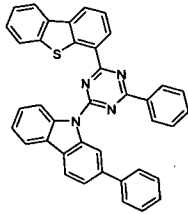
5		
	<p>HATCN</p>	<p>SpA1</p>
10		
	<p>SpMA1</p>	<p>LiQ</p>
15		
	<p>SpMA2</p>	<p>TER1</p>
25		
	<p>IC1</p>	<p>ST2</p>
30		
	<p>IC3</p>	<p>TEG1</p>
35		

5

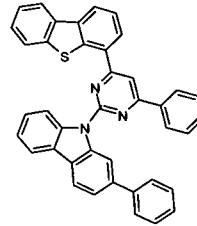


IC4

10

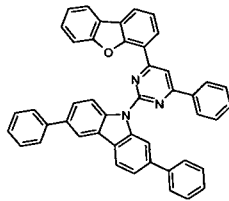


SdT1

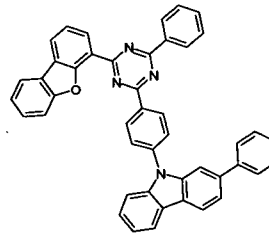


SdT2

15

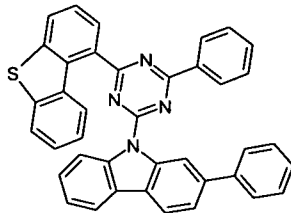


SdT3

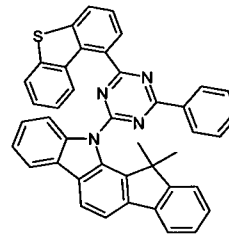


SdT4

20

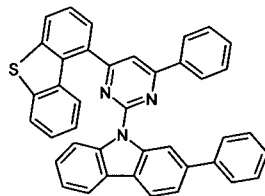


EG1

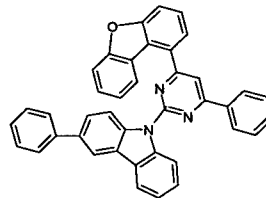


EG2

25



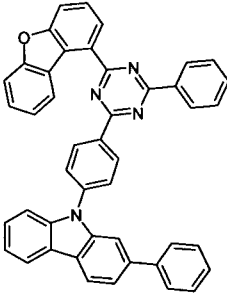
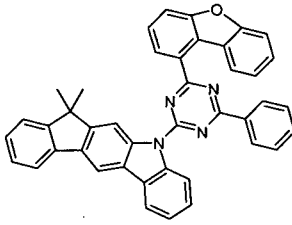
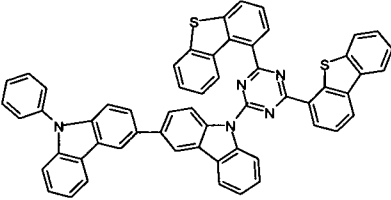
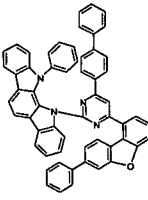
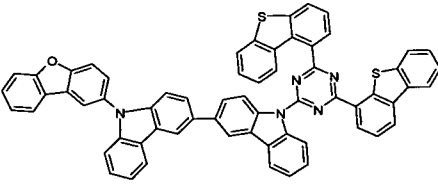
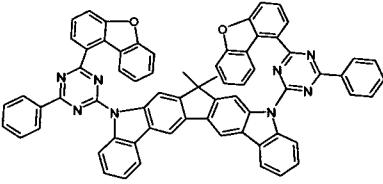
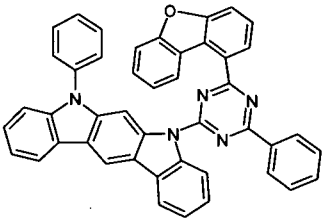
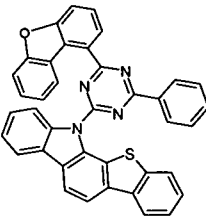
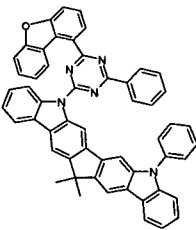
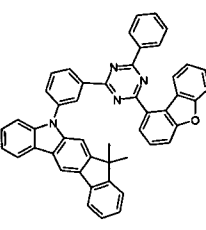
EG3



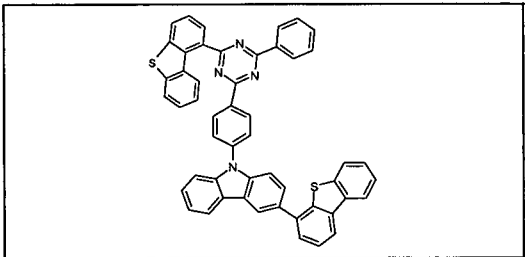
EG4

30

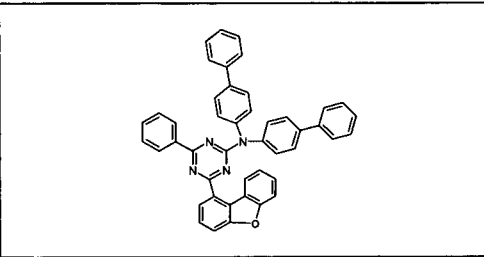
35

5		
	EG5	EG6
10		
	EG7	EG8
15		
	EG9	EG10
20		
25	EG11	EG12
30		
	EG13	EG14

5

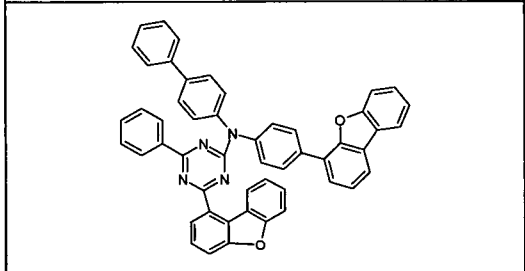


EG15

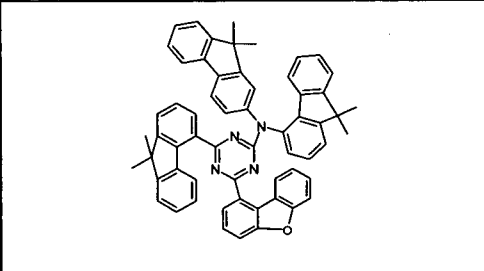


EG16

10

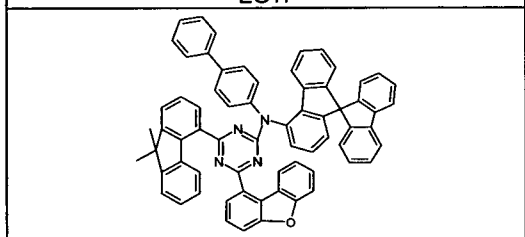


EG17

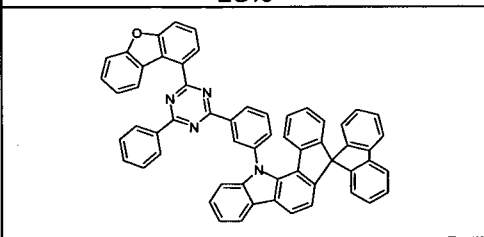


EG18

15

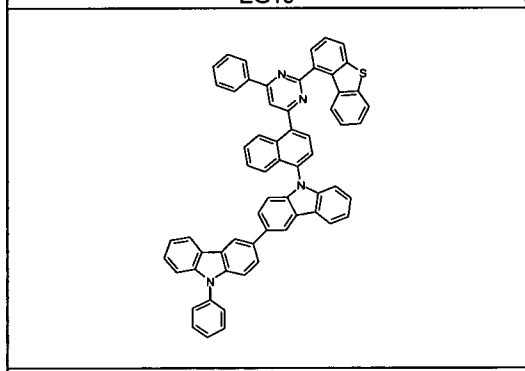


EG19



EG20

20



EG21

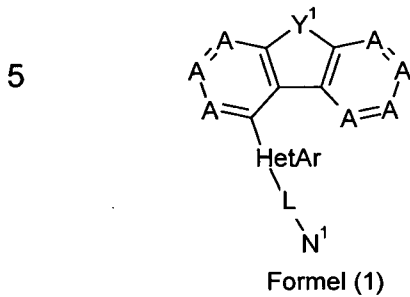
25

30

35

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1),



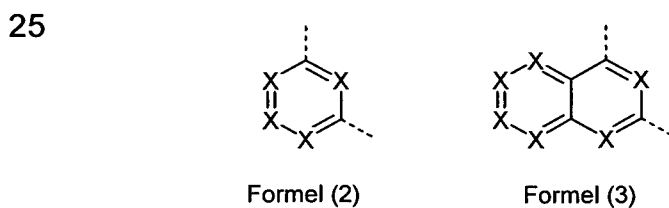
wobei für die verwendeten Symbole gilt:

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N, wobei maximal zwei Gruppen A pro Cyclus für N stehen;

Y^1 ist O oder S;

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

HetAr ist eine Gruppe der Formel (2) oder (3),



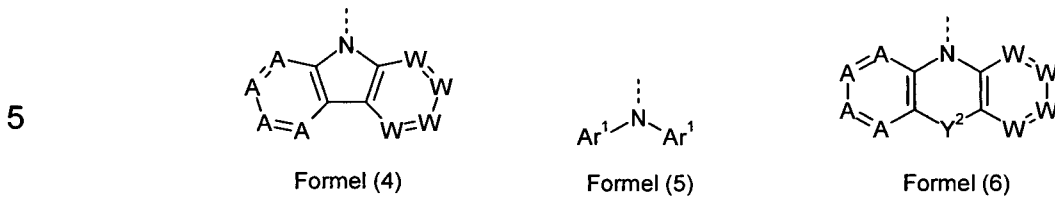
wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe mit dem Dibenzofuran- bzw. Dibenzothiophenderivat und mit L darstellen;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^2 oder N mit der Maßgabe, dass mindestens ein Symbol X für N steht;

35

-86-

N¹ ist eine Gruppe der folgenden Formel (4), (5) oder (6),



wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppe mit L darstellt;

10

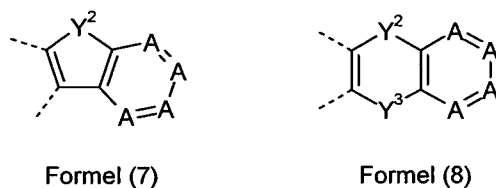
Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann;

15

W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹ oder N, wobei maximal zwei Gruppen W für N stehen, oder zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (7) oder (8), wobei die Gruppe der Formel (4) bzw. (6) maximal eine Gruppe der Formel (7) oder (8) aufweist, und die verbleibenden Gruppen W stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR¹ oder N,

20

25



wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe andeuten und A die oben genannten Bedeutungen aufweist;

30

Y², Y³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, NR⁴, S, C(R⁴)₂, Si(R⁴)₂, BR⁴ oder C=O, wobei der Rest R⁴, der an N gebunden ist, ungleich H ist;

35

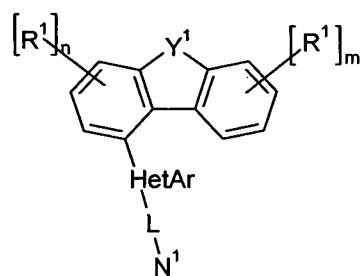
- 5 R^1, R^2, R^3, R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar²)₂, N(R⁵)₂, C(=O)Ar², C(=O)R⁵, P(=O)(Ar²)₂, P(Ar²)₂, B(Ar²)₂, Si(Ar²)₃, Si(R⁵)₃, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R⁵C=CR⁵, Si(R⁵)₂, C=O, C=NR⁵, P(=O)(R⁵), SO, SO₂, NR⁵, O, S oder CONR⁵ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann; dabei können optional zwei benachbarte Substituenten R¹ bzw. zwei benachbarte Substituenten R³ bzw. zwei benachbarte Substituenten R⁴ miteinander ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann;
- 10
- 15
- 20
- 25 Ar^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R⁵ substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar², welche an dasselbe N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus N(R⁵), C(R⁵)₂, O oder S, miteinander verbrückt sein;
- 30
- 35 R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem aroma-

-88-

tischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können und das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr benachbarte Substituenten R⁵ miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden;

mit der Maßgabe, dass Y¹ für O steht, wenn die Gruppe N¹ für eine Gruppe der Formel (4) steht, die keine Gruppe der Formel (7) oder (8) enthält.

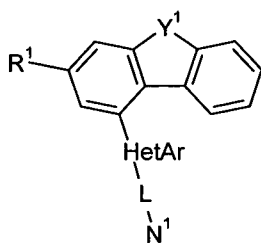
2. Verbindung nach Anspruch 1 gemäß Formel (1a),



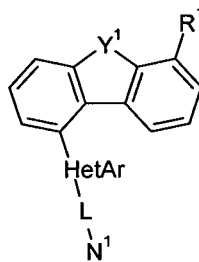
Formel (1a)

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, n für 0, 1, 2 oder 3 und m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht.

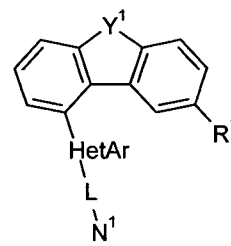
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 gemäß einer der Formeln (1b) bis (1d),



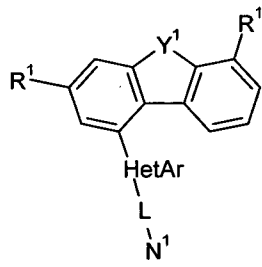
Formel (1b)



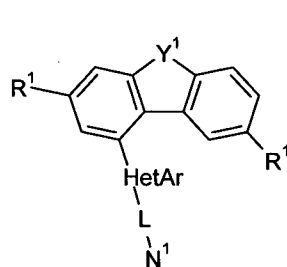
Formel (1c)



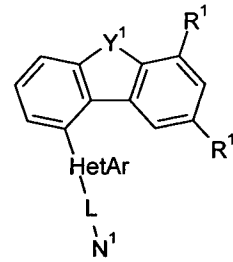
Formel (1d)



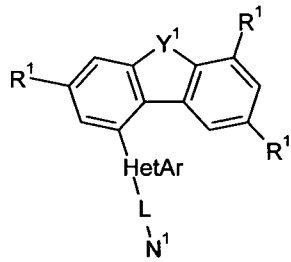
Formel (1e)



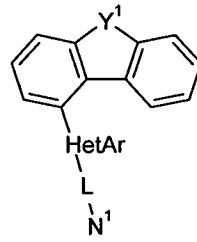
Formel (1f)



Formel (1g)



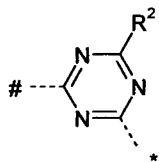
Formel (1h)



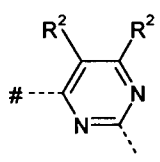
Formel (1i)

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

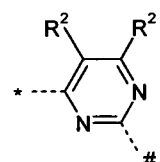
4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formeln (2) und (3) ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (2-1) bis (2-7) und (3-1),



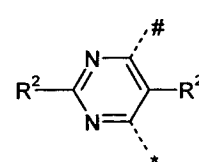
Formel (2-1)



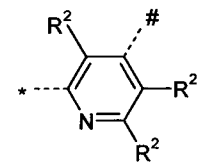
Formel (2-2)



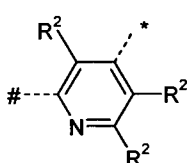
Formel (2-3)



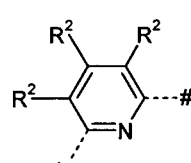
Formel (2-4)



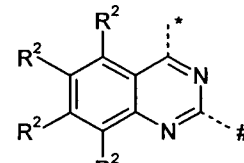
Formel (2-5)



Formel (2-6)



Formel (2-7)



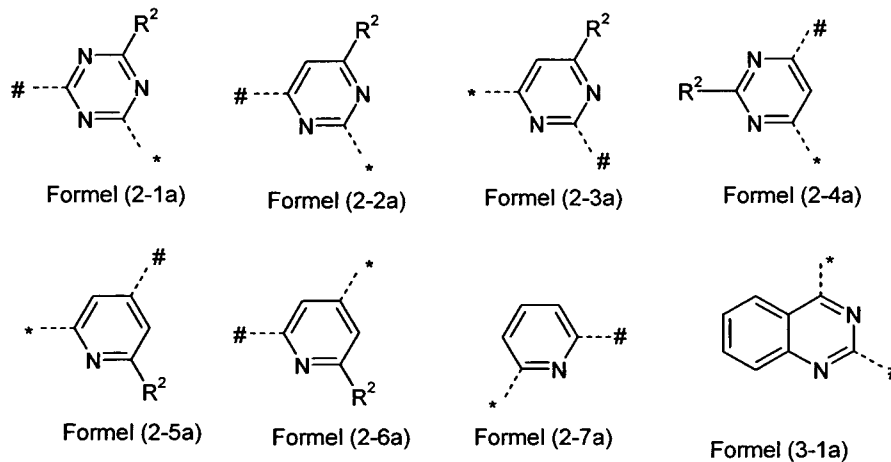
Formel (3-1)

wobei die gestrichelte Bindung und * die Verknüpfung dieser Gruppen mit dem Dibenzofuran- bzw. Dibenzothiofenderivat in Formel (1) darstellt, die gestrichelte Bindung und # die Verknüpfung dieser Gruppen

-90-

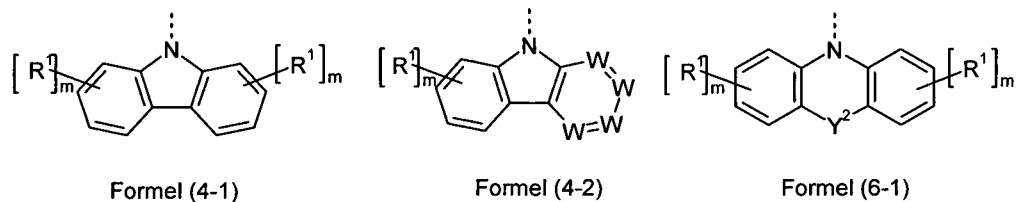
mit L bzw. für L gleich Einfachbindung mit N¹ darstellt und R² die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweist.

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formeln (2) und (3) ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (2-1a) bis (3-1a),



wobei die gestrichelte Bindung und * die Verknüpfung dieser Gruppen mit dem Dibenzofuran- bzw. Dibenzothiophenderivat in Formel (1) darstellt, die gestrichelte Bindung und # die Verknüpfung dieser Gruppen mit L bzw. für L gleich Einfachbindung mit N¹ darstellt und R² für H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein kann, steht.

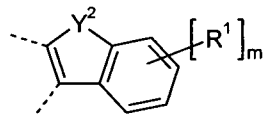
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen der Formeln (4) und (6) ausgewählt sind aus den Gruppen der Formeln (4-1), (4-2) und (6-1),



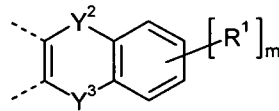
35

wobei R¹ und m die in Anspruch 1 und 2 genannten Bedeutungen aufweisen und weiterhin gilt:

zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der Formel (7a) oder (8a) und die anderen beiden Gruppen W stehen für CR¹,



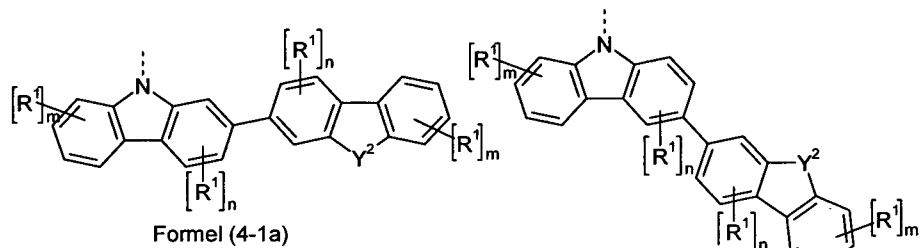
Formel (7a)



Formel (8a)

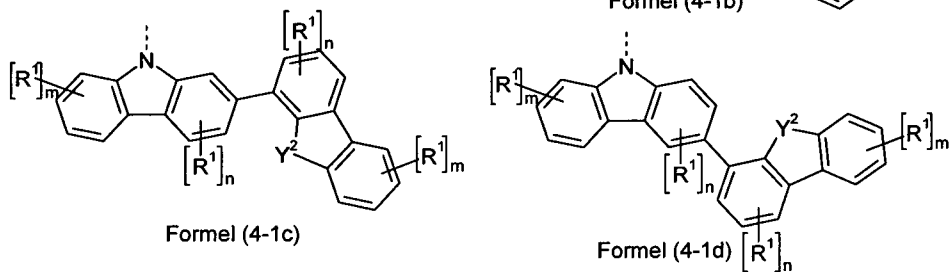
wobei Y², Y³, R¹ und m die in Anspruch 1 und 2 genannten Bedeutungen aufweisen.

7. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel (4-1) ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (4-1a) bis (4-1f) und dass die Gruppe der Formel (4-2) ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (4-2a) bis (4-2f),



Formel (4-1a)

Formel (4-1b)



Formel (4-1c)

Formel (4-1d)

5

10

15

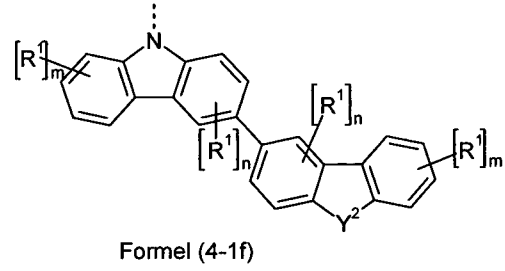
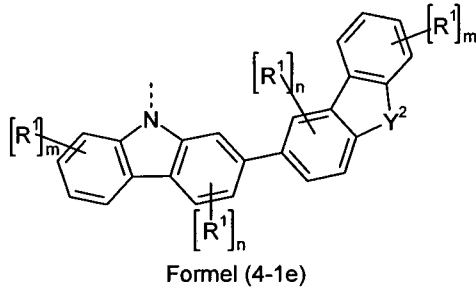
20

25

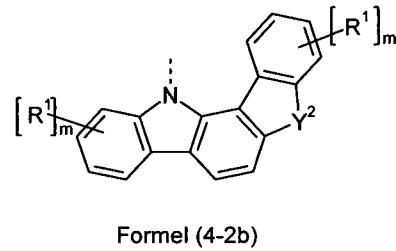
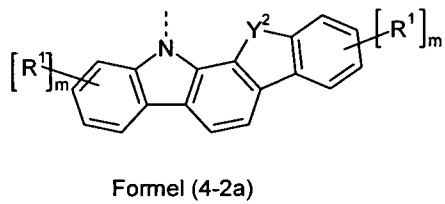
30

35

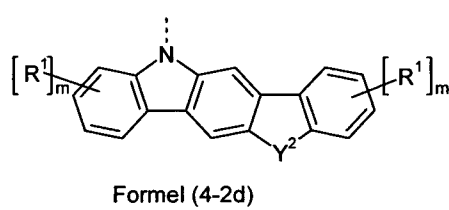
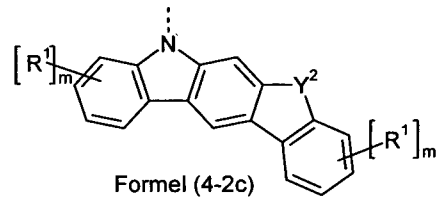
5



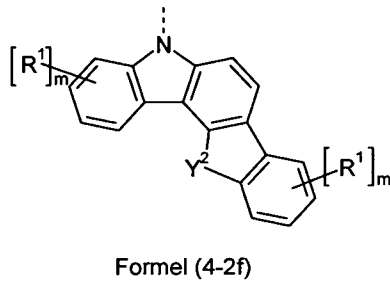
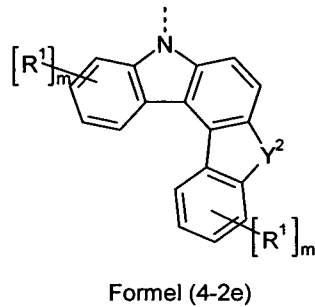
10



15



20



25

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 und 2 genannten Bedeutungen aufweisen.

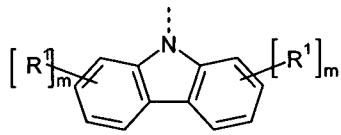
30

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Gruppe der Formel (5) Ar¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, steht.

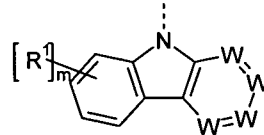
35

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, $N(Ar^2)_2$, $C(=O)Ar^2$, $P(=O)(Ar^2)_2$, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R^1 , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann.
10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, für die gilt:
- Y^1 ist O oder S;
- L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;
- HetAr ist eine Gruppe gemäß einer der Formeln (2-1) bis (2-7) oder (3-1) gemäß Anspruch 4;
- N^1 ist eine Gruppe der Formel (4-1), (4-2), (5) oder (6-1),

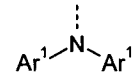
-94-



Formel (4-1)

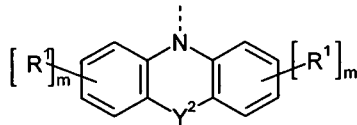


Formel (4-2)



Formel (5)

5

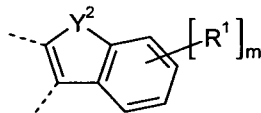


Formel (6-1)

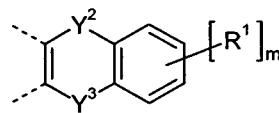
10

zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der Formel (7a) oder (8a) und die anderen beiden Gruppen W stehen für CR¹,

15



Formel (7a)



Formel (8a)

;

20

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann;

25

Y², Y³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, S, NR⁴ oder C(R⁴)₂, wobei der Rest R⁴, der an N gebunden ist, ungleich H ist;

30

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar²)₂, C(=O)Ar², P(=O)(Ar²)₂, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein

35

- 5 oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R^1 , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann;
- 10 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein kann;
- 15 R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen;
- 20 R^4 ist für Y^2 bzw. $Y^3 = NR^4$ ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann; und ist für Y^2 bzw. $Y^3 = C(R^4)_2$ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen stehen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann; dabei können optional die beiden Substituenten R^4
- 25
30
35 ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aroma-

-96-

tisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann;

5 R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann;

10 die weiteren Symbole und Indizes haben die in den Ansprüchen 1 und 2 genannten Bedeutungen.

11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, ausgehend von einem gegebenenfalls substituierten 1-Halogen-Dibenzofuran bzw. 1-Halogen-Dibenzothiophen, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- 15 a) optional Umsetzung der Halogengruppe zu einer Boronsäure bzw. einem Boronsäurederivat;
- b) Einführung der Gruppe HetAr durch eine Kupplungsreaktion;
- 20 c) Einführung der Gruppe N^1 oder der Gruppe $-L-N^1$ durch eine Kupplungsreaktion.

12. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und mindestens eine weitere Verbindung und/oder ein Lösemittel.

13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und/oder einer Formulierung nach Anspruch 12 in einer elektronischen Vorrichtung.

14. Elektronische Vorrichtung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen lichtemittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen

-97-

farbstoff-sensibilisierten Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen, organischen Laserdioden und Organic Plasmon Emitting Devices, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder eine Formulierung nach Anspruch 12.

5

15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter in einer emittierenden Schicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht eingesetzt wird.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/001456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/06 C07D333/00 C07D307/00 H01L51/00 C07D209/88
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)
C09K C07D 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.
A	KR 2014 0046541 A (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [KR]) 21 April 2014 (2014-04-21) cited in the application page 4; compound H1 the whole document	1-15
A	US 2014/001456 A1 (MIZUTANI SAYAKA [JP] ET AL) 2 January 2014 (2014-01-02) pages 264, 270	1-15
A	WO 2014/088284 A1 (DUKSAN HIGH METAL CO LTD [KR]) 12 June 2014 (2014-06-12) compounds C33,C39 the whole document	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 14 September 2015	Date of mailing of the international search report 06/10/2015
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 Ziegler, Jan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/001456

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013/256645 A1 (MIN SOO-HYUN [KR] ET AL) 3 October 2013 (2013-10-03) page 18; compounds C-1 the whole document	1-15
A	DE 10 2009 053382 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 19 May 2011 (2011-05-19) page 25; compound 178	1-15
A	MORELLATO LAURENCE ET AL: "Synthesis of novel 9-aryl and heteroaryl purine derivatives via copper mediated coupling reaction", TETRAHEDRON LETTERS, vol. 55, no. 9, 28 January 2014 (2014-01-28), pages 1625-1627, XP028615089, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2014.01.091 table 1; compounds 20-22	1
A	WO 2008/032171 A1 (MATRIX LAB LTD [IN]; GOPALAN BALASUBRAMANIAN [IN]; RAVI DHAMJEWAR [IN]) 20 March 2008 (2008-03-20) page 42; example 16	1
A	EP 2 757 608 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEM CO [JP]) 23 July 2014 (2014-07-23) pages 9,12 the whole document	1-15
A	KR 2014 0015202 A (DONGJIN SEMICHEM CO LTD [KR]) 6 February 2014 (2014-02-06) paragraph [0146]	1-15
A	WO 2014/088285 A1 (DUKSAN HIGH METAL CO LTD [KR]) 12 June 2014 (2014-06-12) page 107; compound A300	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/001456

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 20140046541 A	21-04-2014	NONE	
US 2014001456 A1	02-01-2014	CN 103380508 A EP 2752902 A1 JP W02013077352 A1 KR 20140101661 A TW 201332995 A US 2014001456 A1 US 2014073784 A1 WO 2013077352 A1	30-10-2013 09-07-2014 27-04-2015 20-08-2014 16-08-2013 02-01-2014 13-03-2014 30-05-2013
WO 2014088284 A1	12-06-2014	NONE	
US 2013256645 A1	03-10-2013	KR 20120060611 A US 2013256645 A1 WO 2012074210 A2	12-06-2012 03-10-2013 07-06-2012
DE 102009053382 A1	19-05-2011	CN 102770427 A DE 102009053382 A1 DE 112010004381 A5 JP 2013510803 A KR 20120104246 A TW 201134823 A US 2012223276 A1 WO 2011057706 A2	07-11-2012 19-05-2011 30-08-2012 28-03-2013 20-09-2012 16-10-2011 06-09-2012 19-05-2011
WO 2008032171 A1	20-03-2008	AU 2007297221 A1 BR PI0716804 A2 CA 2663178 A1 CN 101573348 A EP 2074106 A1 IL 197507 A JP 2010502689 A NZ 575389 A RU 2009113585 A SG 174810 A1 US 2009281131 A1 WO 2008032171 A1	20-03-2008 05-11-2013 20-03-2008 04-11-2009 01-07-2009 28-05-2014 28-01-2010 30-03-2012 20-10-2010 28-10-2011 12-11-2009 20-03-2008
EP 2757608 A1	23-07-2014	CN 103907217 A EP 2757608 A1 JP W02013038843 A1 KR 20140074936 A TW 201330344 A US 2014203269 A1 WO 2013038843 A1	02-07-2014 23-07-2014 26-03-2015 18-06-2014 16-07-2013 24-07-2014 21-03-2013
KR 20140015202 A	06-02-2014	CN 104471022 A KR 20140015202 A	25-03-2015 06-02-2014
WO 2014088285 A1	12-06-2014	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09K11/06 C07D333/00 C07D307/00 H01L51/00 C07D209/88
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09K C07D 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.
A	KR 2014 0046541 A (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [KR]) 21. April 2014 (2014-04-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 4; Verbindung H1 das ganze Dokument	1-15
A	US 2014/001456 A1 (MIZUTANI SAYAKA [JP] ET AL) 2. Januar 2014 (2014-01-02) Seiten 264, 270	1-15
A	WO 2014/088284 A1 (DUKSAN HIGH METAL CO LTD [KR]) 12. Juni 2014 (2014-06-12) Verbindungen C33,C39 das ganze Dokument	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

14. September 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/10/2015

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

Ziegler, Jan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2013/256645 A1 (MIN SOO-HYUN [KR] ET AL) 3. Oktober 2013 (2013-10-03) Seite 18; Verbindungen C-1 das ganze Dokument	1-15
A	DE 10 2009 053382 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 19. Mai 2011 (2011-05-19) Seite 25; Verbindung 178	1-15
A	MORELLATO LAURENCE ET AL: "Synthesis of novel 9-aryl and heteroaryl purine derivatives via copper mediated coupling reaction", TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 55, Nr. 9, 28. Januar 2014 (2014-01-28), Seiten 1625-1627, XP028615089, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2014.01.091 Tabelle 1; Verbindungen 20-22	1
A	WO 2008/032171 A1 (MATRIX LAB LTD [IN]; GOPALAN BALASUBRAMANIAN [IN]; RAVI DHAMJEWAR [IN]) 20. März 2008 (2008-03-20) Seite 42; Beispiel 16	1
A	EP 2 757 608 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEM CO [JP]) 23. Juli 2014 (2014-07-23) Seiten 9,12 das ganze Dokument	1-15
A	KR 2014 0015202 A (DONGJIN SEMICHEM CO LTD [KR]) 6. Februar 2014 (2014-02-06) Absatz [0146]	1-15
A	WO 2014/088285 A1 (DUKSAN HIGH METAL CO LTD [KR]) 12. Juni 2014 (2014-06-12) Seite 107; Verbindung A300	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/001456

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
KR 20140046541 A	21-04-2014	KEINE	
US 2014001456 A1	02-01-2014	CN 103380508 A	30-10-2013
		EP 2752902 A1	09-07-2014
		JP WO2013077352 A1	27-04-2015
		KR 20140101661 A	20-08-2014
		TW 201332995 A	16-08-2013
		US 2014001456 A1	02-01-2014
		US 2014073784 A1	13-03-2014
		WO 2013077352 A1	30-05-2013
WO 2014088284 A1	12-06-2014	KEINE	
US 2013256645 A1	03-10-2013	KR 20120060611 A	12-06-2012
		US 2013256645 A1	03-10-2013
		WO 2012074210 A2	07-06-2012
DE 102009053382 A1	19-05-2011	CN 102770427 A	07-11-2012
		DE 102009053382 A1	19-05-2011
		DE 112010004381 A5	30-08-2012
		JP 2013510803 A	28-03-2013
		KR 20120104246 A	20-09-2012
		TW 201134823 A	16-10-2011
		US 2012223276 A1	06-09-2012
		WO 2011057706 A2	19-05-2011
WO 2008032171 A1	20-03-2008	AU 2007297221 A1	20-03-2008
		BR PI0716804 A2	05-11-2013
		CA 2663178 A1	20-03-2008
		CN 101573348 A	04-11-2009
		EP 2074106 A1	01-07-2009
		IL 197507 A	28-05-2014
		JP 2010502689 A	28-01-2010
		NZ 575389 A	30-03-2012
		RU 2009113585 A	20-10-2010
		SG 174810 A1	28-10-2011
		US 2009281131 A1	12-11-2009
		WO 2008032171 A1	20-03-2008
EP 2757608 A1	23-07-2014	CN 103907217 A	02-07-2014
		EP 2757608 A1	23-07-2014
		JP WO2013038843 A1	26-03-2015
		KR 20140074936 A	18-06-2014
		TW 201330344 A	16-07-2013
		US 2014203269 A1	24-07-2014
		WO 2013038843 A1	21-03-2013
KR 20140015202 A	06-02-2014	CN 104471022 A	25-03-2015
		KR 20140015202 A	06-02-2014
WO 2014088285 A1	12-06-2014	KEINE	