

(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
26. Mai 2011 (26.05.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/060867 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 471/04 (2006.01) C07D 513/22 (2006.01)
C07D 471/22 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
C07D 455/03 (2006.01) C07F 9/6568 (2006.01)
C07D 471/14 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
C07D 498/14 (2006.01) C07D 513/04 (2006.01)
C07D 519/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07D 498/22 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
C07D 513/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/006414

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Oktober 2010 (20.10.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 053 836.4
18. November 2009 (18.11.2009) DE

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

(72) Erfinder; und

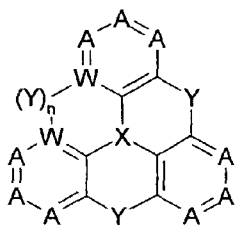
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STOESEL, Philipp
[DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt am Main
(DE). BREUNING, Esther [DE/DE]; Potsdamer Strasse
64, 64372 Ober-Ramstadt (DE). JOOSTEN, Dominik
[DE/DE]; Am Weingarten 7, 60487 Frankfurt am Main
(DE). PFLUMM, Christof [DE/DE]; Merianstrasse 23,
60316 Frankfurt am Main (DE). PARHAM, Amir, Hos-
sain [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt
am Main (DE).

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

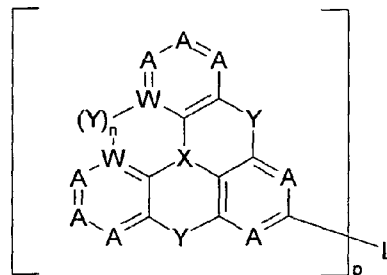
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: NITROGEN-CONTAINING CONDENSED HETEROCYCLIC COMPOUNDS FOR OLEDS

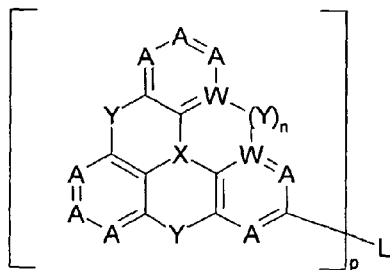
(54) Bezeichnung : STICKSTOFFHALTIGE KONDENSIERTE HETEROZYKLEN FÜR OLEDS



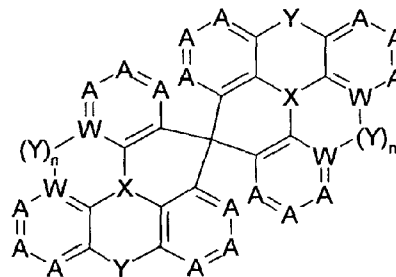
(1)



(2)



(3)



(4)

(57) Abstract: The invention relates to compounds according to formula (1), formula (2), formula (3) and formula (4), which are
suitable for being used in electronic devices, in particular organic electroluminescent devices.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2011/060867 A1



(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

STICKSTOFFHALTIGE KONDENSIERTE HETEROZYKLEN FÜR OLEDs

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

5

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 hierbei zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Steigerung der Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettmission (Phosphoreszenz) zeigen, jedoch immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Dies gilt insbesondere für OLEDs, welche im kürzerwelligen Bereich, beispielsweise grün oder blau, emittieren.

10

15

20

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

25

30

Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Ketone (z. B. gemäß WO 04/093207 oder WO 10/006680) oder Phosphinoxide (z. B. gemäß WO 05/003253) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitt er verwendet. Allerdings besteht bei Verwendung dieser Matrixmaterialien ebenso wie bei anderen Matrixmaterialien noch

35

- 2 -

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

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden OLED, insbesondere einer phosphoreszierenden OLED, eignen, beispielsweise als Matrixmaterial oder als Lochtransport-/Elektronenblockiermaterial bzw. Exzitonenblockiermaterial oder als Elektronentransport- bzw. Lochblockiermaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzustellen, 10 welche sich auch für die Verwendung in grün und blau phosphoreszierenden OLEDs eignen.

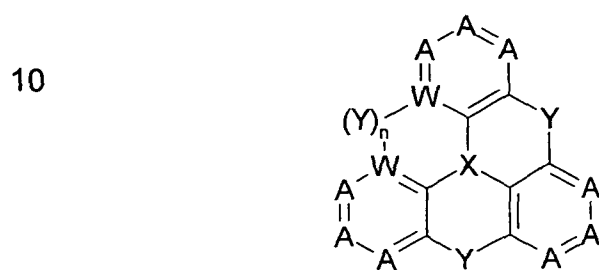
15 Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Verbindungen diese Aufgabe lösen und zu deutlichen Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und der Betriebsspannung. Dies gilt insbesondere auch für grün und blau phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen, vor allem bei Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial. Diese Materialien 20 sowie organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

25 Aus der WO 07/031165 sind verbrückte Triarylaminstrukturen mit ähnlicher Grundstruktur wie die erfindungsgemäßen Verbindungen bekannt. Verbindungen, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome des Grundkörpers gegen Stickstoff ausgetauscht sind, sind dort jedoch nicht offenbart. Weiterhin werden diese Verbindungen nur als Emitter oder als Lochtransportmaterial beschrieben, nicht jedoch als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter oder als Elektronentransportmaterial. 30

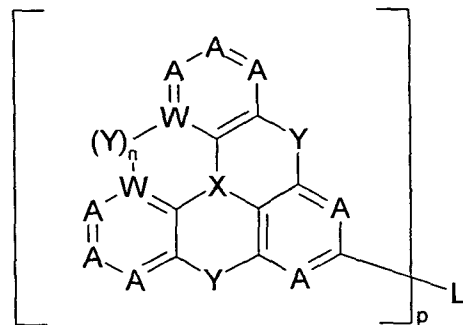
Aus der US 2009/0136779 sind Verbindungen mit ähnlicher Grundstruktur als Matrix für phosphoreszierende Emitter bekannt. Verbindungen, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome des Grundkörpers gegen Stickstoff ausgetauscht sind, sind dort jedoch nicht offenbart. 35

Es hat sich jedoch überraschend gezeigt, dass gerade der Austausch eines oder mehrerer Kohlenstoffatome des Grundkörpers gegen Stickstoff zu einer Verbesserung der elektronischen Eigenschaften führt.

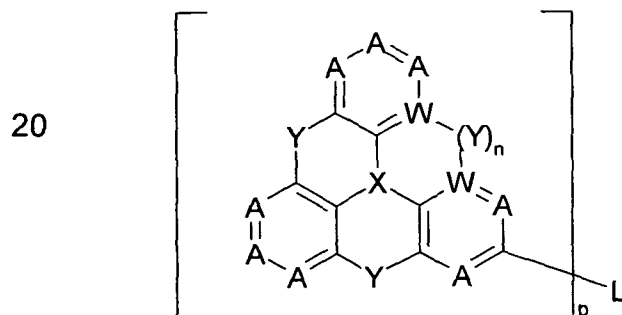
5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1), Formel (2), Formel (3) oder Formel (4),



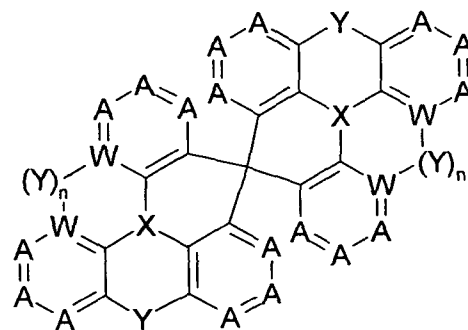
Formel (1)



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

30 A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

W ist C, wenn an dieser Gruppe W eine Gruppe Y gebunden ist, n also gleich 1 ist, und ist CR oder N, wenn an dieser Gruppe W keine Gruppe Y gebunden ist, n also gleich 0 ist;

35

- 4 -

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Symbol A und/oder mindestens ein Symbol W für N steht;

- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, P oder P=O;
- 5 Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S, C=O, C=S, C=NR¹, C=C(R¹)₂, Si(R¹)₂, BR¹, PR¹, AsR¹, SbR¹, BiR¹, P(=O)R¹, As(=O)R¹, Bi(=O)R¹, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂, TeO₂ oder eine Kombination aus zwei dieser Gruppen, die gleich oder verschieden sein können, oder eine chemische Bindung mit der
- 10 Maßgabe, dass nicht alle drei Gruppen Y in einer Einheit gleichzeitig für eine Einfachbindung stehen;
- R, R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus
- 15 der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R²)₂, C(=O)Ar, C(=O)R¹, P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2
- 20 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome
- 25 durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert
- 30 sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R oder zwei Substituenten R¹, die in derselben Gruppe Y gebunden sind, miteinander ein mono- oder
- 35 polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaroma-

- 5 -

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

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

25 R^3 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

35

- 6 -

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^3 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar, welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^3)$, $C(R^3)_2$, O oder S, miteinander verbrückt sein;

L ist eine bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexavalente geradkettige Alkylen-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylen-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenylen- oder Alkinylen-Gruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)R^2$, $S=O$, SO_2 , $-O-$, $-S-$ oder $-CONR^2-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexavalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 40, aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder $P(R^2)_{3-p}$, $P(=O)(R^2)_{3-p}$, $C(R^2)_{4-p}$, $Si(R^2)_{4-p}$, $N(Ar)_{3-p}$ oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; oder L ist eine chemische Bindung;

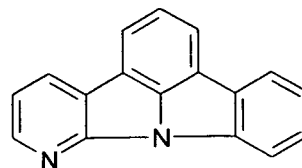
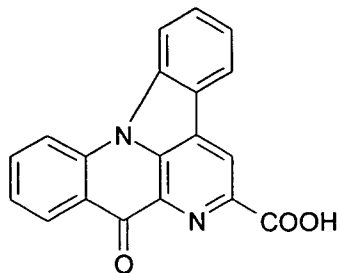
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

p ist 2, 3, 4, 5 oder 6, mit der Maßgabe, dass p nicht größer ist als die maximale Valenz von L;

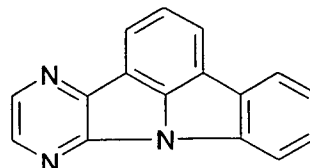
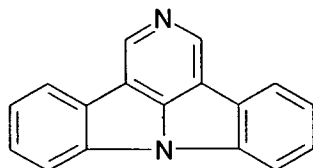
dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:

- 7 -

5



10



15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (3) in jeder Einheit als Gruppe Y eine Einfachbindung und eine oder zwei Brücken Y mit jeweils einem Brückenatom oder eine oder zwei Brücken Y mit jeweils zwei Brückenatomen.

20

Besonders bevorzugt enthalten die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (3) in jeder Einheit als Gruppe Y eine Einfachbindung und eine oder zwei Brücken Y mit jeweils einem Brückenatom. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Verbindungen gemäß Formel (4) in jeder Einheit als Gruppe Y eine Einfachbindung.

25

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

35

- 8 -

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 80 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, als aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Anmeldung bezeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die typischerweise 1 bis 40 oder auch 1 bis 20 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -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, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy

- 9 -

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

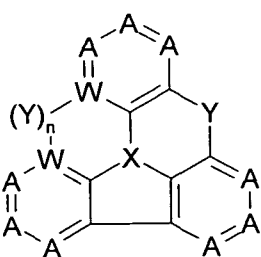
Allgemein können Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome 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 - 80 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R² oder einem Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, 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,

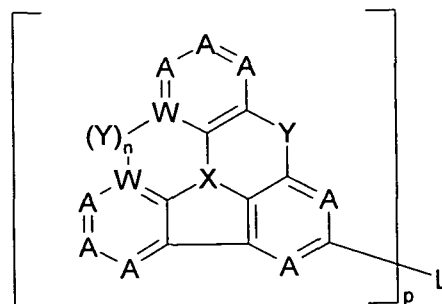
- 10 -

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.

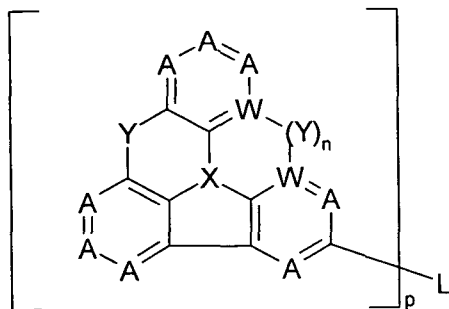
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens eine Gruppe Y in jeder Einheit für eine Einfachbindung. Bevorzugte Verbindungen sind daher die Verbindungen der Formel (5) bis (10),



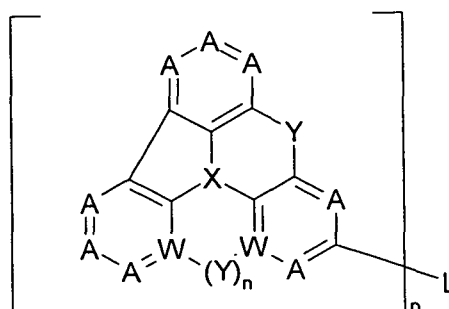
Formel (5)



Formel (6)



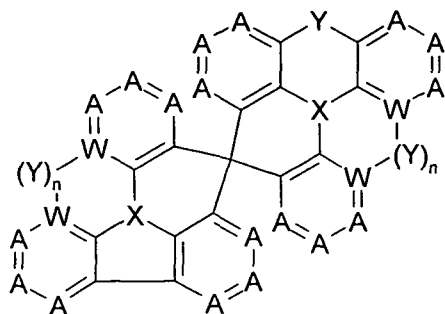
Formel (7)



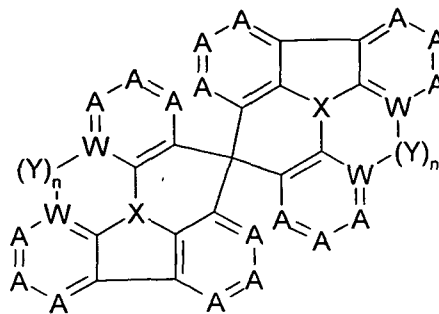
Formel (8)

- 11 -

5



Formel (9)



Formel (10)

10

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

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen pro Einheit insgesamt ein, zwei oder drei Symbole A bzw. W für N und die anderen Symbole A und W stehen für CR bzw. C. Besonders bevorzugt stehen pro Einheit ein oder zwei Symbole A bzw. W für N, ganz besonders bevorzugt steht genau ein Symbol A bzw. W für N, und die anderen Symbole A und W stehen für CR bzw. C.

20

Dabei wird als „Einheit“ die Struktur gemäß Formel (1) verstanden bzw. in den Formeln (2) und (3) jeweils jede der Gruppen, die an L bindet, bzw. in der Formel (4) jeweils jede der Gruppen, die an das Spiro-Kohlenstoffatom bindet. Entsprechendes gilt für die Formeln (5) bis (10).

25

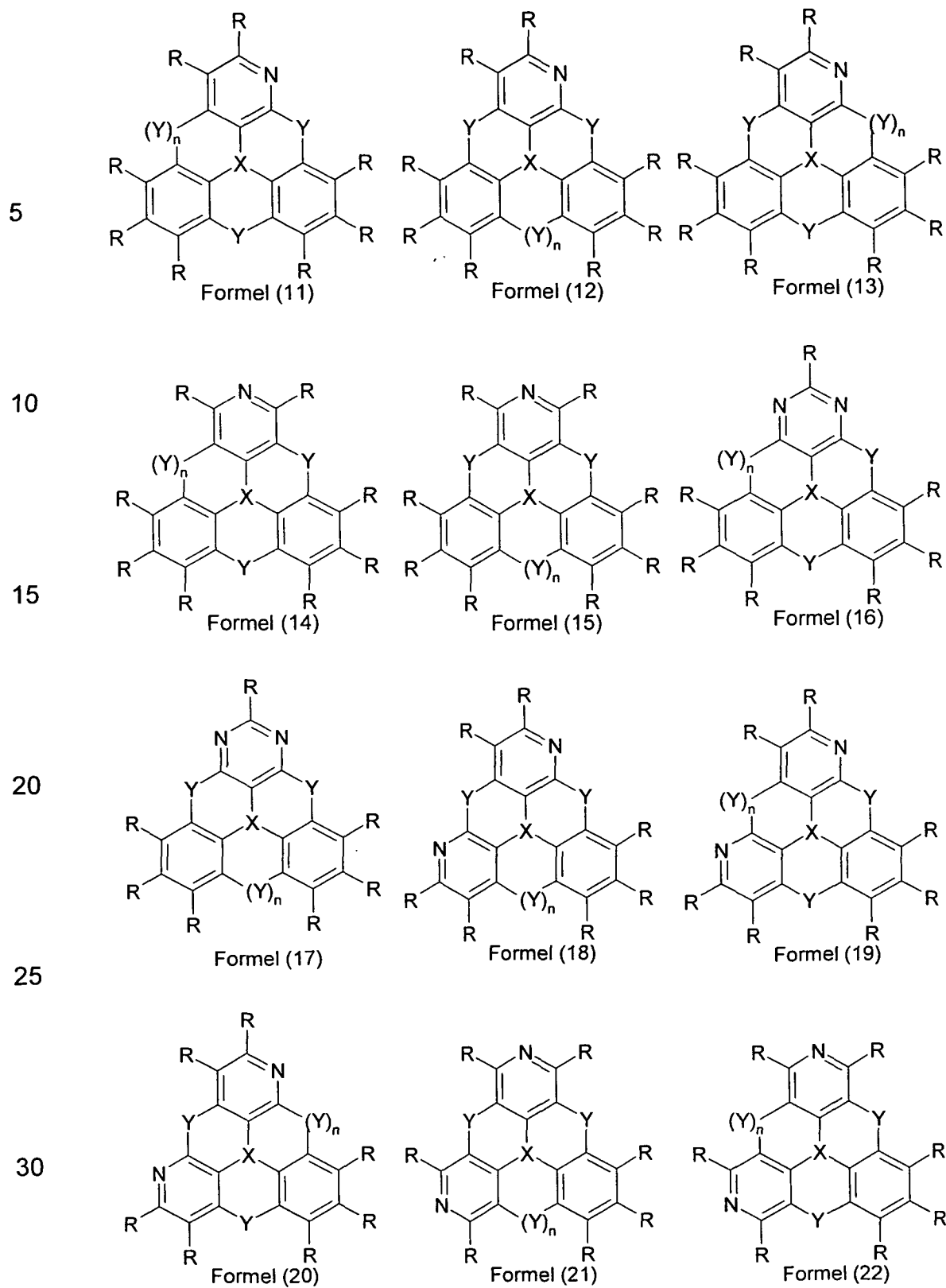
In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens ein Symbol A für N und die Symbole W stehen für CR bzw. C, abhängig davon, ob eine Gruppe Y an W gebunden ist oder nicht, ob also der Index n gleich 0 oder 1 ist. Besonders bevorzugt stehen die Symbole W für CH bzw. C, abhängig davon, ob eine Gruppe Y an W gebunden ist oder nicht.

30

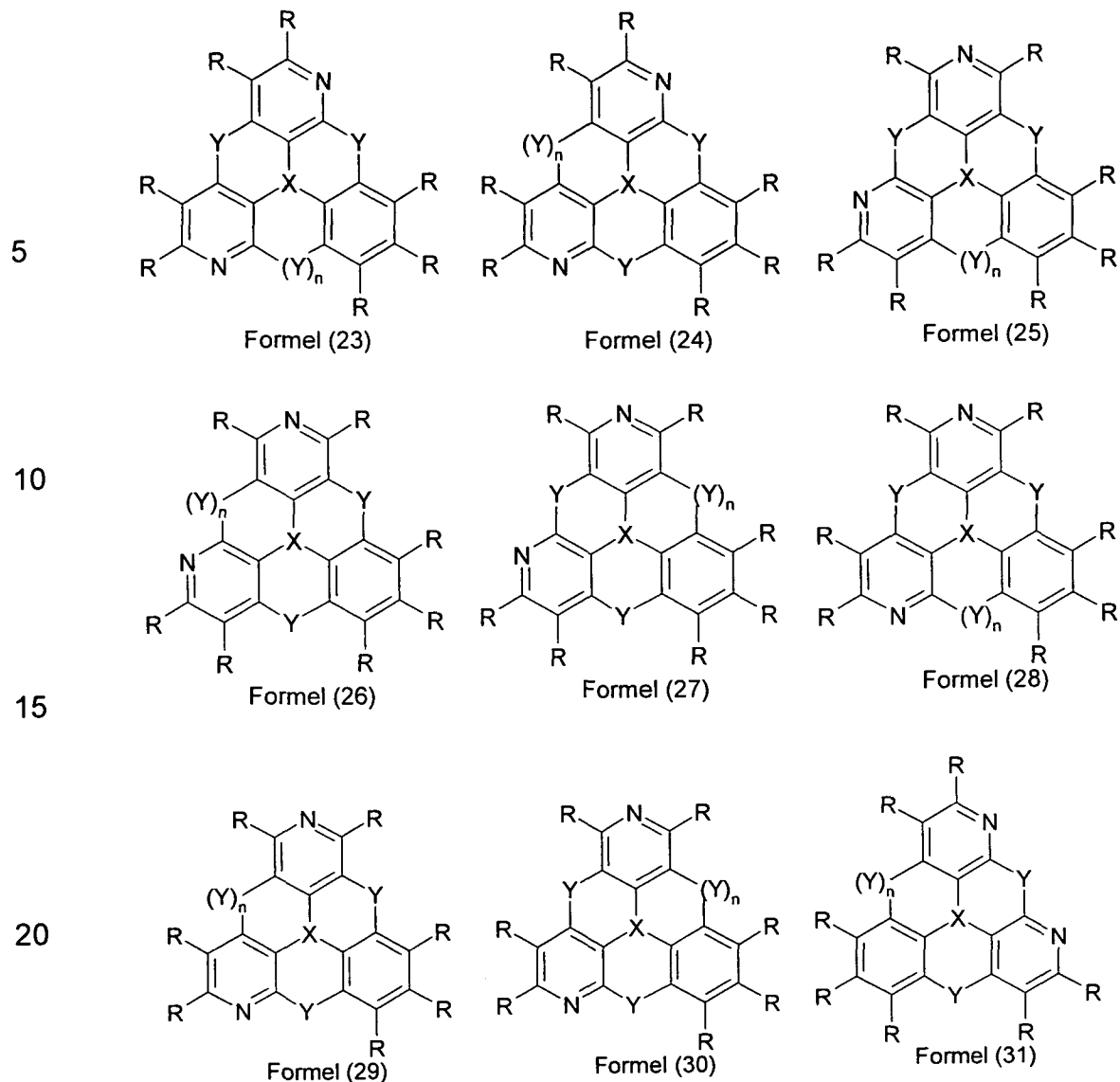
Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (1) sind daher die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (11) bis (31),

35

- 12 -



- 13 -



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

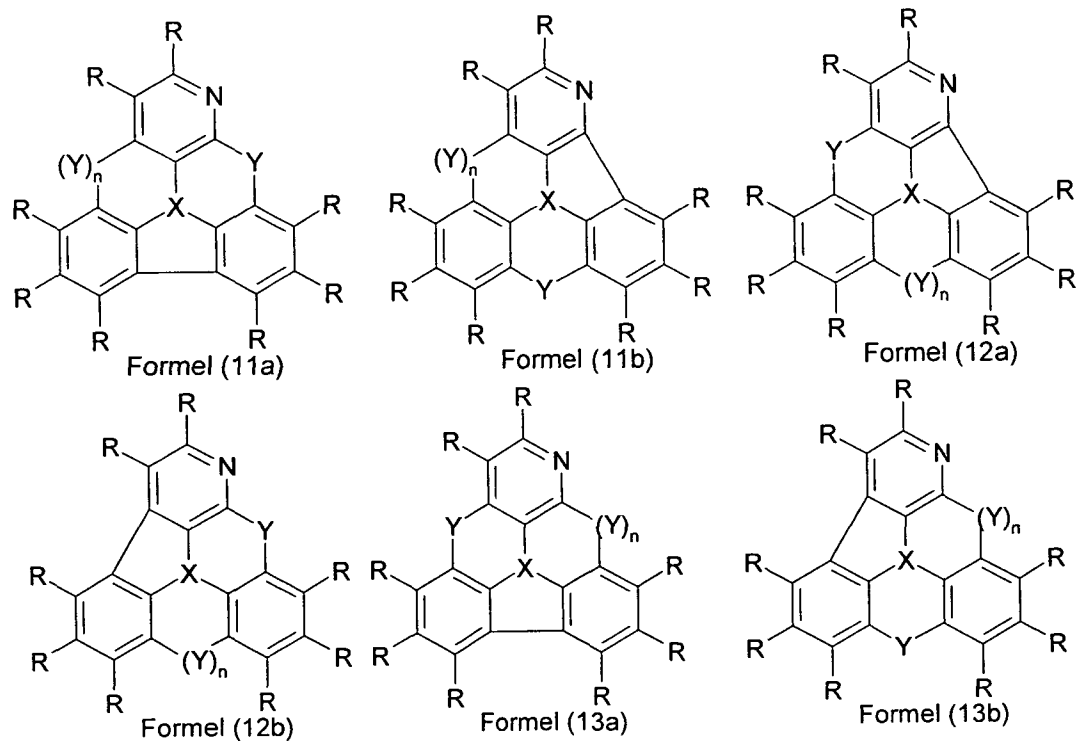
30 Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (2) und (3) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11) bis (31), bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, bevorzugt aber gleich sind, durch eine bivalente oder höher valente Gruppe L, die jeweils statt einem Substituenten R in para-Position zu X gebunden ist, miteinander verbrückt sind.

35

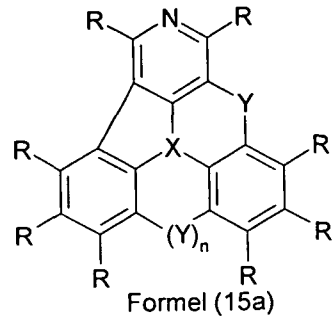
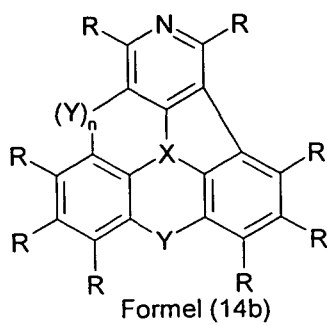
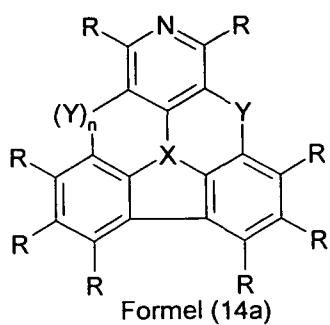
- 14 -

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (4) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11) bis (31), bei denen jeweils zwei dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, bevorzugt aber gleich sind, durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind.

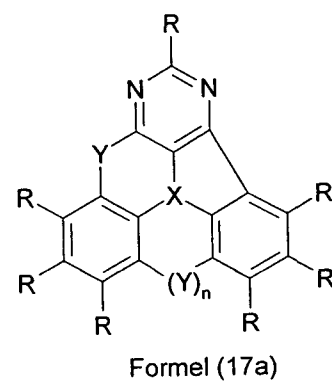
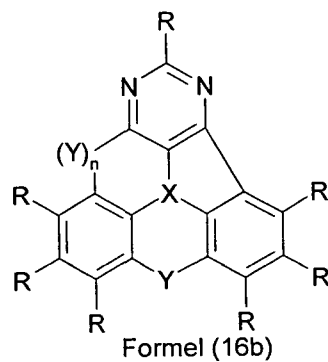
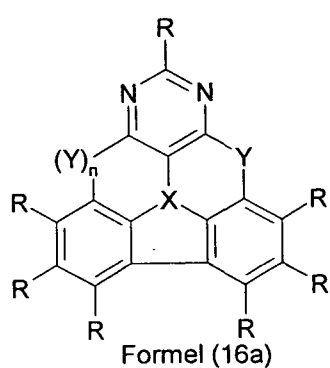
Besonders bevorzugt steht in den Verbindungen der Formel (11) bis (31) mindestens eine Gruppe Y für eine Einfachbindung. Besonders bevorzugt sind also die Verbindungen der folgenden Formeln (11a) bis (31b),



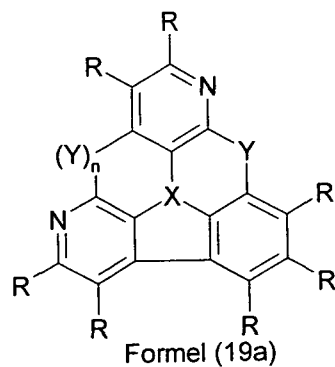
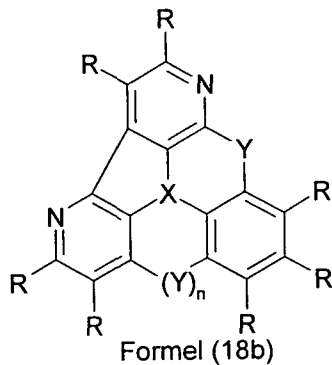
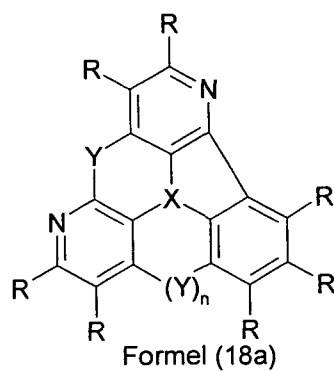
5



10

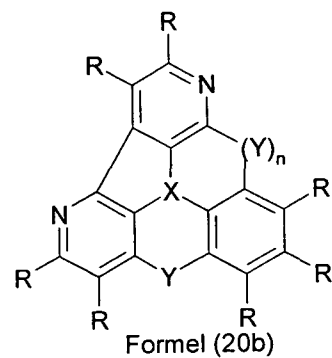
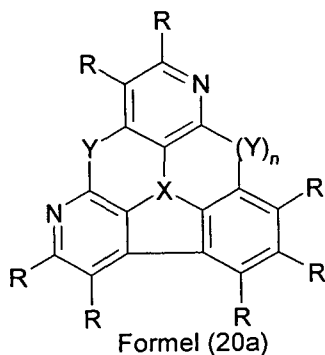
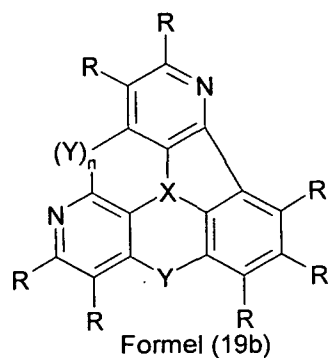


15



20

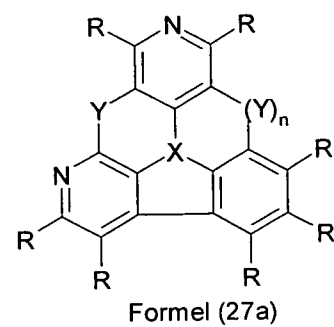
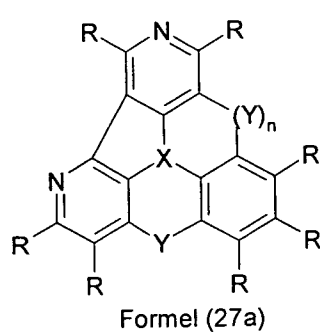
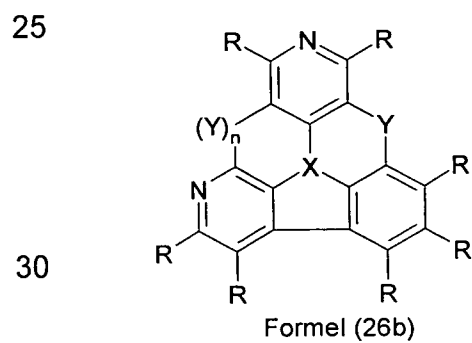
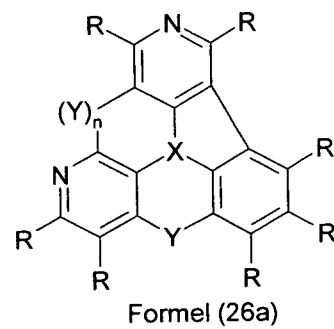
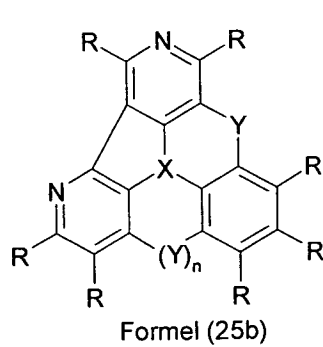
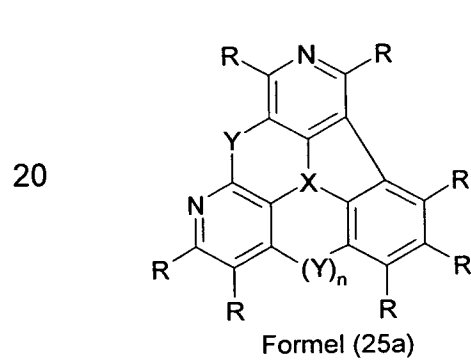
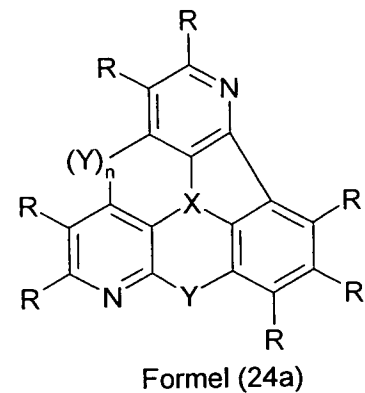
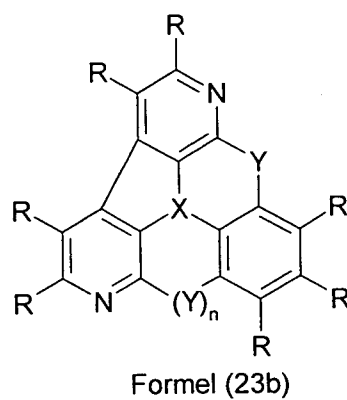
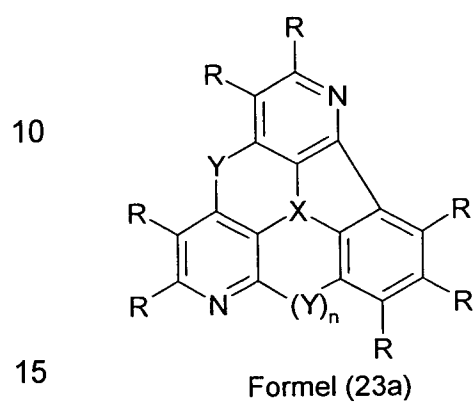
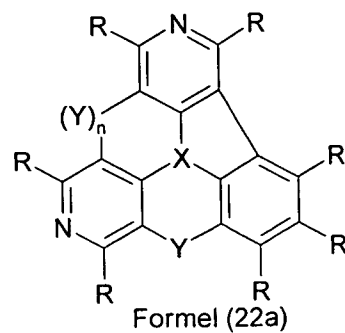
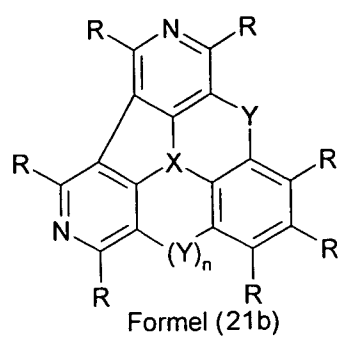
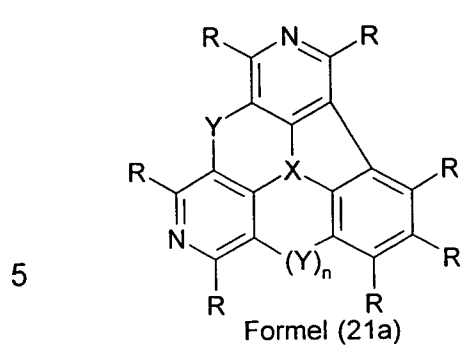
25



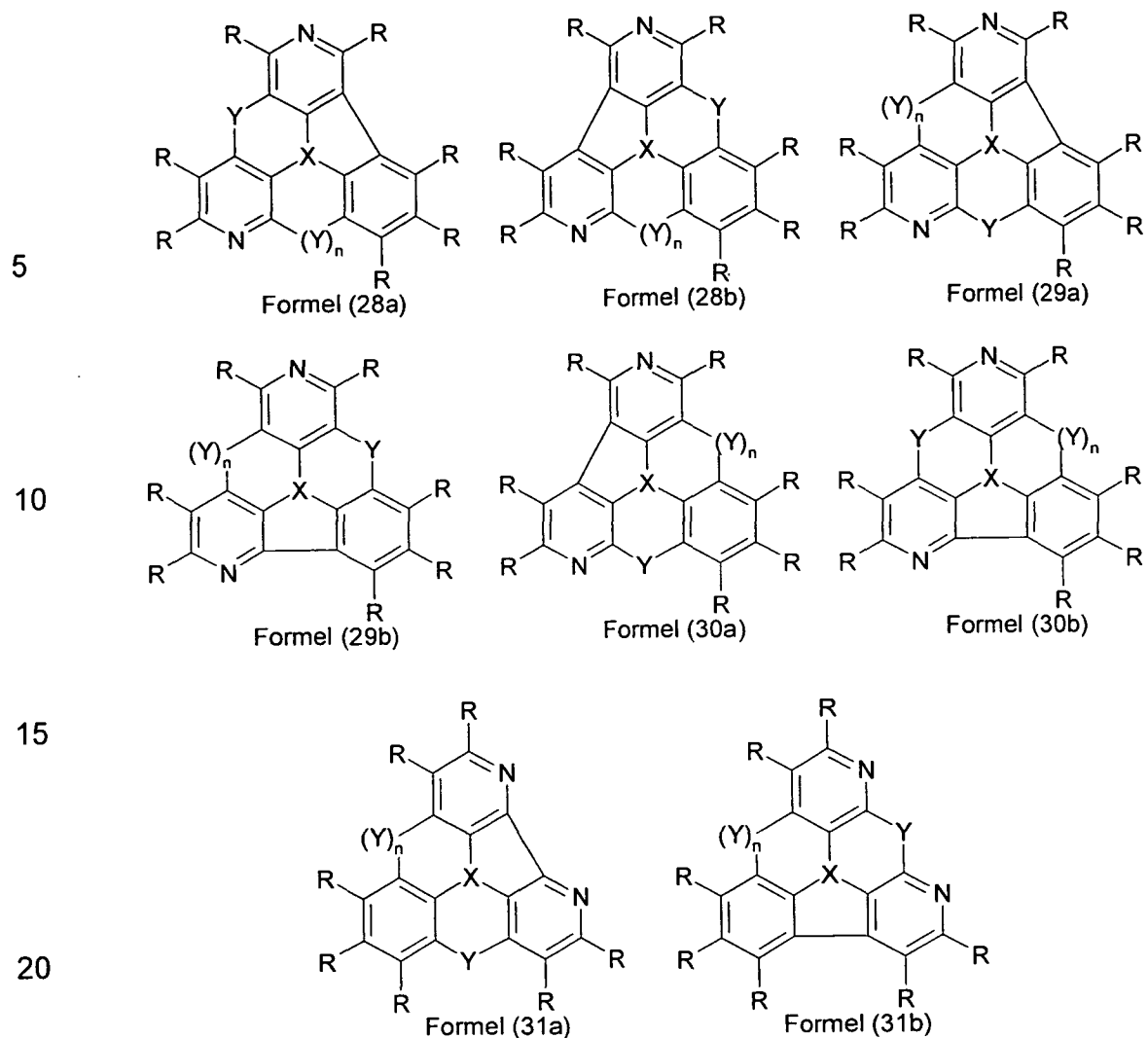
30

35

- 16 -



- 17 -



wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselben Bedeutungen haben, wie oben aufgeführt.

25

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (2) und (3) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11a) bis (31b), bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, bevorzugt aber gleich sind, durch eine bivalente oder höher valente Gruppe L, die jeweils statt einem Substituenten R in para-Position zu X gebunden ist, miteinander verbrückt sind.

30

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (4) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11a) bis (31b), bei denen jeweils zwei dieser Einheiten, die gleich oder

35

- 18 -

verschieden sein können, bevorzugt aber gleich sind, durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) und (11a) bis (31b) steht X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für N oder P. Besonders bevorzugt steht X für N.

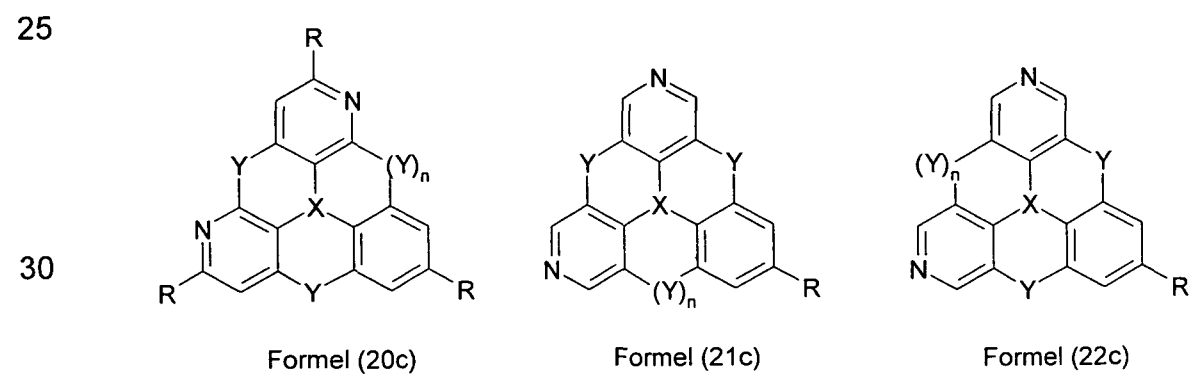
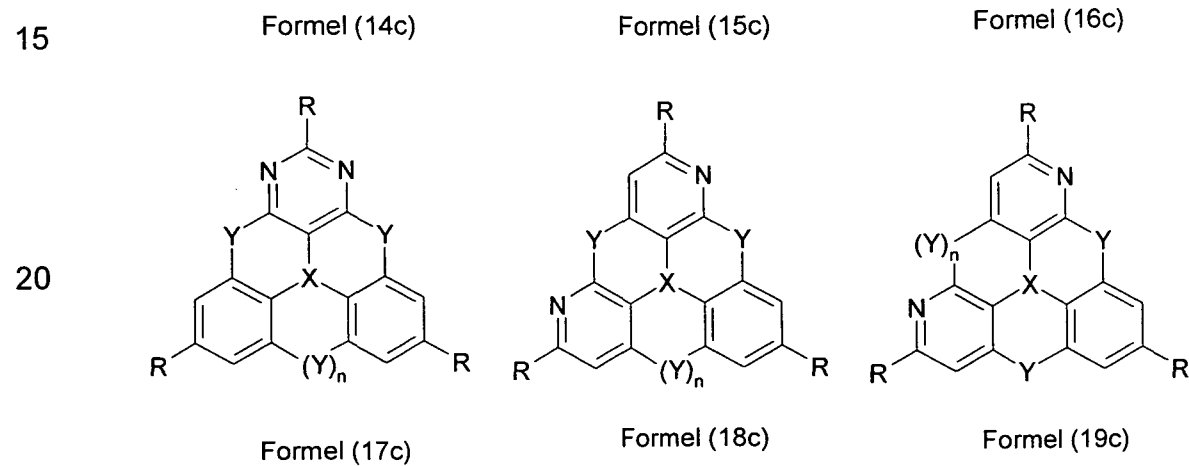
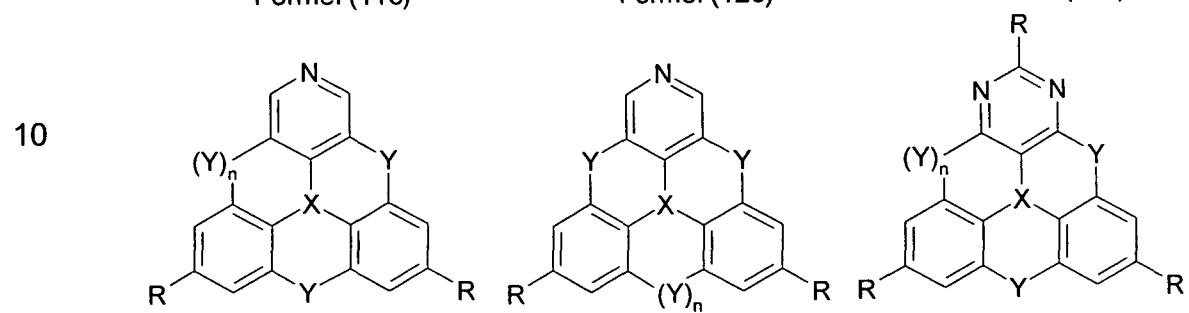
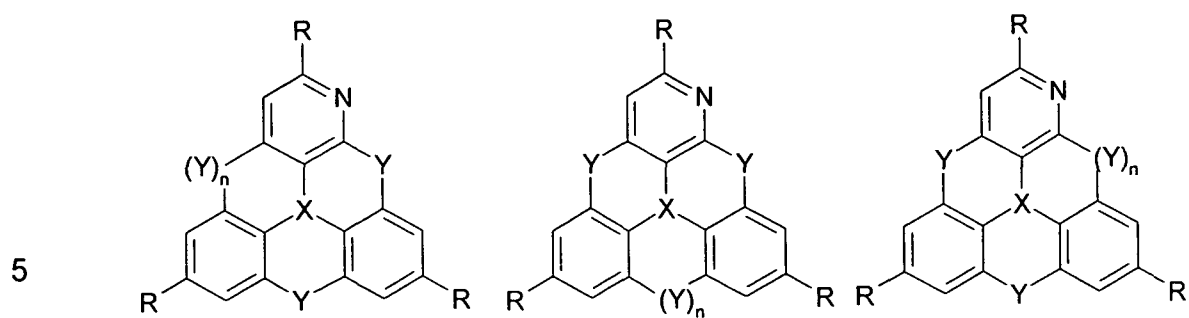
10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) und (11a) bis (31b) steht Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S, C=O oder eine chemische Bindung. Dabei steht in Verbindungen der Formel (1), (2), (3) und (4) eine Gruppe Y bevorzugt für eine chemische Bindung und die anderen Gruppen Y stehen bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S, C=O oder eine chemische Bindung. In Verbindungen der Formeln (5) bis (10) stehen die Gruppen Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden bevorzugt für $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S, C=O oder eine chemische Bindung. Dabei stehen in Verbindungen der Formel (1), (2) und (3) nicht alle drei Gruppen Y in einer Einheit gleichzeitig für eine chemische Bindung, und in Verbindungen der Formeln (5) bis (8) stehen nicht beide Gruppen Y gleichzeitig für eine chemische Bindung. Besonders bevorzugt stehen die Gruppen Y, die ungleich einer chemischen Bindung sind, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für $C(R^1)_2$, NR^1 , O oder S, ganz besonders bevorzugt für $C(R^1)_2$ oder NR^1 , insbesondere für $C(R^1)_2$.

25 Wenn die Verbindungen gemäß Formel (11) bis (31) mit Resten R ungleich Wasserstoff oder Deuterium substituiert sind, dann sind diese Reste R bevorzugt jeweils in der para-Position zur Gruppe X gebunden. Bevorzugt sind daher die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (11c) bis (31c),

30

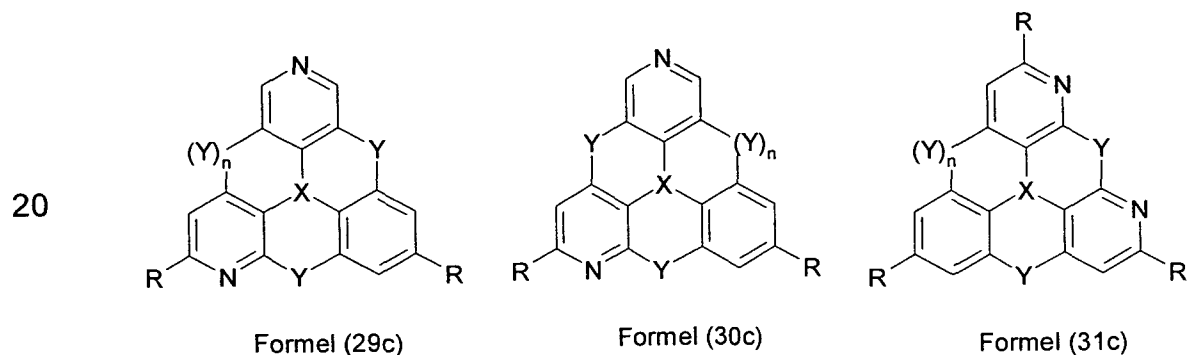
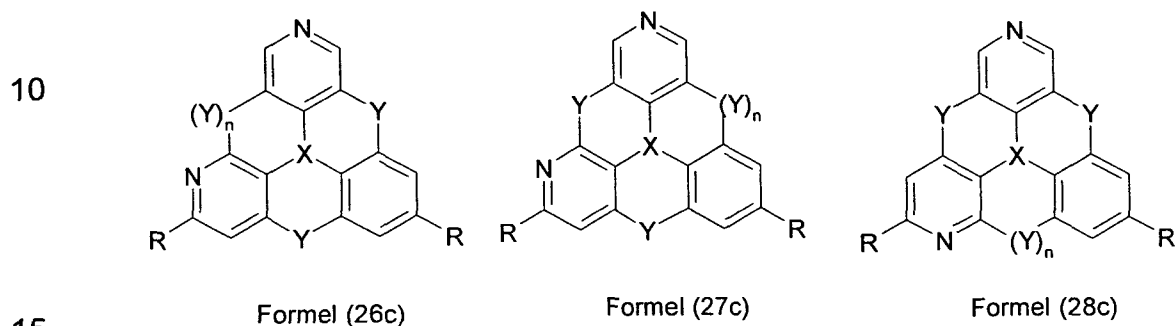
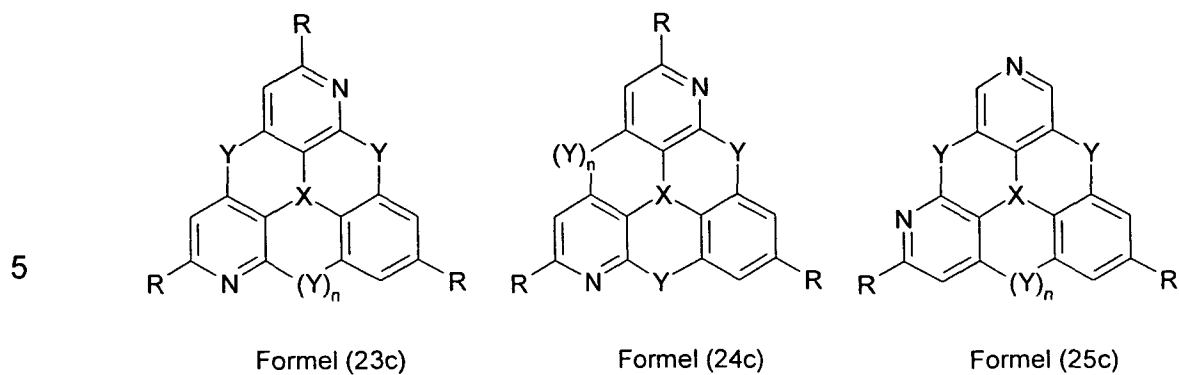
35

- 19 -



35

- 20 -

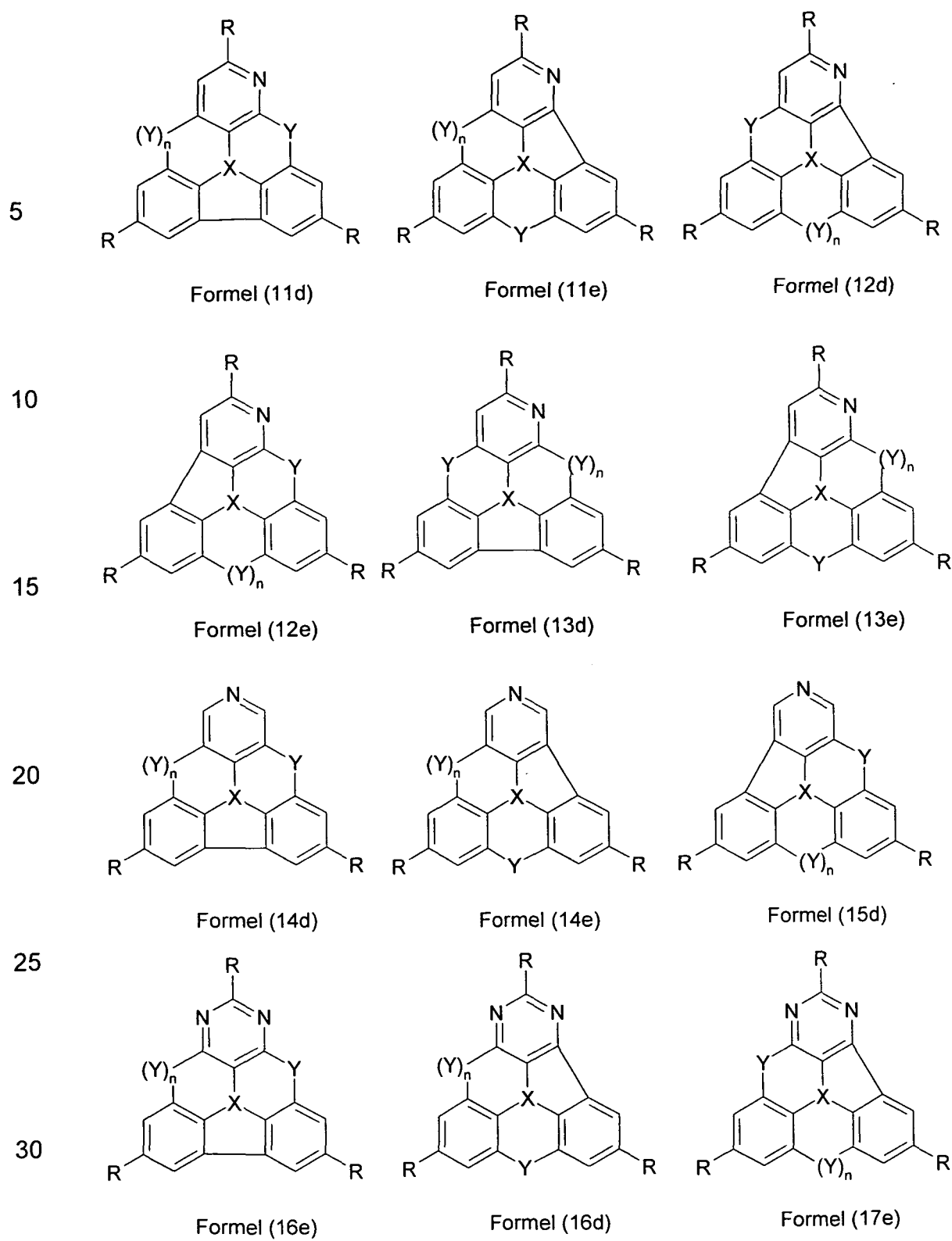


25 wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen haben.

Wenn die Verbindungen gemäß Formel (11a) bis (31b) mit Resten R ungleich Wasserstoff oder Deuterium substituiert sind, dann sind diese Reste R bevorzugt jeweils in der para-Position zur Gruppe X gebunden. Besonders bevorzugt sind daher die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (11d) bis (31e),

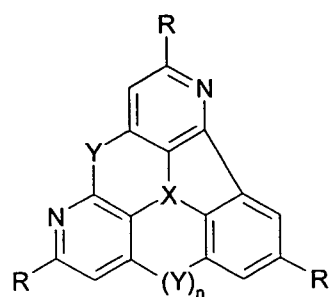
35

- 21 -

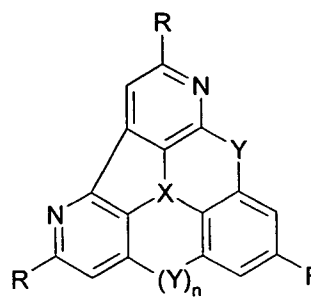


- 22 -

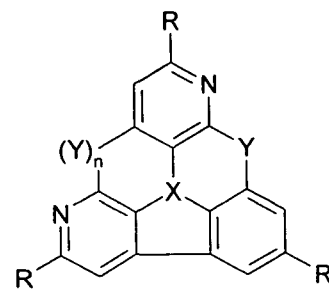
5



Formel (18d)

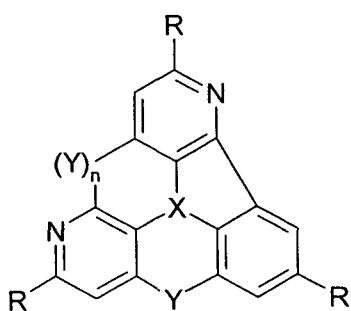


Formel (18e)

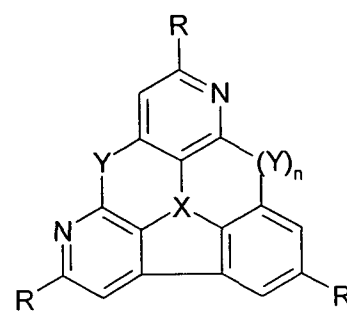


Formel (19d)

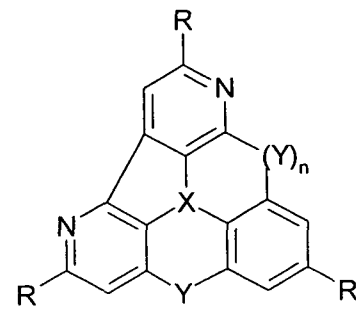
10



Formel (19e)

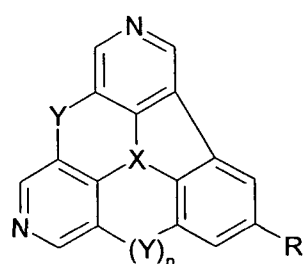


Formel (20d)

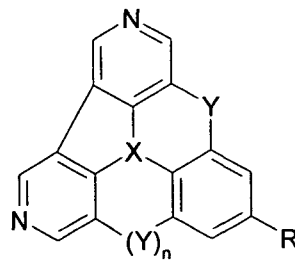


Formel (20e)

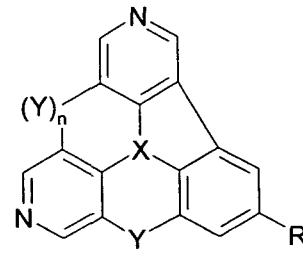
15



Formel (21d)

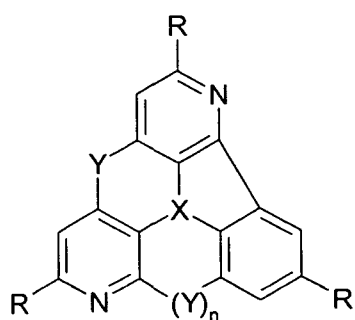


Formel (21e)

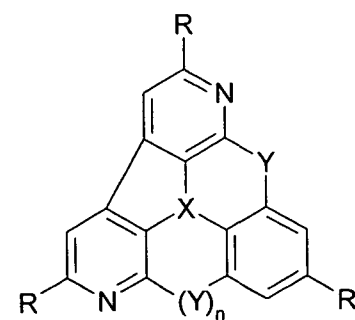


Formel (22d)

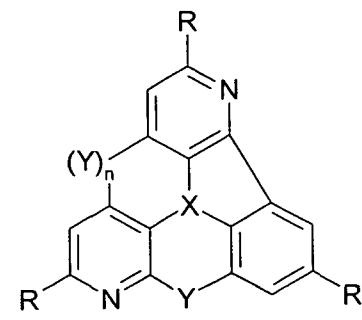
25



Formel (23d)



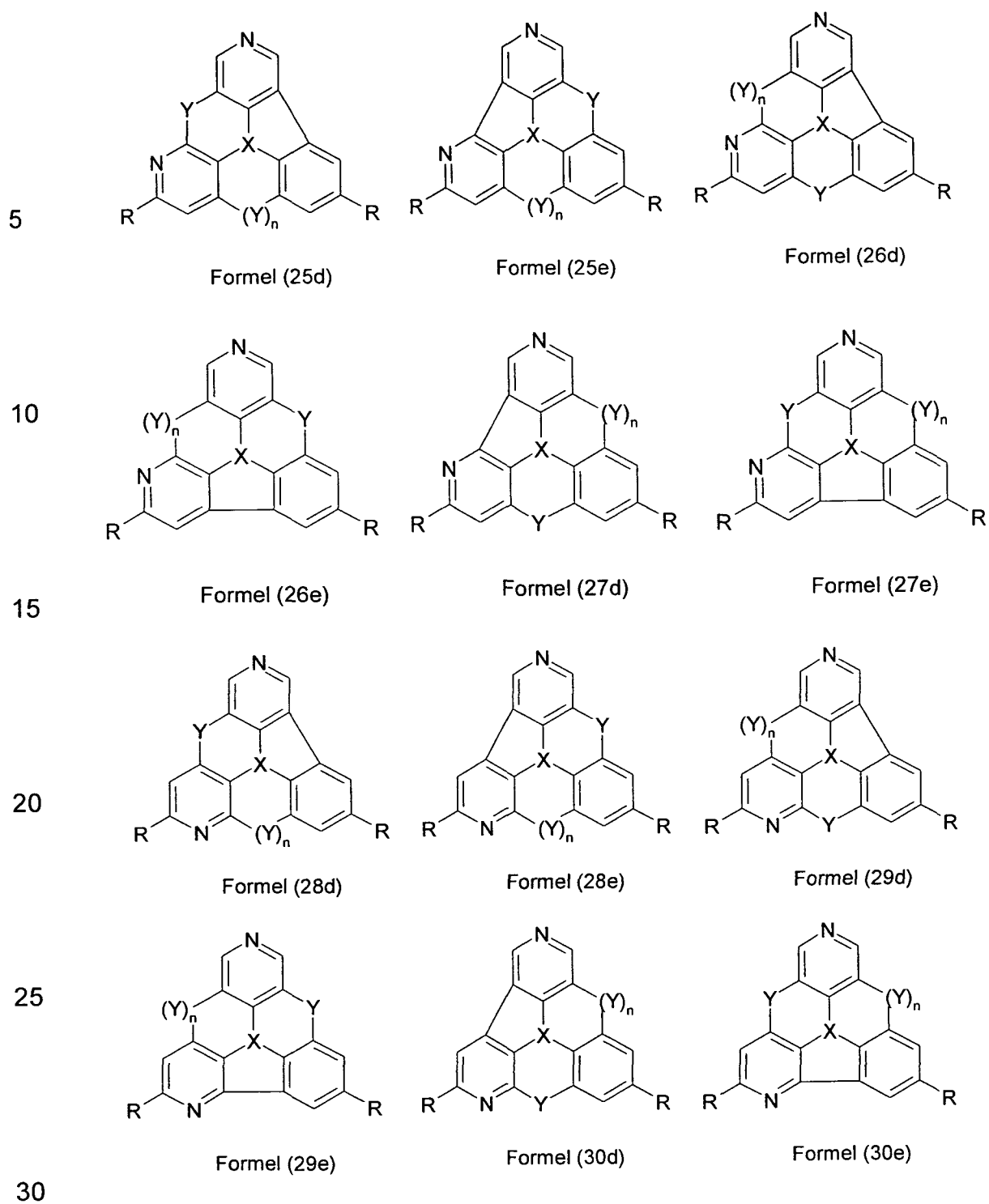
Formel (23e)



Formel (24d)

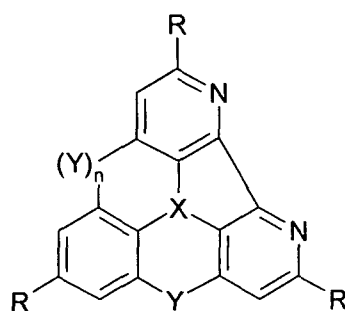
35

- 23 -

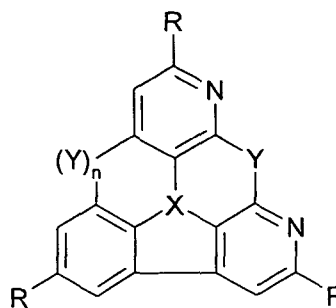


- 24 -

5



Formel (31d)



Formel (31e)

10

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

15

Dabei können in den Strukturen der Formeln (11c) bis (31c) bzw. (11d) bis (31e) jeweils die als unsubstituiert eingezeichneten Positionen ein Deuterium statt des Wasserstoffs tragen.

20

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (2) und (3) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11c) bis (31c) bzw. (11d) bis (31e), bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten durch eine bivalente oder höher valente Gruppe L, die jeweils statt eines Substituenten R gebunden ist, miteinander verbrückt sind.

25

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (4) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11c) bis (31c) bzw. (11d) bis (31e), bei denen jeweils zwei dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, bevorzugt aber gleich sind, durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind.

30

Als Substituenten R in den erfindungsgemäßen Verbindungen sind verschiedene Gruppen möglich, je nach der Verwendung der Verbindungen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN,

35

$N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10

- 25 -

C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, $N(Ar)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann.

Substituenten R^1 , die in Y gebunden sind, sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen oder aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein können. Dabei können zwei Reste R^1 , welche in derselben Gruppe Y gebunden sind, auch miteinander ein Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen.

Dabei haben für Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, die Alkylgruppen in den Resten R bzw. R^1 bevorzugt nicht mehr als vier C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als ein C-Atom. Für Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, eignen sich insbesondere auch Verbindungen, die mit Alkylgruppen mit bis zu 10 C-Atomen substituiert sind oder die mit Oligoarylengruppen, beispielsweise ortho-, meta-, para- oder verzweigten Terphenyl- oder Quarterphenylgruppen oder ortho-, meta- oder para-Biphenylgruppen, substituiert sind.

- 26 -

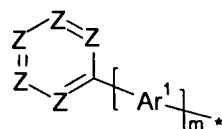
Die Substituenten R^2 sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) ist R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist L eine bivalente oder höher valente geradkettige Alkylen- oder Alkylidengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylen- oder Alkylidengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein mindestens bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder L ist eine chemische Bindung.

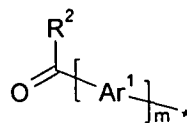
Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter, als Elektronentransportmaterial oder als Lochblockiermaterial eingesetzt wird, ist bevorzugt mindestens ein Substituent R, R^1 und/oder R^2 , bevorzugt R, eine elektronenarme Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Strukturen gemäß den folgenden Formeln (32) bis (35),

35

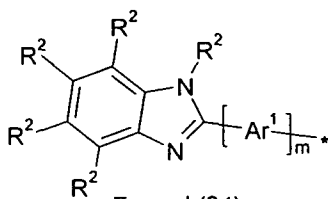
- 27 -



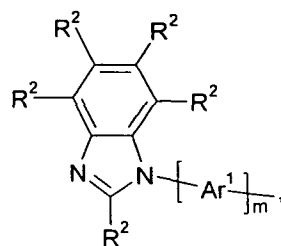
Formel (32)



Formel (33)

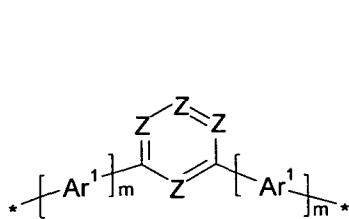


Formel (34)

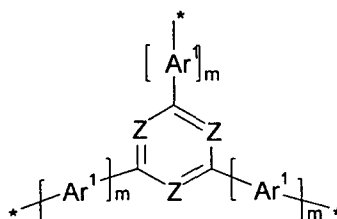


Formel (35)

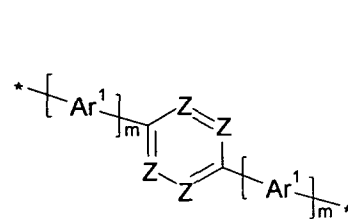
und/oder mindestens eine Gruppe L steht bevorzugt für eine Gruppe der folgenden Formeln (36) bis (38),



Formel (36)



Formel (37)



Formel (38)

wobei R² die oben genannte Bedeutung hat, * die Position der Bindung der Gruppe gemäß Formel (32) bis (38) andeutet und weiterhin gilt:

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR² oder N, mit der Maßgabe, dass eine Gruppe Z, zwei Gruppen Z oder drei Gruppen Z für N stehen;

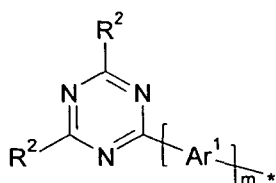
Ar¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 16 C-Atomen, welche durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann;

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

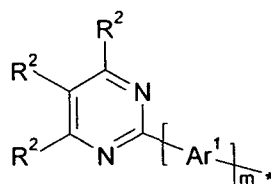
- 28 -

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens ein Substituent R für eine Gruppe der oben genannten Formel (32) und/oder mindestens die Gruppe L steht für eine Gruppe der oben genannten Formeln (36) bis (38), wobei jeweils zwei oder drei Symbole Z für N stehen und die anderen Symbole Z für CR² stehen. Besonders bevorzugte Gruppen R sind daher die Gruppen der folgenden Formeln (39) bis (45), und besonders bevorzugte Gruppen L sind die Gruppen der folgenden Formeln (46) bis (53),

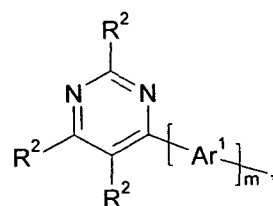
10



Formel (39)

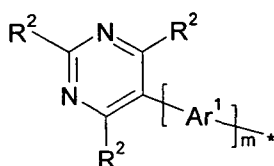


Formel (40)

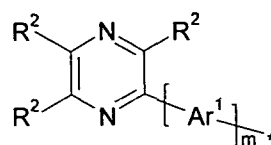


Formel (41)

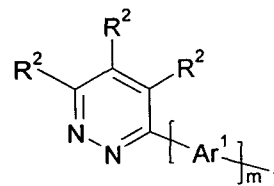
15



Formel (42)

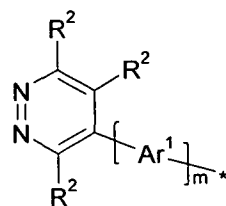


Formel (43)



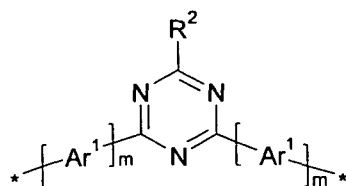
Formel (44)

20

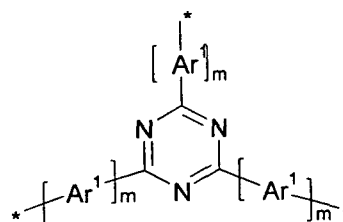


Formel (45)

25

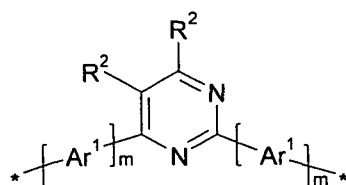


Formel (46)

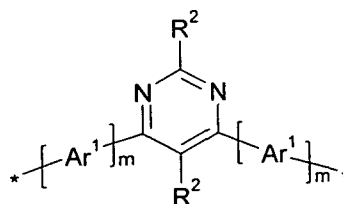


Formel (47)

30



Formel (48)

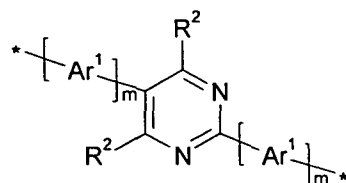


Formel (49)

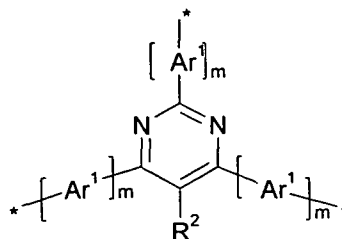
35

- 29 -

5

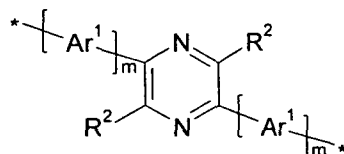


Formel (50)

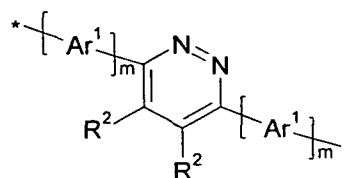


Formel (51)

10



Formel (52)



Formel (53)

15

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

20

Wenn R für eine Gruppe der Formel (39) steht, dann steht R² in dieser Gruppe bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, insbesondere für Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Terphenyl oder ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Quarterphenyl.

25

Wenn R für eine Gruppe der Formel (40) bis (53) steht, dann steht R² in diesen Gruppen bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, D oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, insbesondere für Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Terphenyl oder ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Quarterphenyl.

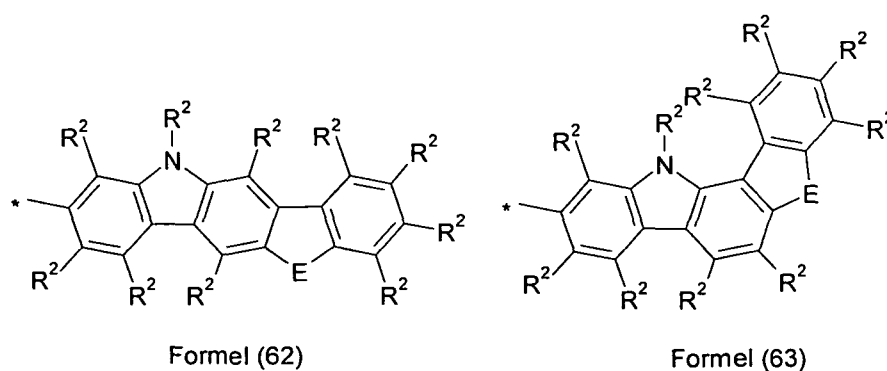
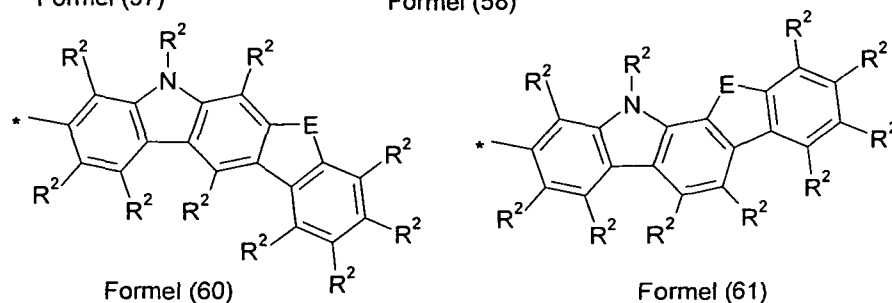
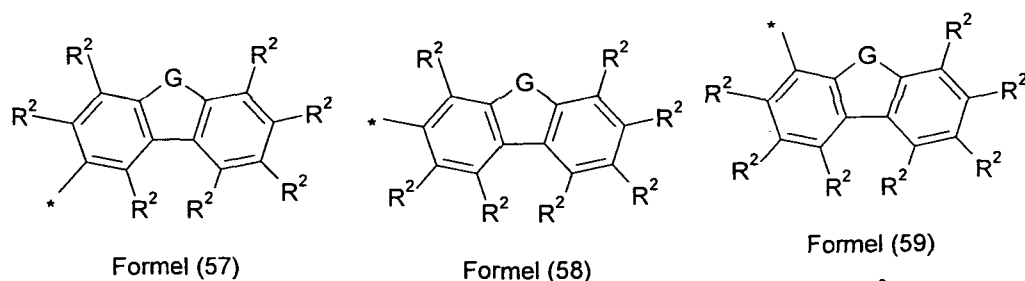
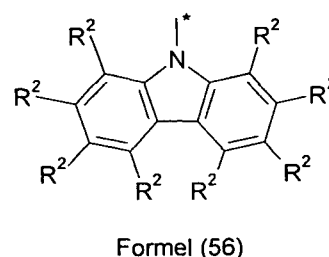
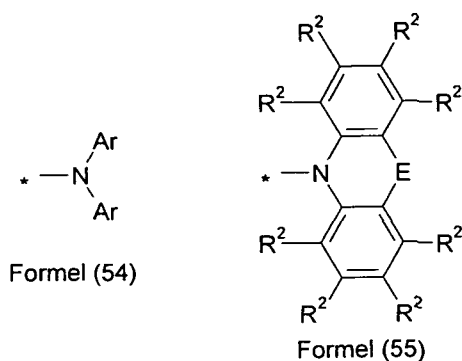
30

35

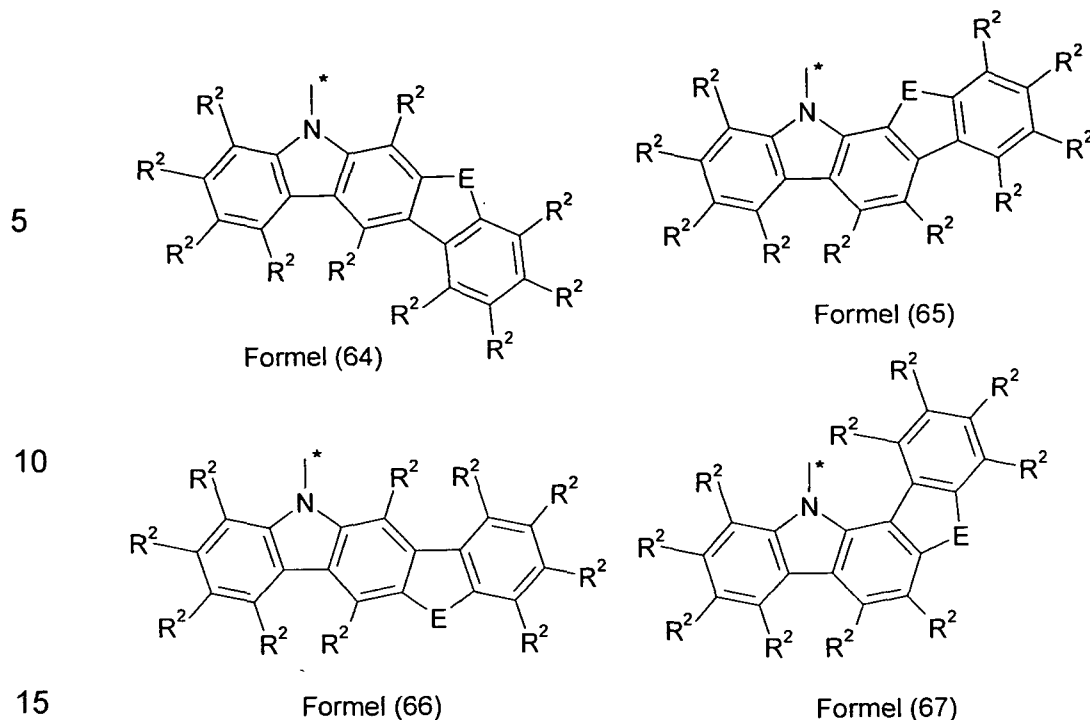
Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter, als Lochtransportmaterial oder als Elektronen- bzw. Exzitonenblockiermaterial eingesetzt wird, ist mindestens ein Substituent R oder R¹, bevorzugt R, bevorzugt ausgewählt aus der

- 30 -

Gruppe bestehend aus $-NAr_2$, Carbazolderivaten, Indenocarbazol-
 derivaten, Indolocarbazolderivaten, Azacarbazolderivaten, Indolderivaten,
 Furanderivaten, Benzofuranderivaten, Dibenzofuranderivaten, Thiophen-
 derivaten, Benzothiophenderivaten oder Dibenzothiophenderivaten,
 welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein
 können. Diese Gruppen sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der
 folgenden Formeln (54) bis (67),



- 31 -



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und weiterhin gilt:

20 E ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $C(R^2)_2$, NR^2 , O oder S;

G ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NR^2 , O oder S.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen in den erfindungsgemäßen Verbindungen die Symbole R, die nicht für eine Gruppe der oben aufgeführten Formeln (32) bis (67) stehen, für H oder D.

30 Bevorzugt sind weiterhin auch Verbindungen, die gleichzeitig sowohl elektronentransportierende Substituenten R bzw. R^1 aufweisen, die aus den oben genannten Formeln (32) bis (53) ausgewählt sind, als auch Lochtransportierende Substituenten R bzw. R^1 , die aus den oben genannten Formeln (54) bis (67) ausgewählt sind.

35

- 32 -

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Index n gleich 0 und W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, insbesondere CH.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index $p = 2$ oder 3, besonders bevorzugt 2.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen ein oder zwei Gruppen R oder R^1 , bevorzugt R , für eine Gruppe der oben genannten Formeln (32) bis (67), besonders bevorzugt genau eine Gruppe R , und die anderen Gruppen R stehen für H oder D.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auf. Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind also Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (1) bis (31) und (11a) bis (31e), in denen die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig gelten, in denen also gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder P;

20 Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S, $C=O$ oder eine chemische Bindung; dabei steht in Verbindungen der Formel (1), (2), (3) und (4) eine Gruppe Y bevorzugt für eine chemische Bindung und die anderen Gruppen Y stehen bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S $C=O$
25 oder eine chemische Bindung und in Verbindungen der Formeln (5) bis (10) stehen die Gruppen Y bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S, $C=O$ oder eine chemische Bindung; besonders bevorzugt stehen die Gruppen Y , die ungleich einer chemischen Bindung sind, gleich oder verschieden bei jedem
30 Auftreten für $C(R^1)_2$, NR^1 , O oder S;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer
35 verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder

- 33 -

5 einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit
10 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

15 R^1 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen oder aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein können, wobei auch
zwei Reste R^1 , welche in derselben Gruppe Y gebunden sind, miteinander ein Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen können;

20 L ist eine bivalente oder höher valente geradkettige Alkylen- oder Alkylidengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylen- oder Alkylidengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei
25 ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein mindestens bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; oder L ist eine chemische Bindung; oder L ist eine Gruppe gemäß einer der oben
30 genannten Formeln (36) bis (38) oder (46) bis (53);

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

p ist 2 oder 3.

35

- 34 -

Die weiteren verwendeten Symbole und Indizes haben die oben genannten Bedeutungen.

5 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gilt für die Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (1) bis (31) und (11a) bis (31e):

X ist bei jedem Auftreten N;

10 Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, NR^1 oder eine chemische Bindung; dabei steht in Verbindungen der Formel (1), (2), (3) und (4) eine Gruppe Y bevorzugt für eine chemische Bindung und die anderen Gruppen Y stehen bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R^1)_2$, NR^1 oder eine chemische Bindung und in
15 Verbindungen der Formeln (5) bis (10) stehen die Gruppen Y bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R^1)_2$, NR^1 oder eine chemische Bindung;

20 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, $N(Ar)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit
25 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann; besonders bevorzugt ist mindestens eine Gruppe R ausgewählt aus den Gruppen gemäß den Formeln (32) bis (67);

30 R^1 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen oder aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein können, wobei auch zwei Reste R^1 , welche in derselben Gruppe Y gebunden sind, miteinander
35 ein Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen können;

- 35 -

5 L ist eine bivalente oder höher valente geradkettige Alkylen- oder Alkylidengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylen- oder Alkylidengruppe mit 3 oder 4 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder
10 ein mindestens bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; oder L ist eine chemische Bindung; oder L ist eine Gruppe gemäß einer der oben genannten Formeln (36) bis (38) oder (46) bis (53);

n ist 0;

p ist 2.

15

Die weiteren verwendeten Symbole und Indizes haben die oben genannten Bedeutungen.

20 Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (2) und (3) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11a) bis (31e), bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten durch eine bivalente Gruppe L, die jeweils statt des Substituenten R in para-Position zu X gebunden ist, miteinander verbrückt sind, wobei weiterhin die oben genannten Bevorzugungen für X, Y, R, R^1 , L, n und p gelten.

25

Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (4) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11a) bis (31e), bei denen jeweils zwei dieser Einheiten durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind, wobei weiterhin die oben genannten Bevorzugungen für X, Y, R, R^1 und n gelten.

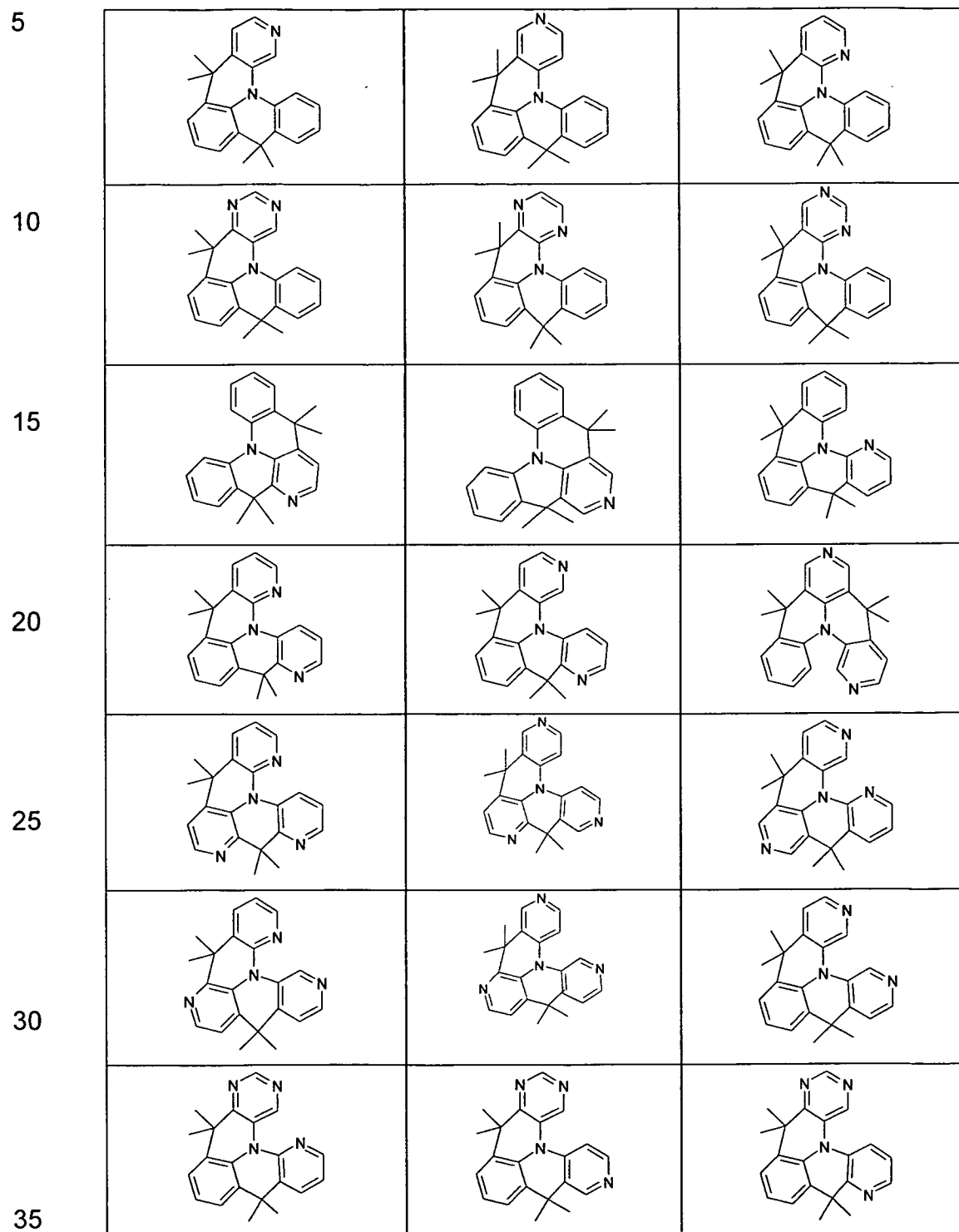
30

Weiterhin bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e), in denen zwei Gruppen Y für Einfachbindungen stehen.

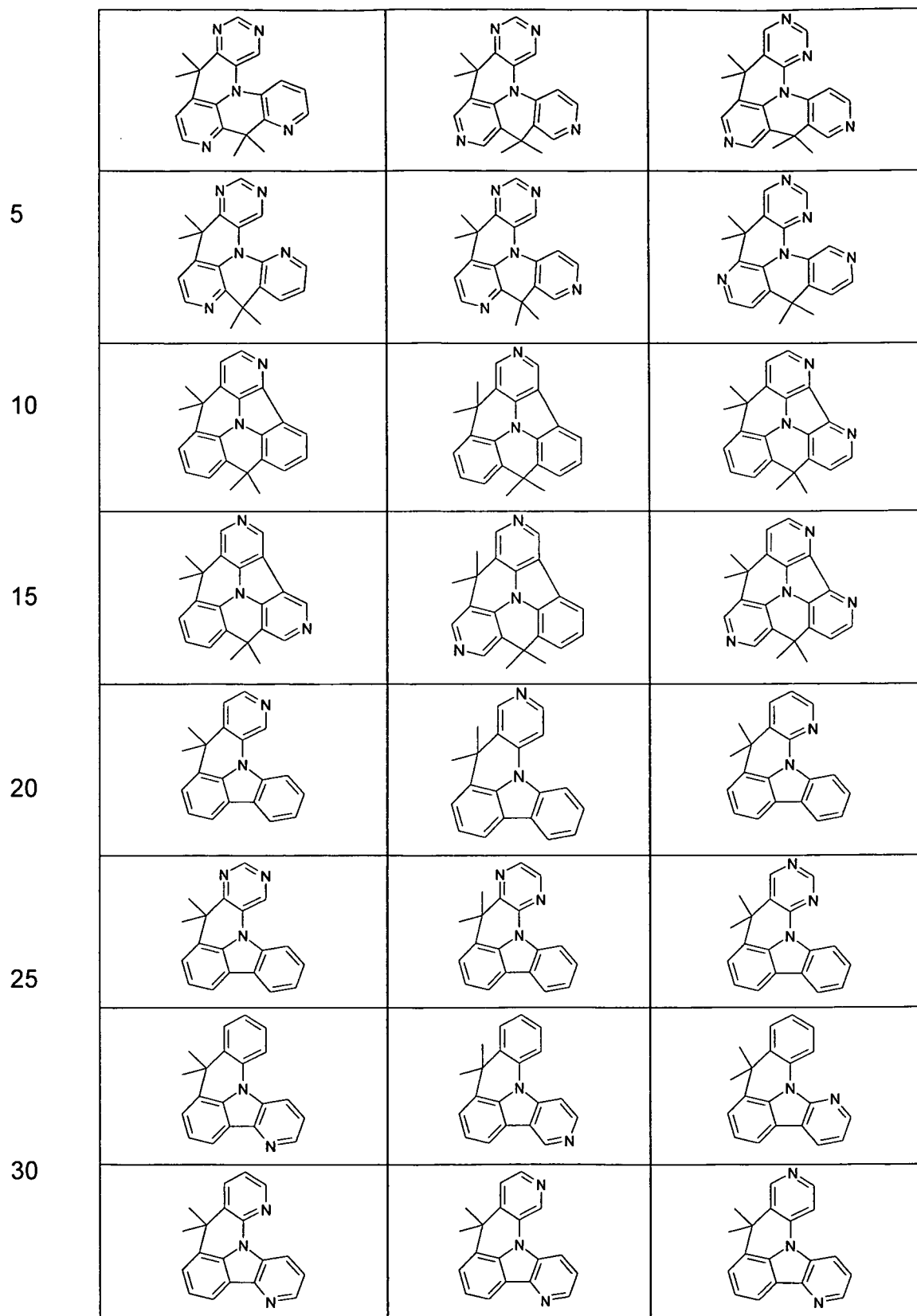
35

- 36 -

Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen bzw. Verbindungen, wie sie bevorzugt in organischen elektronischen Vorrichtungen eingesetzt werden können, sind die Verbindungen der folgenden Strukturen.



- 37 -



- 38 -

5

10

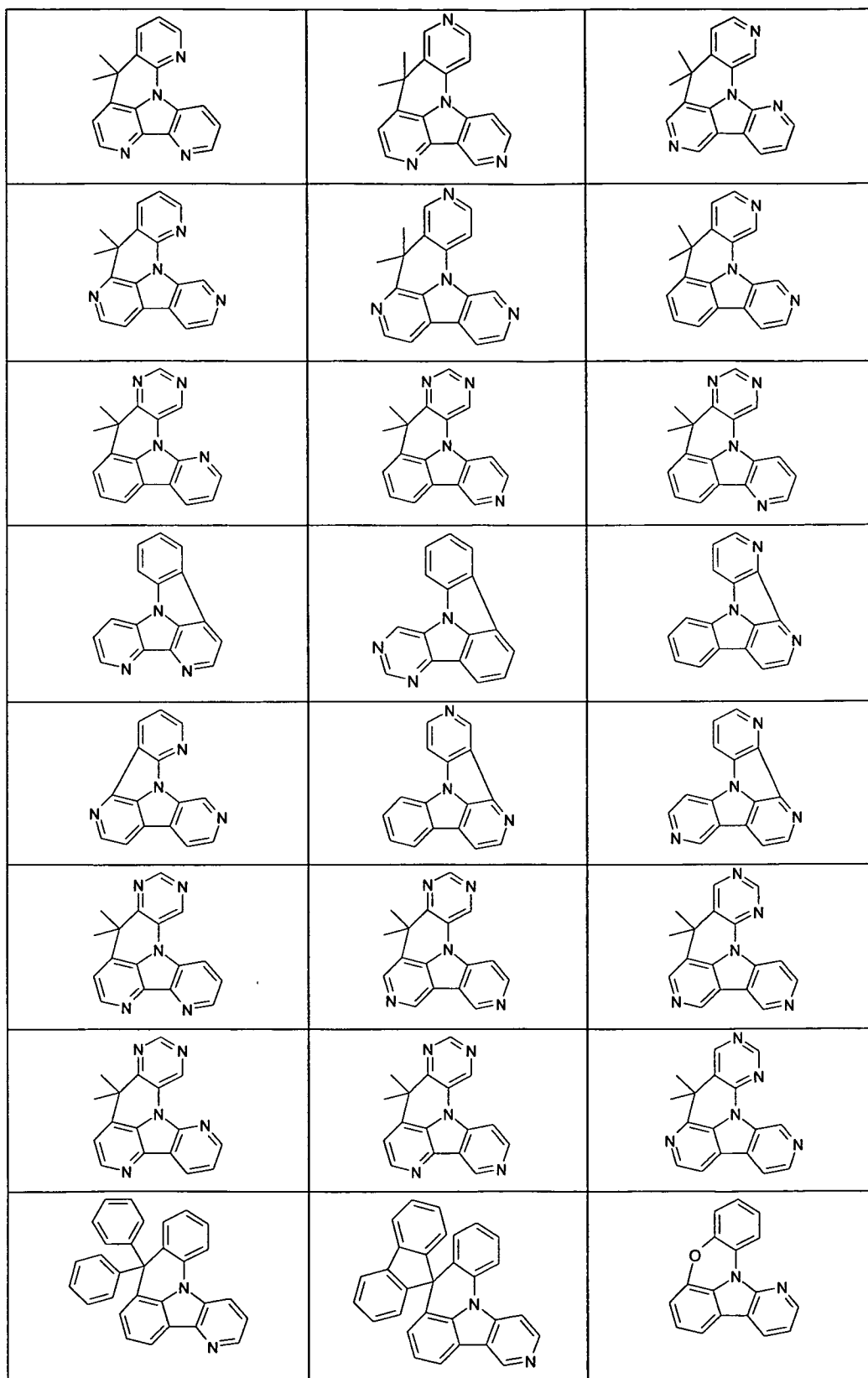
15

20

25

30

35



- 39 -

5

10

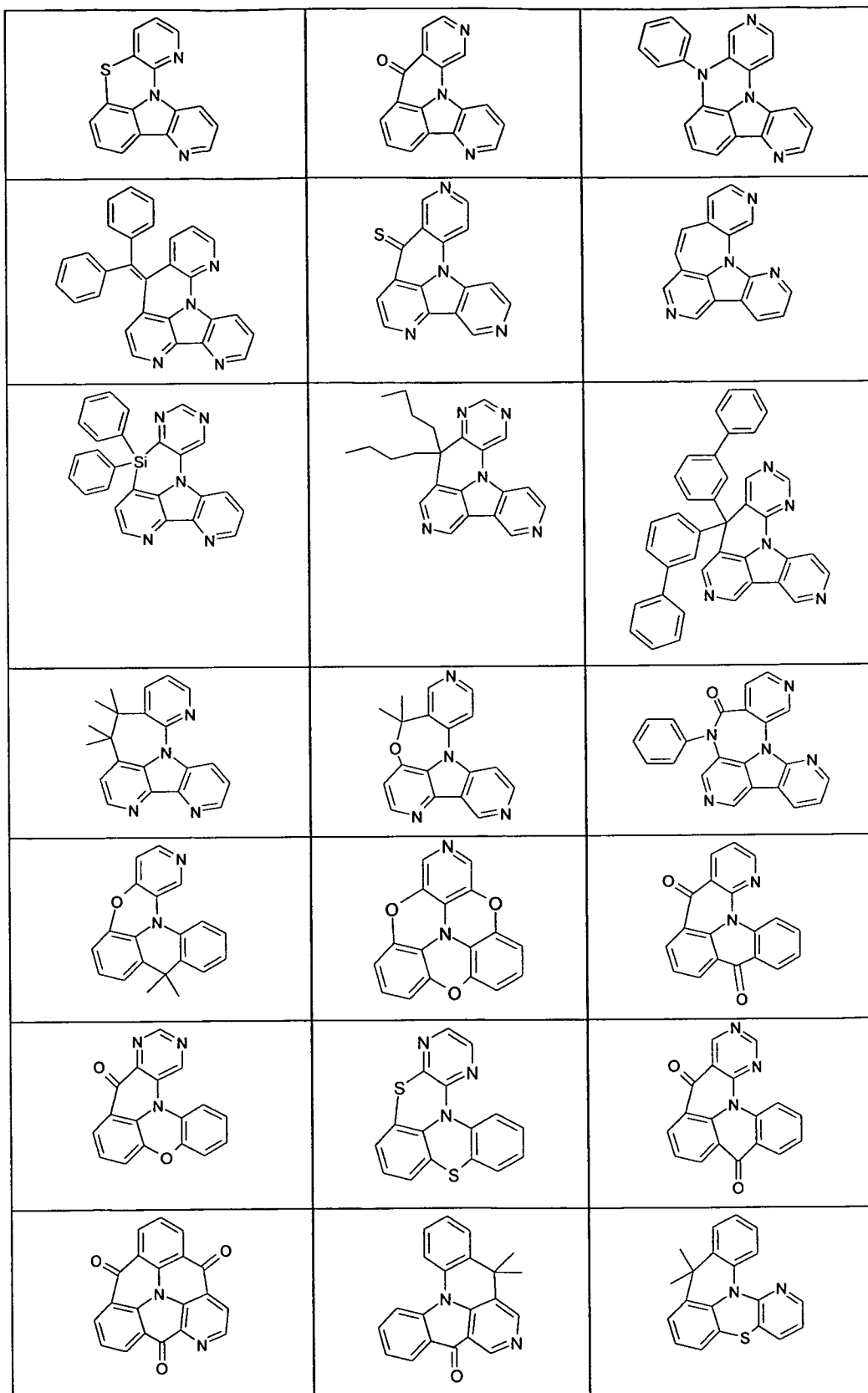
15

20

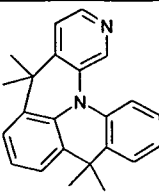
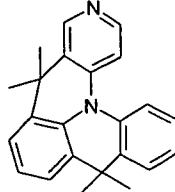
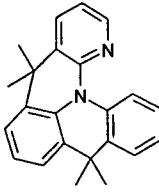
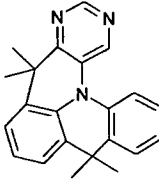
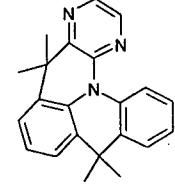
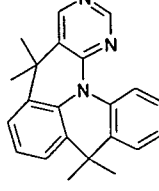
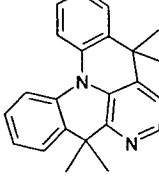
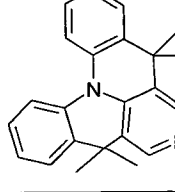
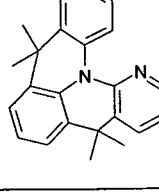
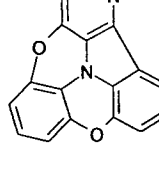
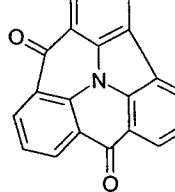
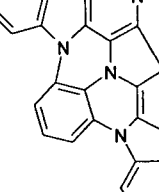
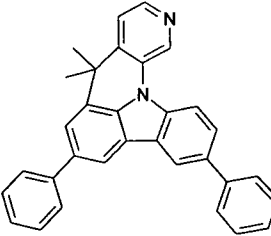
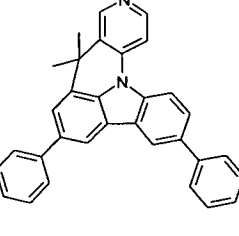
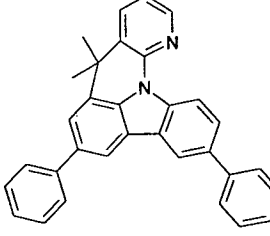
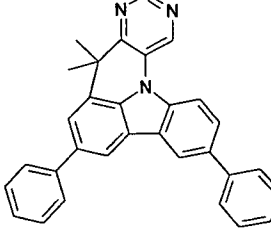
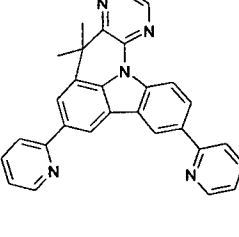
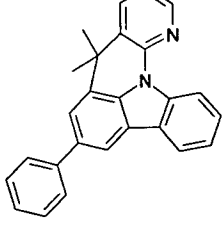
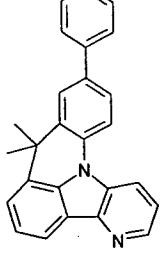
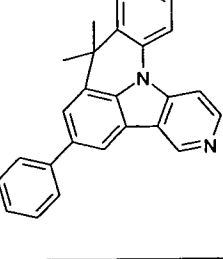
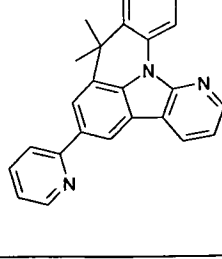
25

30

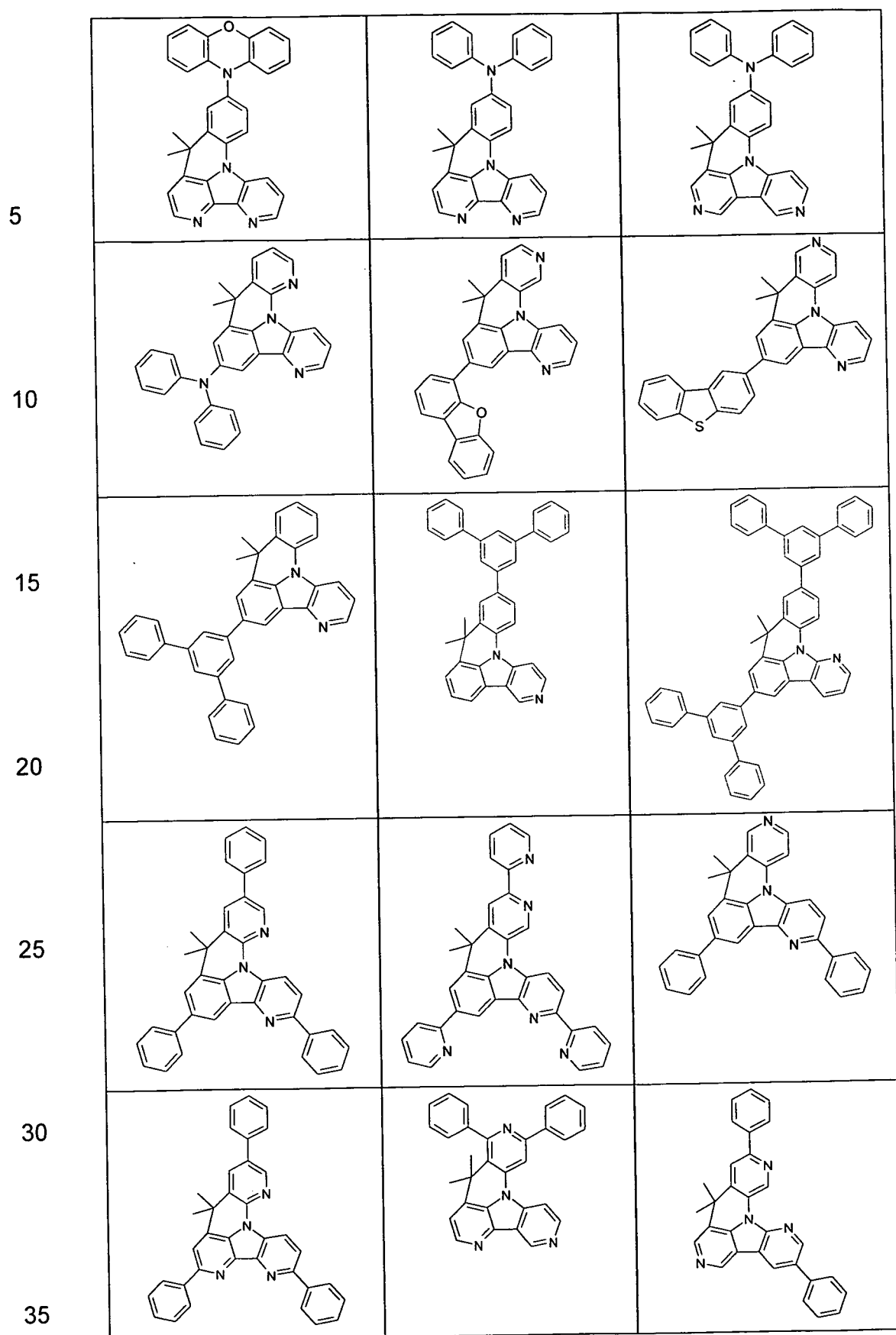
35



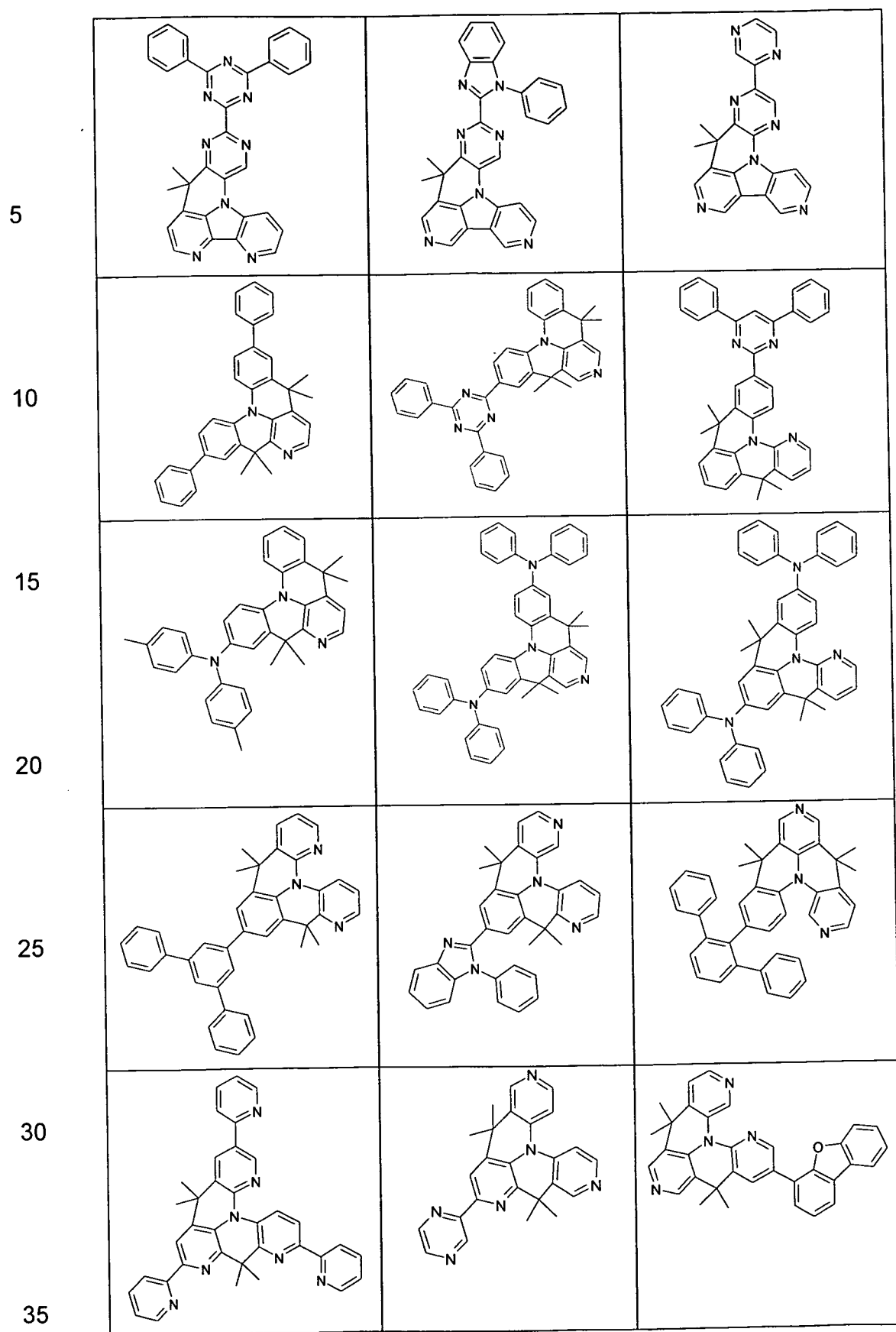
- 40 -

			
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			

- 41 -



- 42 -



- 43 -

5

10

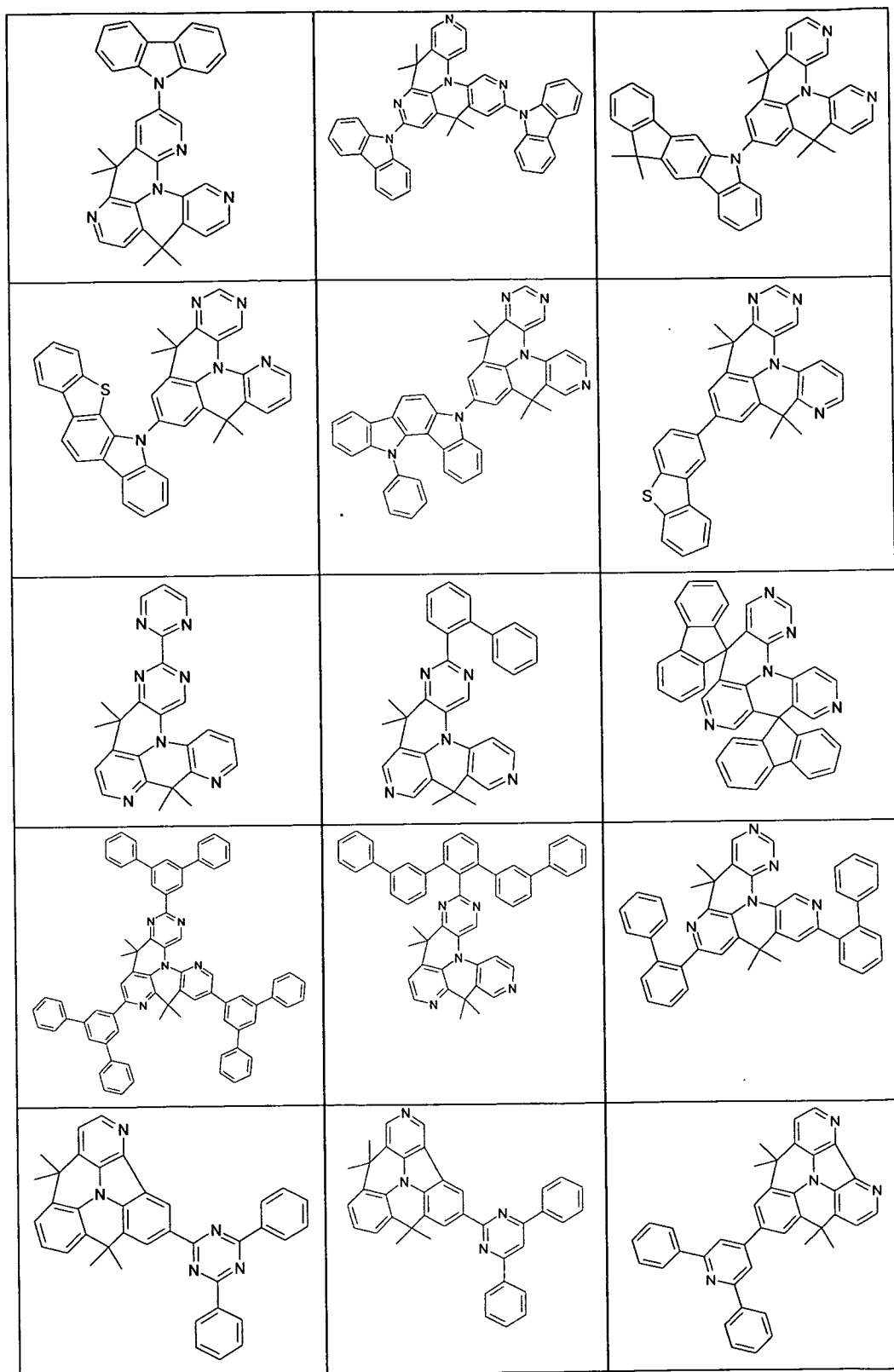
15

20

25

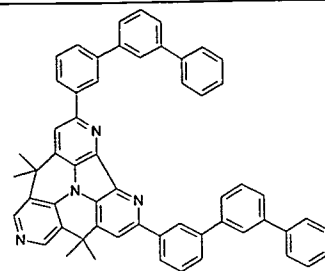
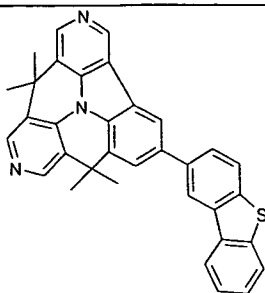
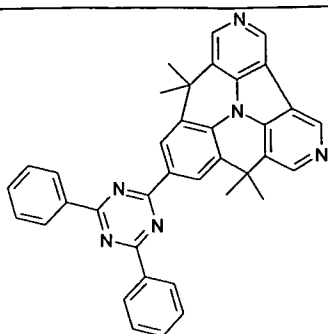
30

35

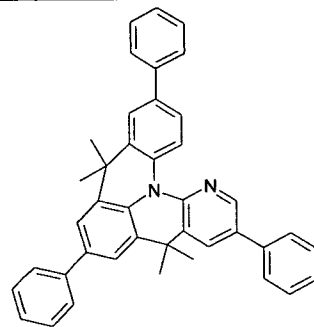
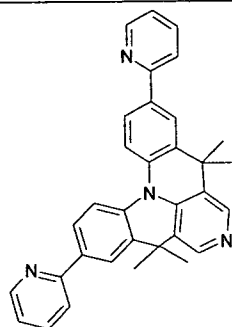
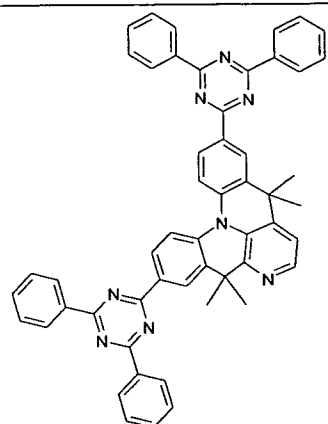


- 44 -

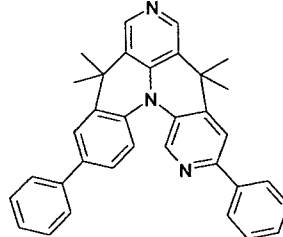
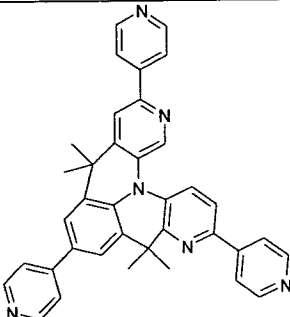
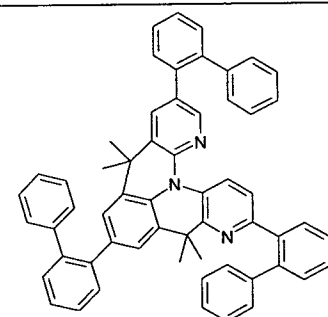
5



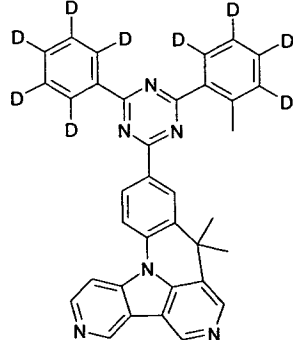
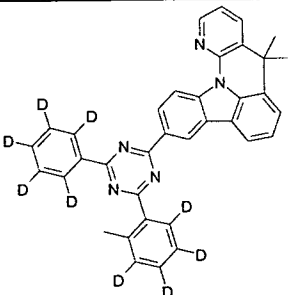
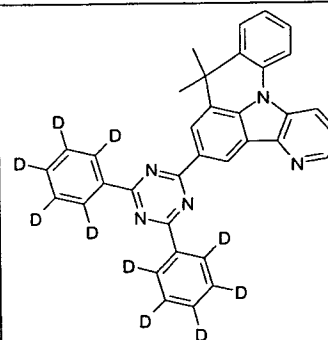
10



15



20



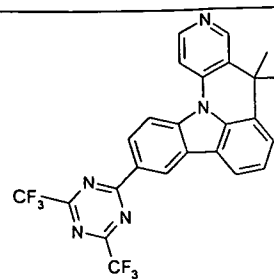
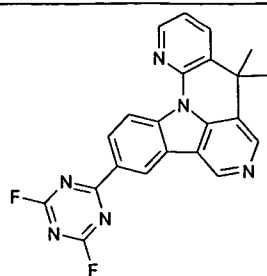
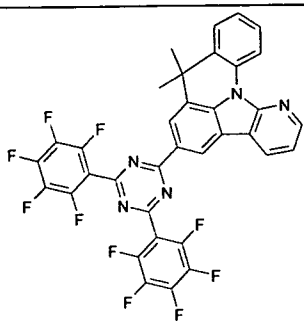
25

30

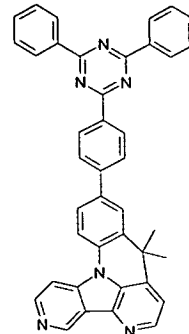
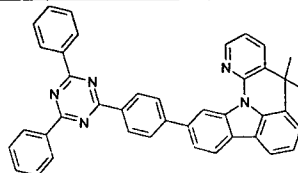
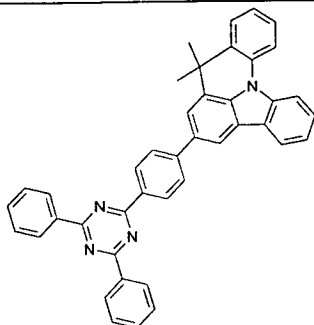
35

- 45 -

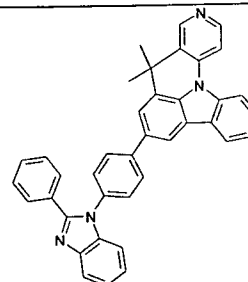
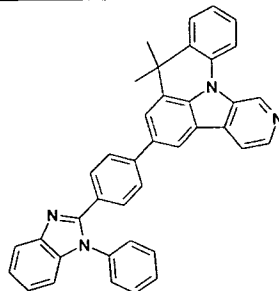
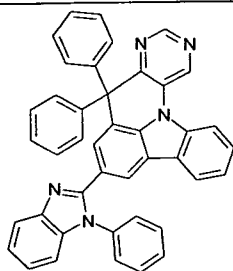
5



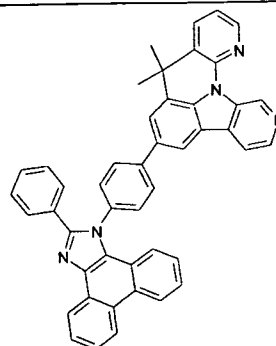
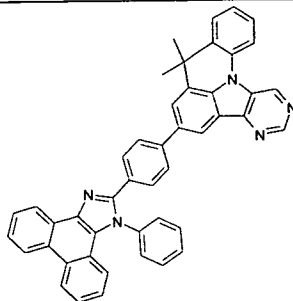
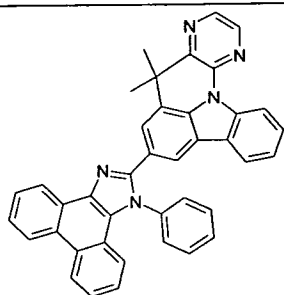
10



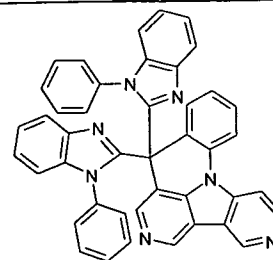
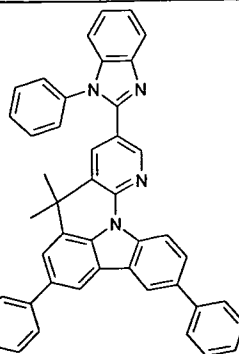
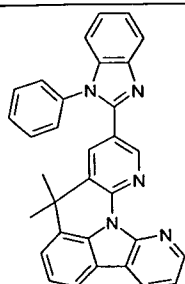
15



20



25

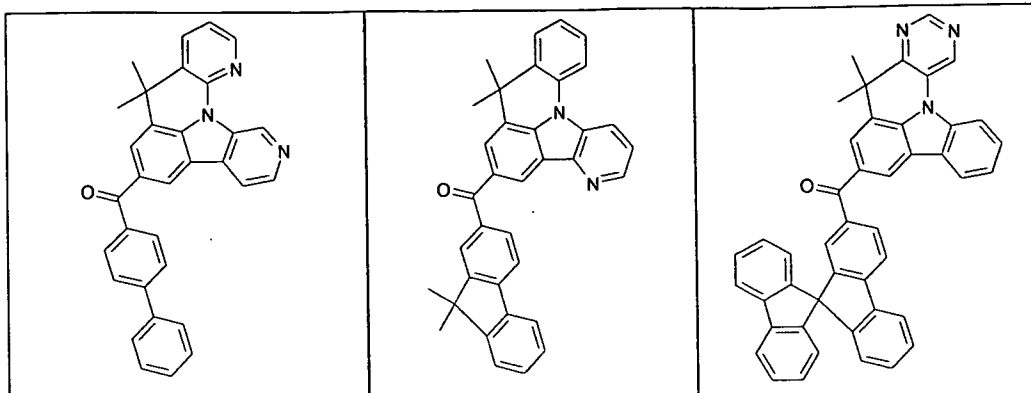


30

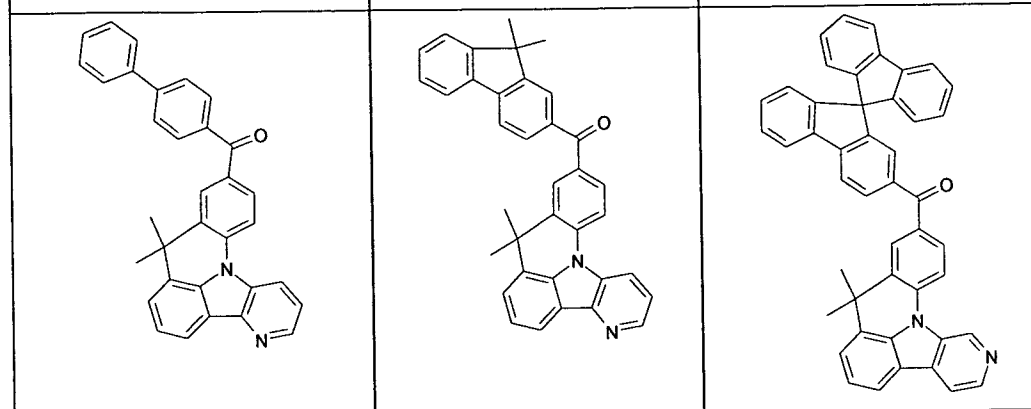
35

- 46 -

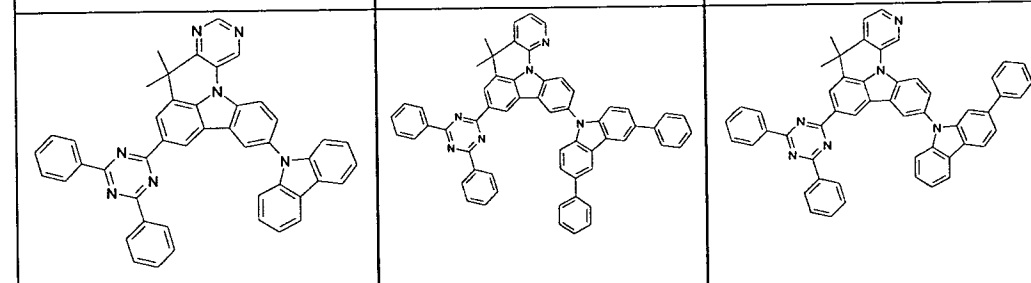
5



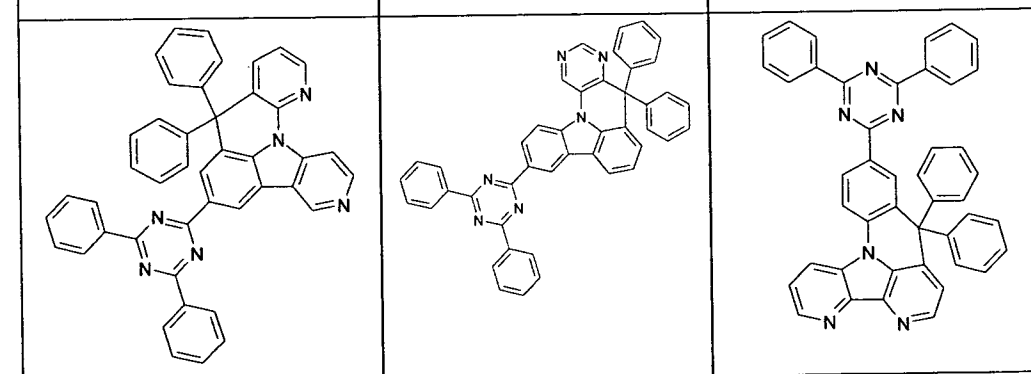
10



15



20



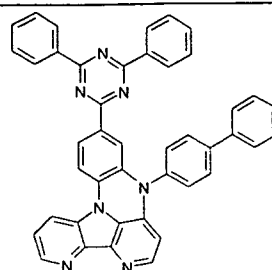
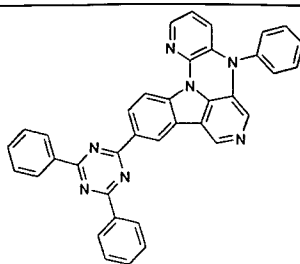
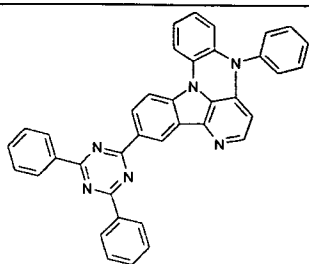
25

30

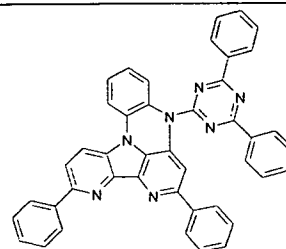
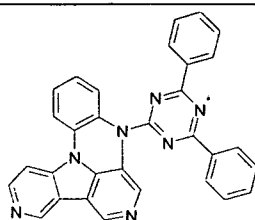
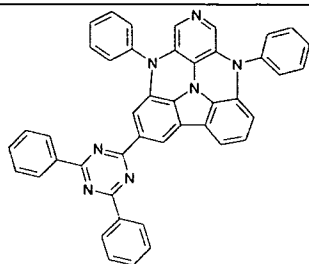
35

- 47 -

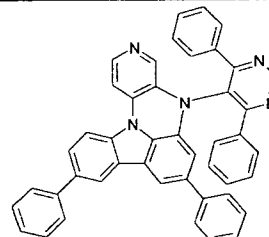
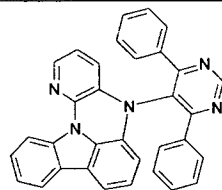
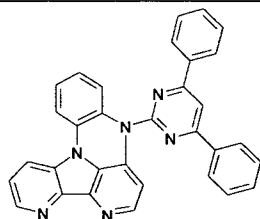
5



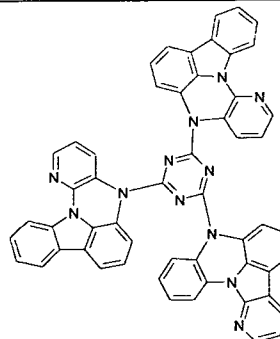
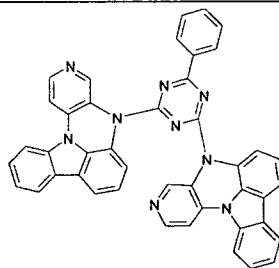
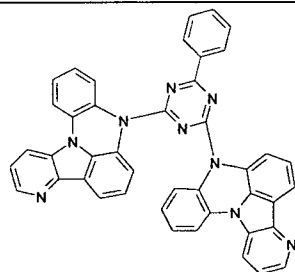
10



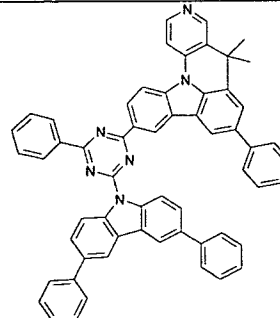
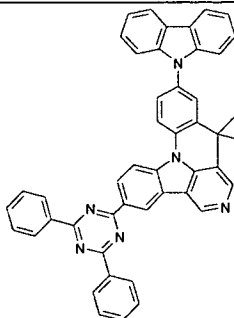
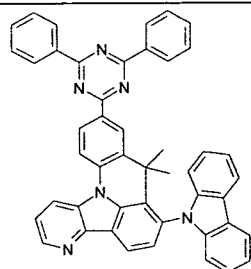
15



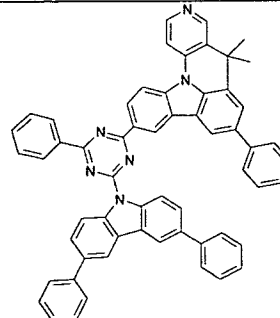
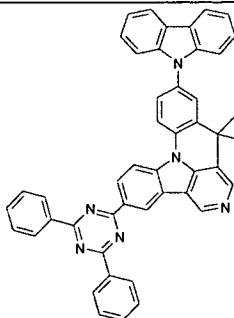
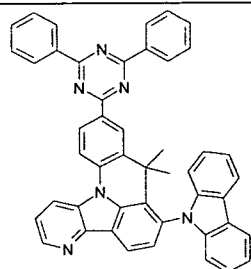
20



25



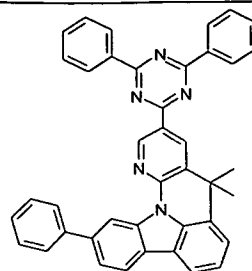
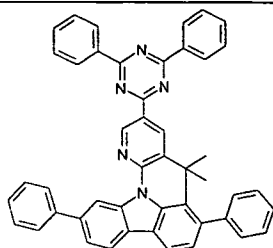
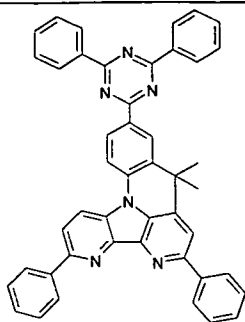
30



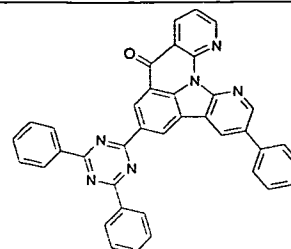
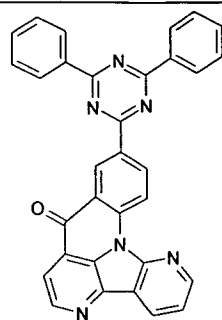
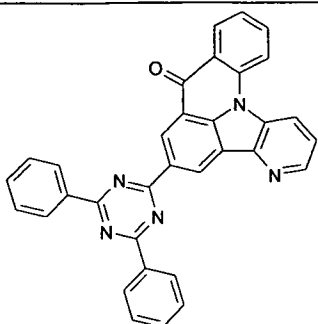
35

- 48 -

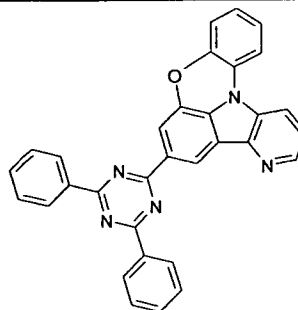
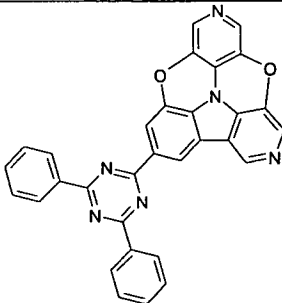
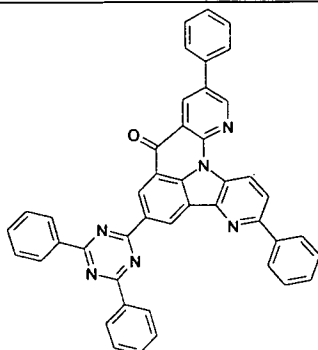
5



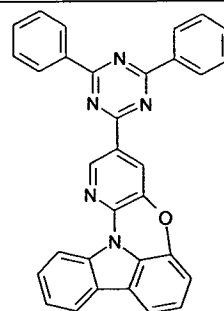
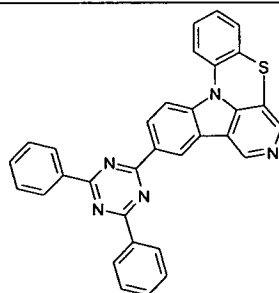
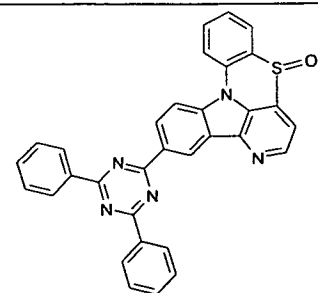
10



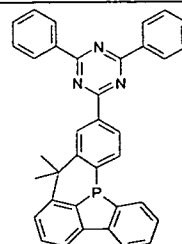
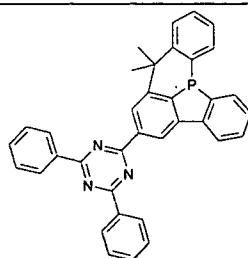
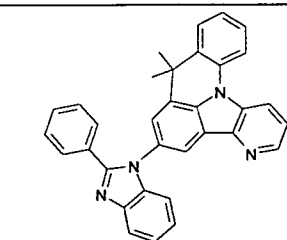
15



20



25



30

35

- 49 -

5

10

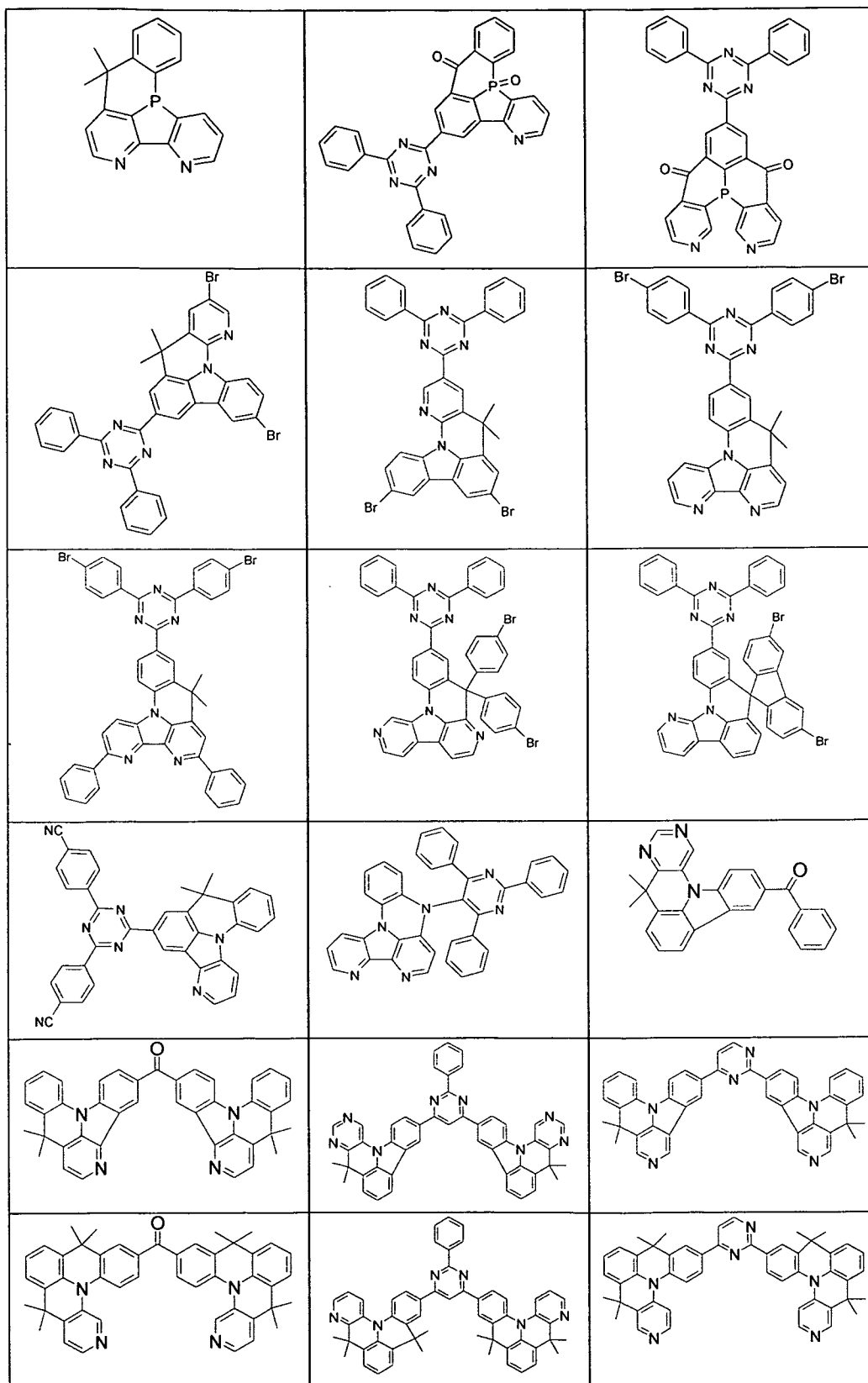
15

20

25

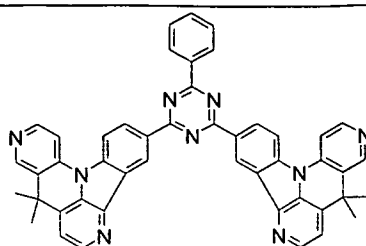
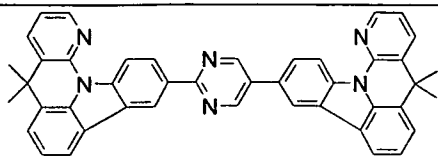
30

35

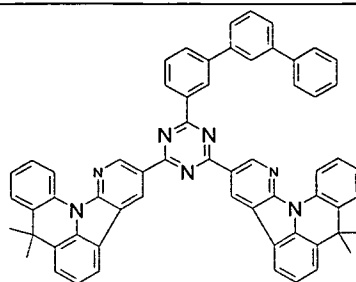
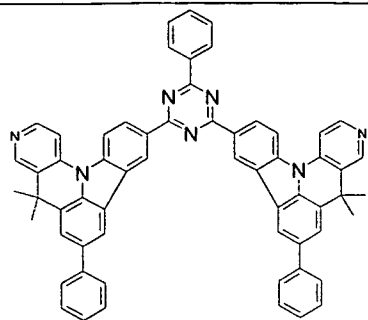


- 50 -

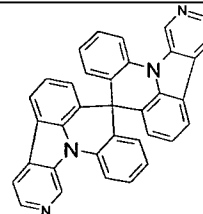
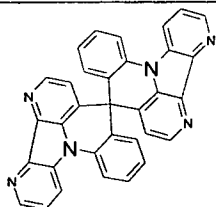
5



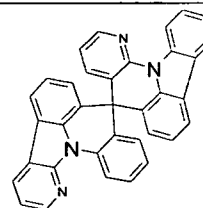
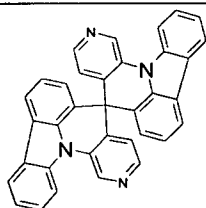
10



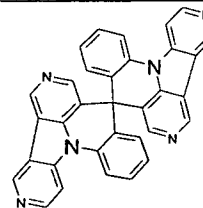
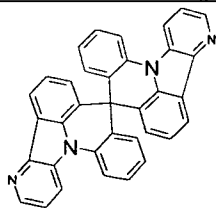
15



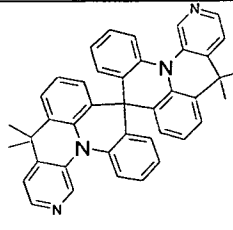
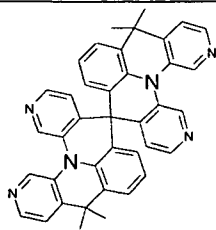
20



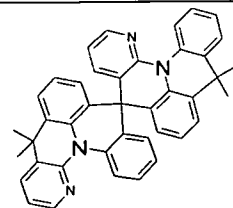
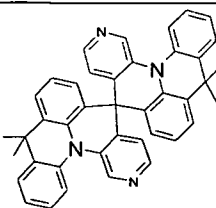
25



30



35



- 51 -

5

10

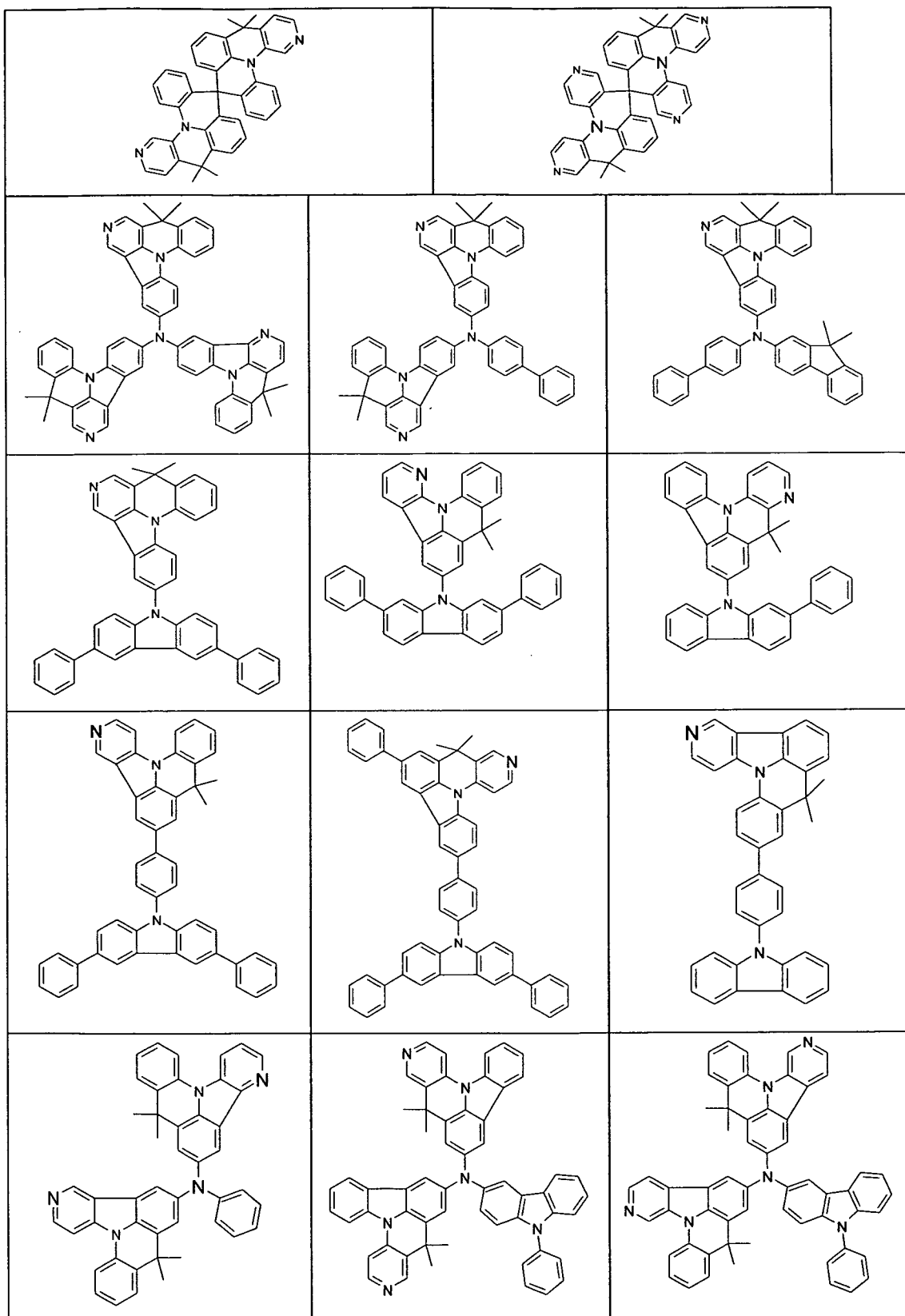
15

20

25

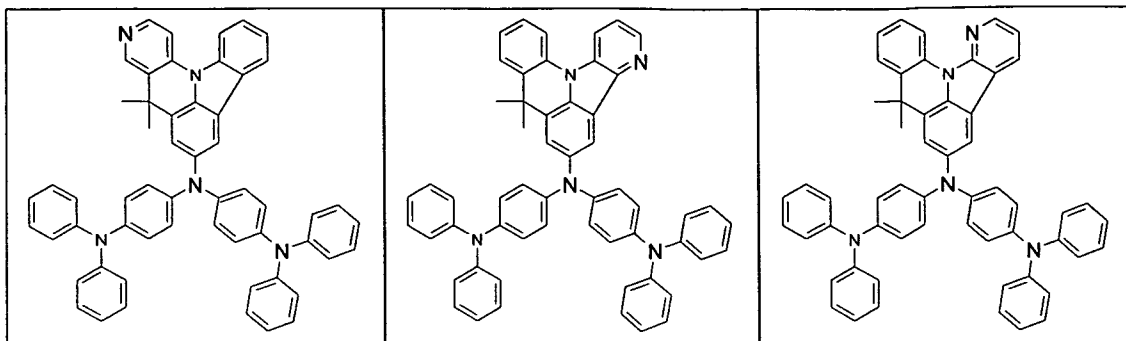
30

35

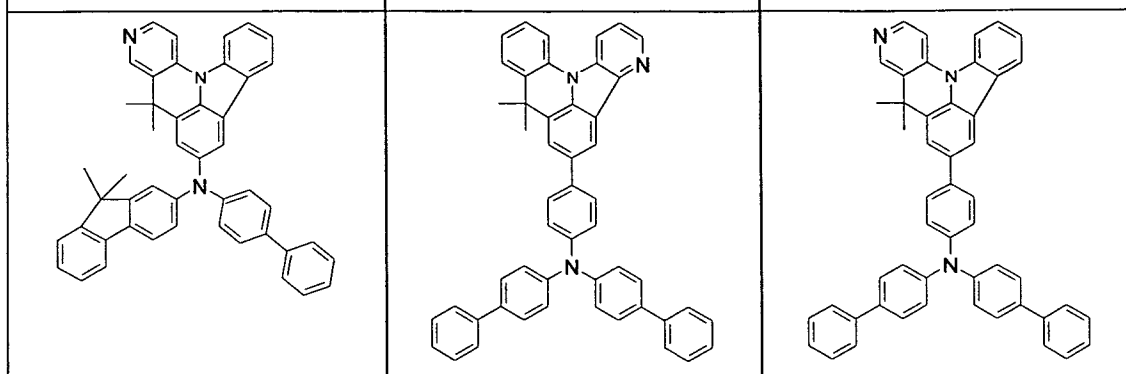


- 52 -

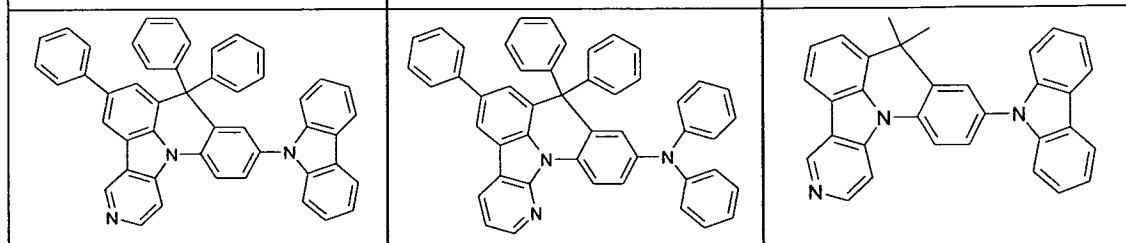
5



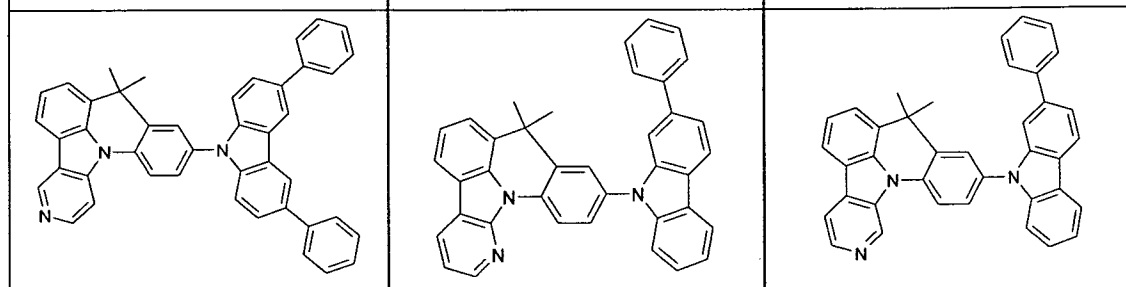
10



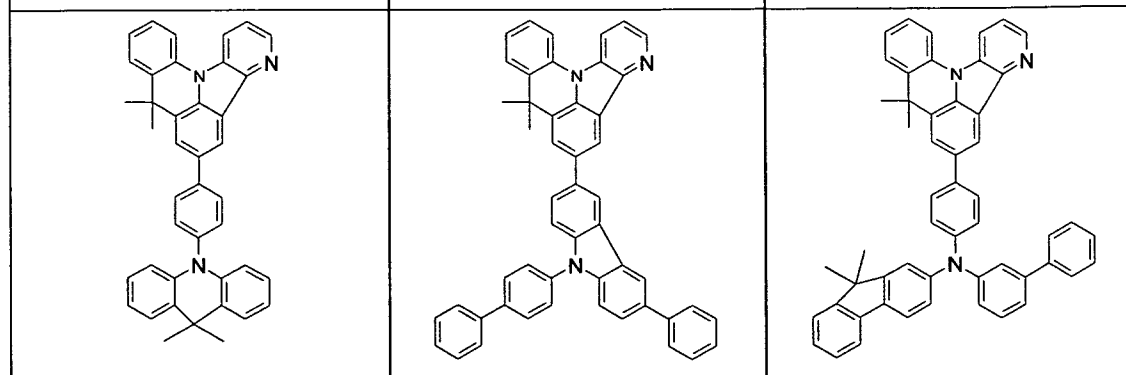
15



20



25



30

35

- 53 -

5

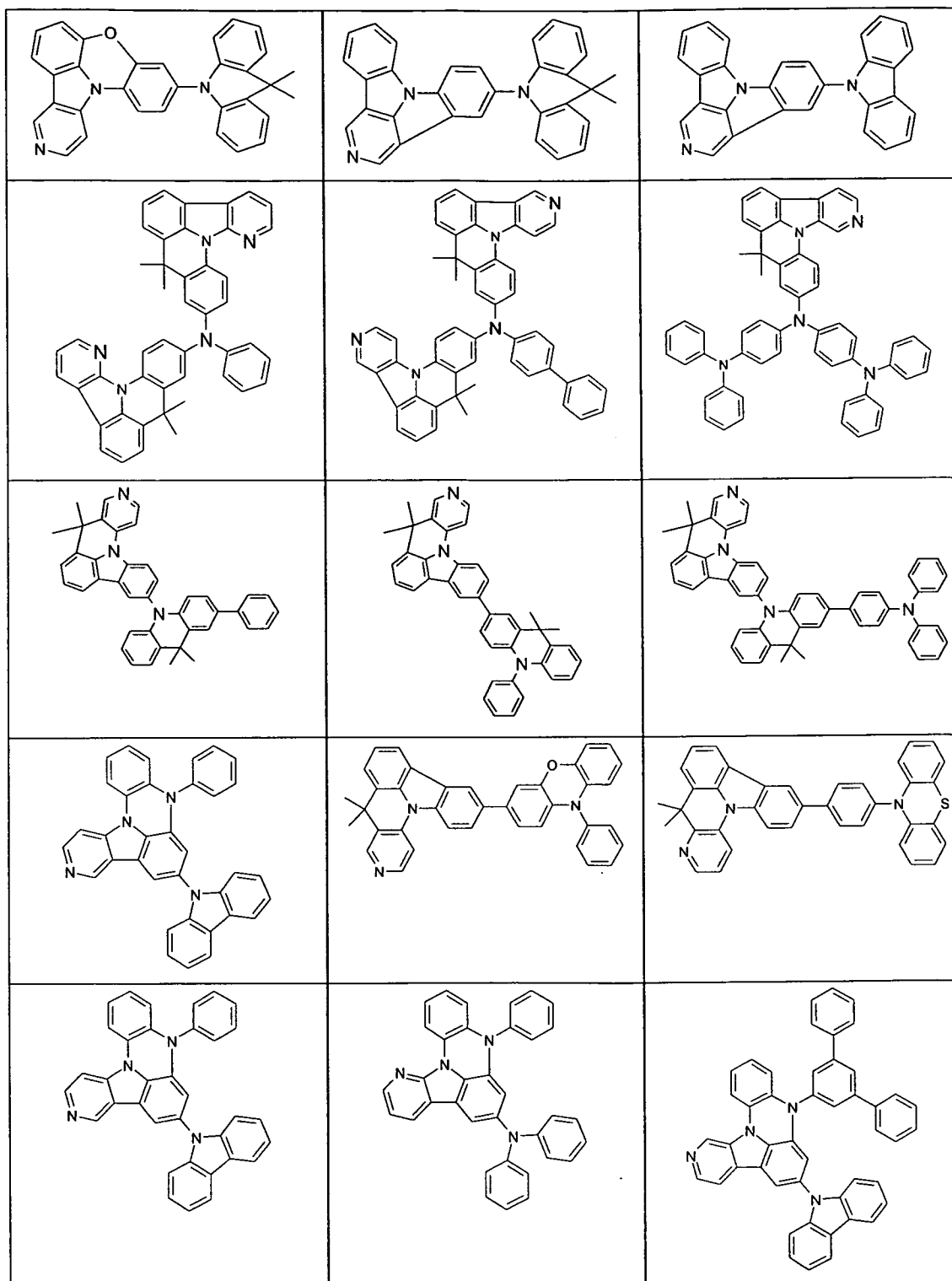
10

15

20

25

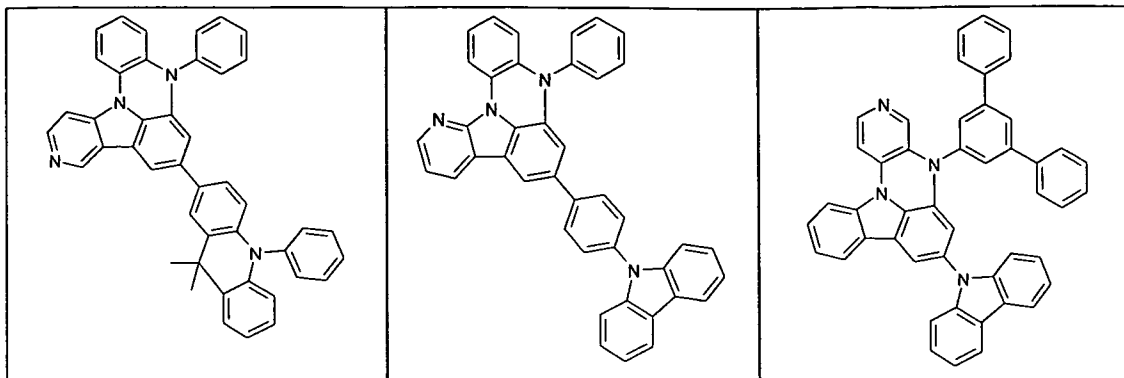
30



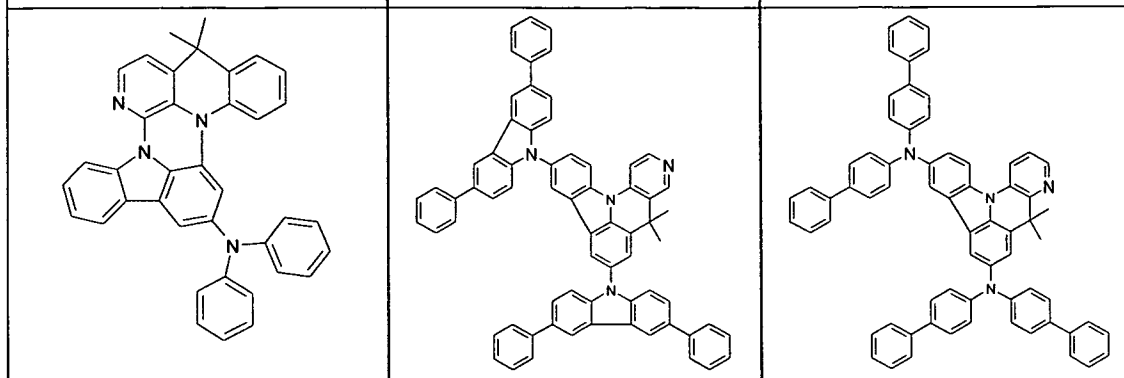
35

- 54 -

5

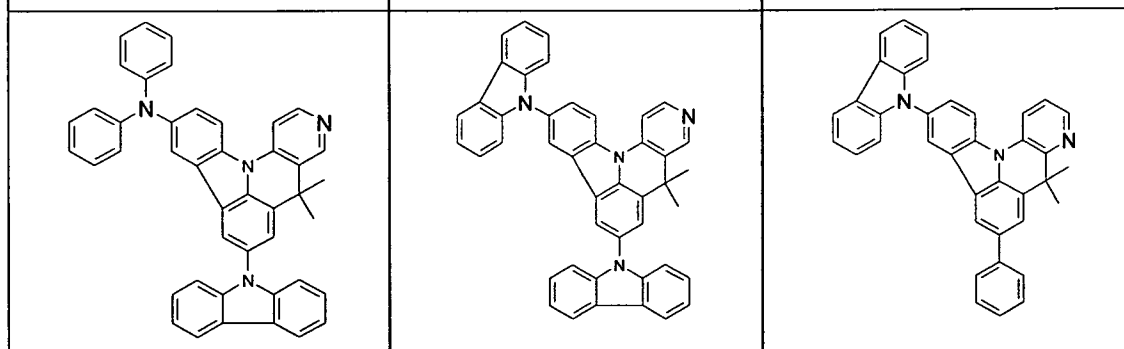


10



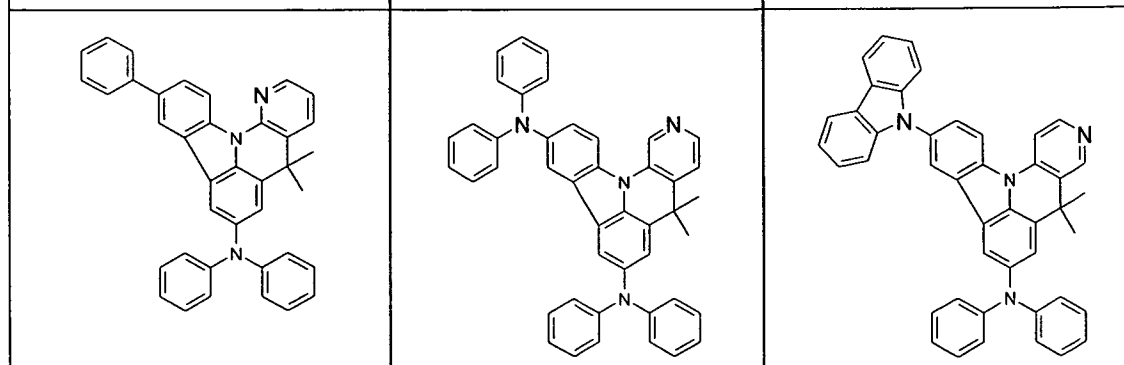
15

20



25

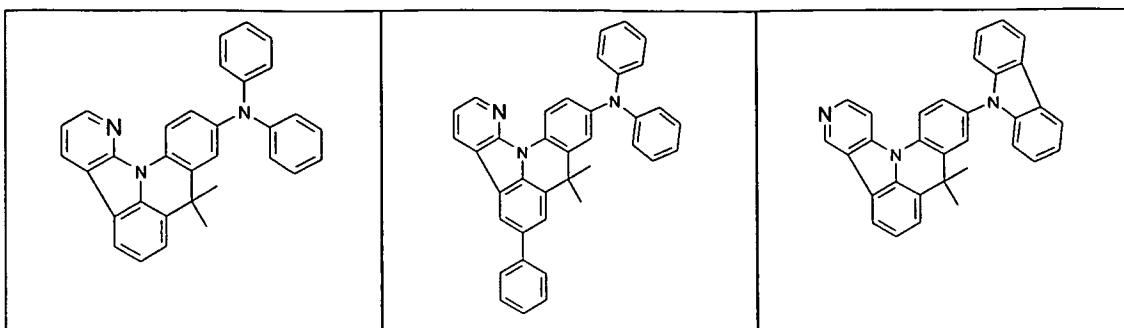
30



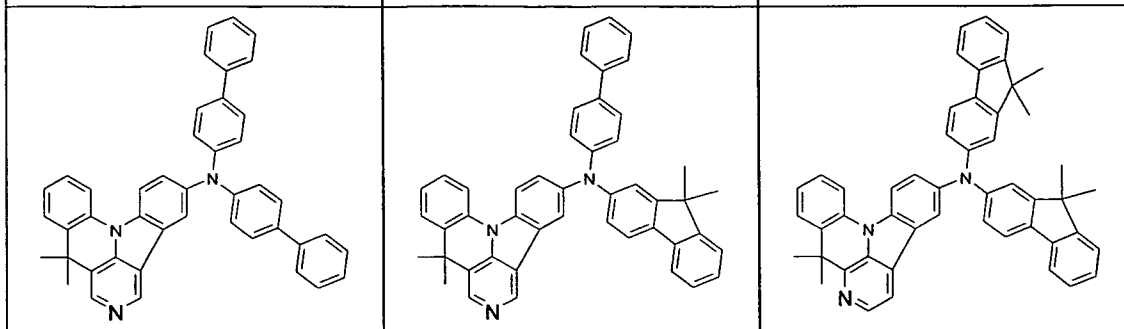
35

- 55 -

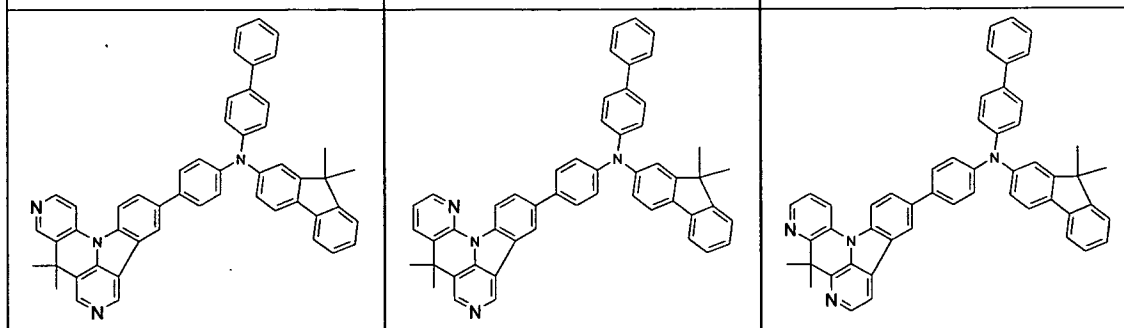
5



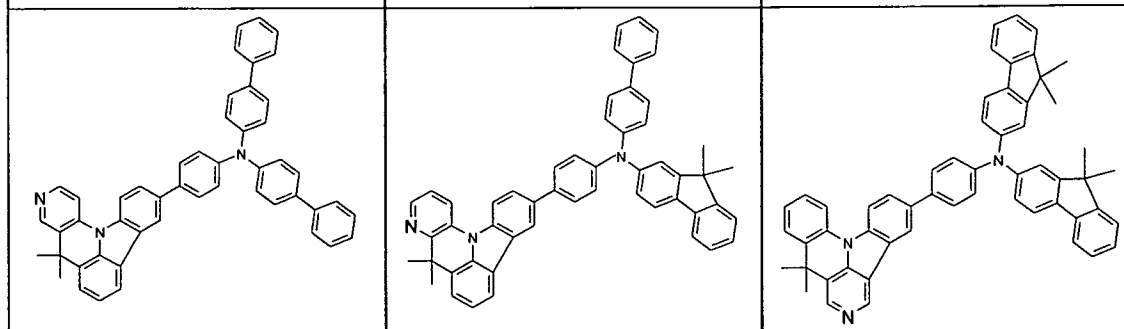
10



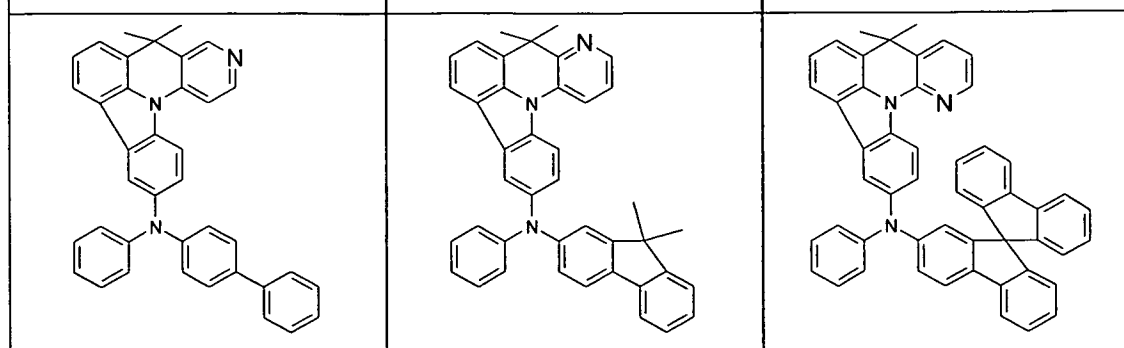
15



20



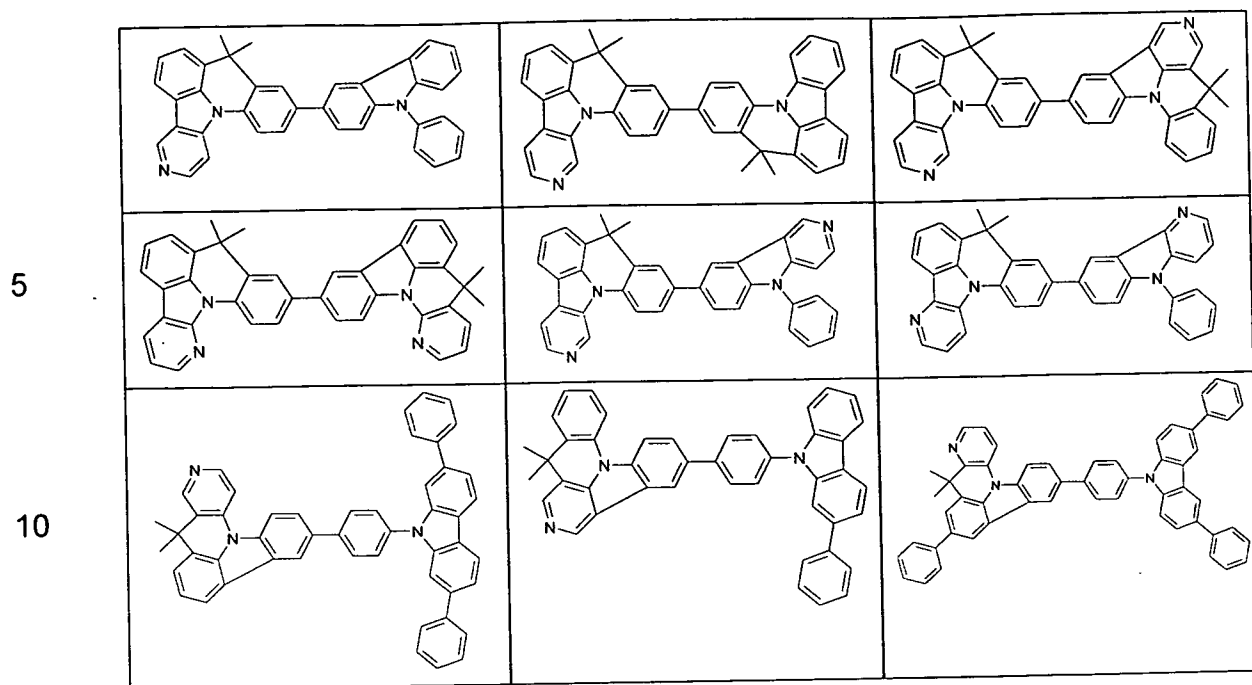
25



30

35

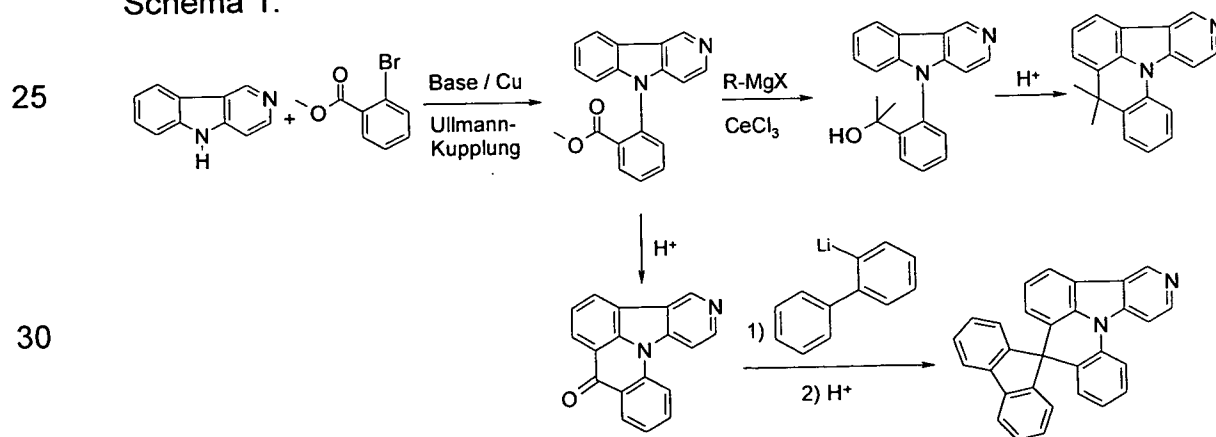
- 56 -



15 Zwei Wege zu erfindungsgemäßen Verbindungen sind in Schema 1 an der Stoffklasse der H-3,12b-Diaza-benzo[a]aceanthryle gezeigt. Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen können durch übliche Reaktionssequenzen wie Bromierung und anschließende C-C- bzw. C-N-

20 Kupplungsreaktionen weiter funktionalisiert werden (Schema 2). Ganz analog können bezüglich des Pyridin-N-Atoms isomere Verbindungen dargestellt werden.

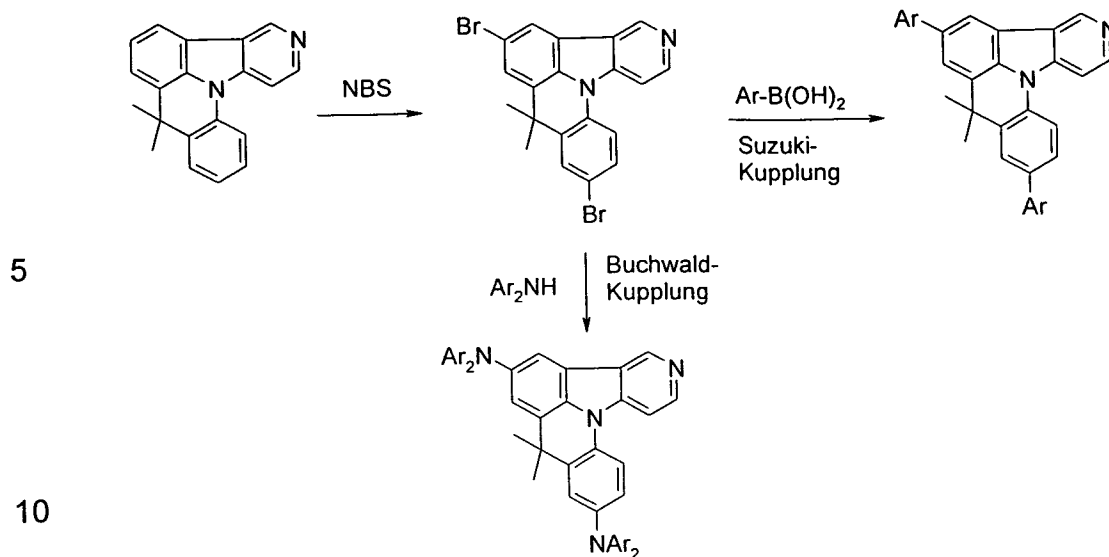
Schema 1:



Schema 2:

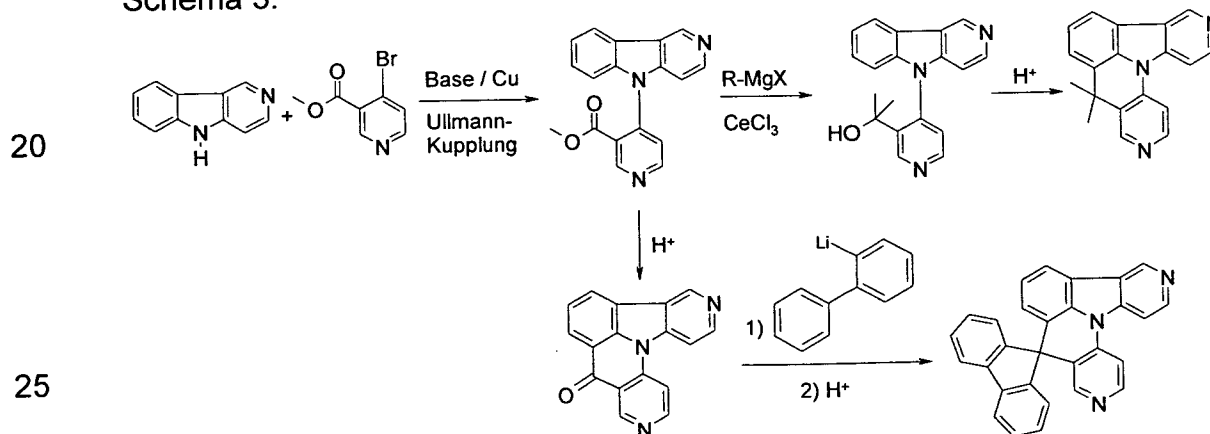
35

- 57 -



Erfindungsgemäße Verbindungen mit zwei Pyridin-N-Atomen können gemäß Schema 3 erhalten werden, wobei auf diesem Weg auch bezüglich der Pyridin-N-Atome isomere Verbindungen dargestellt und wie oben gezeigt weiter funktionalisiert werden können.

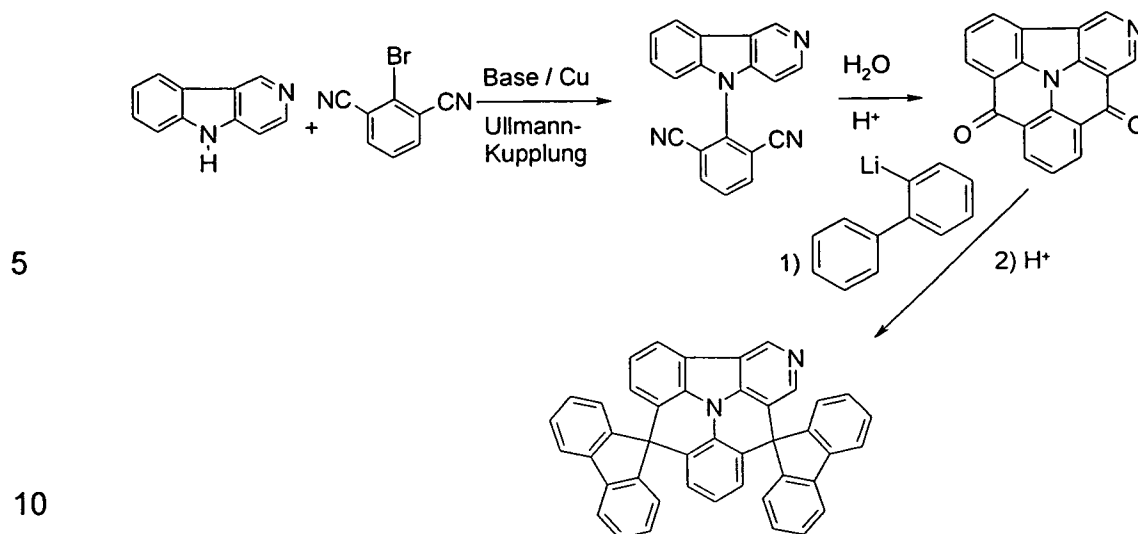
Schema 3:



Erfindungsgemäße Verbindungen mit drei Brücken Y sind nach Schema 4 zugänglich, wobei auf diesem Weg auch bezüglich der Pyridin-N-Atome isomere Verbindungen dargestellt und wie oben gezeigt weiter funktionalisiert werden können.

Schema 4:

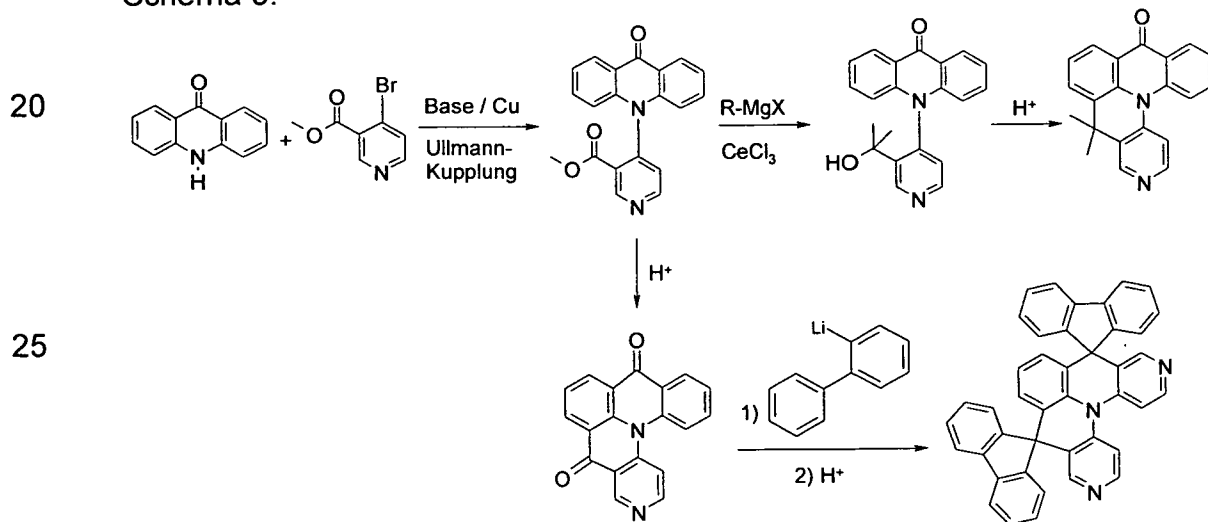
- 58 -



15

Ausgehend von Acridonen lassen sich ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen erhalten, die wie oben beschrieben (Bromierung gefolgt von C-C- bzw. C-N-Kupplung) weiter funktionalisiert werden können (Schema 5). Auf diesem Weg können auch bezüglich des Pyridin-N-Atoms isomere Verbindungen dargestellt werden.

Schema 5:

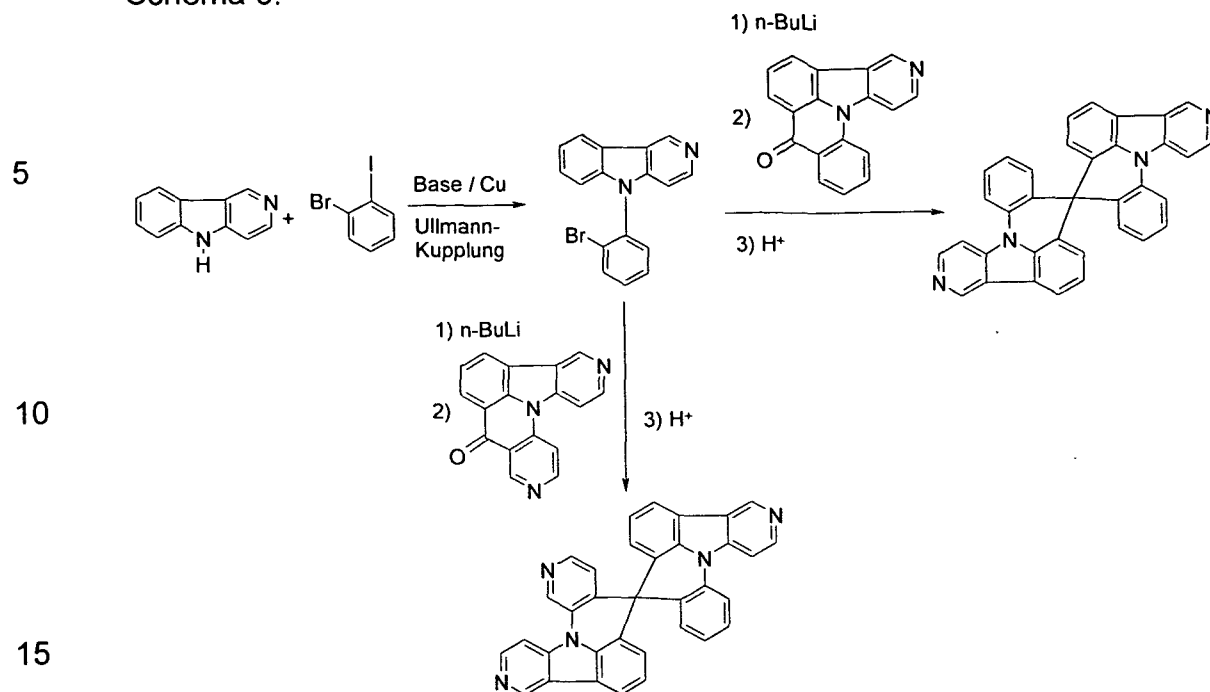


30

Verbindungen enthaltend zwei erfindungsgemäße Teileinheiten, die über ein Spiro-C-Atom verknüpft sind, sind nach der in Schema 6 gezeigten Sequenz zugänglich. Die so erhaltenen Verbindungen können ebenfalls via Bromierung, gefolgt von C-C- bzw. C-N-Kupplung weiter funktionalisiert werden. Auf diesem Weg können auch bezüglich der Pyridin-N-Atome isomere Verbindungen dargestellt werden.

35

Schema 6:



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3) oder (4), umfassend die Reaktionsschritte:

- Synthese des Grundgerüsts, welches nur durch eine Gruppe Y verbrückt ist;
- Einführung der zweiten und gegebenenfalls dritten Gruppe Y, beispielsweise durch eine intramolekulare Ringschlussreaktion;
- optional Einführung des oder der Reste R.

Bei der intramolekularen Ringschlussreaktion handelt es sich insbesondere um eine intramolekulare Friedel-Crafts-Alkylierung. Die Reste R werden bevorzugt durch eine metallkatalysierte Kupplungsreaktion eingeführt.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, oder mit reaktiven, polymerisierbaren Gruppen, wie Olefinen oder Oxetanen, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder

- 60 -

5 Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität bzw. über die polymerisierbare Gruppe. Es ist weiterhin möglich, die Polymere über derartige Gruppen zu vernetzen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Oligomere, Polymere und Dendrimere können als vernetzte oder unvernetzte Schicht eingesetzt werden.

10 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der oben aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen, wobei statt einem oder mehreren Resten R, R¹ und/oder R² ein oder mehrere Bindungen der erfindungsgemäßen Verbindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind. Je nach Verknüpfung der erfindungsgemäßen Verbindung bildet diese daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder ist in der Hauptkette verknüpft. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können 15 konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. Für die Wiederholeinheiten der erfindungsgemäßen Verbindungen in Oligomeren, Dendrimern und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen, wie oben 20 beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Bevorzugt sind Homopolymere oder Copolymere, wobei 25 die Einheiten gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) zu 0.01 bis 99.9 mol%, bevorzugt 5 bis 90 mol%, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol% vorhanden sind. Geeignete und bevorzugte Comonomere, welche das Polymergrundgerüst bilden, sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 30 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen 35 (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß

- 61 -

5 WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere können noch weitere Einheiten enthalten, beispielsweise Lochtransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen, und/oder Elektronentransport-

einheiten. Außerdem können die Polymere entweder einpolymerisiert oder als Blend eingemischt phosphoreszierende Emitter enthalten. Gerade die Kombination von Einheiten gemäß den Formeln (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) mit phosphoreszierenden Emittern führt zu besonders guten Ergebnissen.

10 Weiterhin können die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) auch weiter funktionalisiert werden und so zu erweiterten Strukturen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Umsetzung mit Aryl-

boronsäuren gemäß Suzuki oder mit primären oder sekundären Aminen gemäß Hartwig-Buchwald zu nennen. So können die Verbindungen

15 gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) auch direkt an phosphores-

zierende Metallkomplexe oder auch an andere Metallkomplexe gebunden werden.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung oder ein entsprechendes Oligomer, Polymer oder Dendrimer und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein

fluoreszierender oder phosphoreszierender Dotand sein, wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial verwendet wird.

25 Geeignete fluoreszierende und phosphoreszierende Dotanden sind unten im Zusammenhang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt und sind auch für die erfindungsgemäßen Mischungen bevor-

zugt. Die weitere Verbindung kann auch ein Dotierstoff sein, wenn die erfindungsgemäße Verbindung eine Lochtransport- oder Elektronen-

30 transportverbindung ist. Geeignete Dotierstoffe sind unten im Zusammen-

hang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt.

Für die Verarbeitung aus Lösung bzw. aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Lösungen bzw.

35 Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Es

- 62 -

kann bevorzugt sein, Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan oder Mischungen dieser Lösemittel.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, eine Suspension oder eine Mini-emulsion, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung und ein oder mehrere Lösemittel, insbesondere organische Lösemittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der WO 02/072714, der WO 03/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, Oligomere, Polymere und Dendrimere eignen sich für 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 enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

15

20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der oben ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen, Oligomere, Polymere bzw. Dendrimere 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, Oligomere, Polymere oder Dendrimere. Dabei gelten die oben ausgeführten Bevorzugungen ebenso für die elektronischen Vorrichtungen.

30

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

35

- 63 -

Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“ (D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* **2008**, 1-4), bevorzugt aber organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), besonders bevorzugt 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 emittierenden Schichten Zwischenschichten (Inter-layer) 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 05/011013). Es kann sich dabei um fluoreszierende oder um phosphoreszierende Emissionsschichten handeln oder um Hybrid-Systeme, bei denen fluoreszierende und phosphoreszierende Emissionsschichten miteinander kombiniert werden.

- 64 -

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) bis (31) bzw. Formel (11a) bis (31e) als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht, je nach genauer Substitution. 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) bis (31) bzw. Formel (11a) bis (31e) 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) bis (31) bzw. Formel (11a) bis (31e) als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Übergangsmetallkomplexe und alle lumineszierenden Lanthanidkomplexe, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe, als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

35

- 65 -

Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) 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) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emmitter 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 Emmitter und Matrixmaterial.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. Formel (11a) bis (31e) als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emmitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) bzw. Formel (11a) bis (31e) eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 102009023155.2 oder DE 102009031021.5, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 10/015306, WO 07/063754 oder WO 08/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 09/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 10/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 10/054730, oder überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779 oder der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102009048791.3. Ebenso kann ein weiterer phosphores-

- 66 -

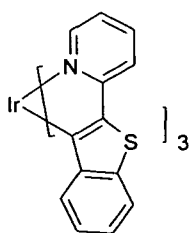
zierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein.

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 Phosphoreszenz-emitter 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.

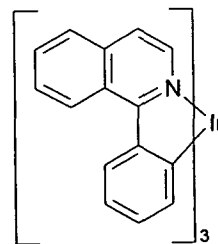
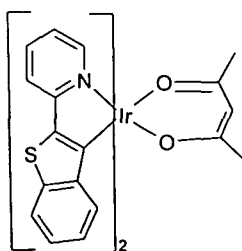
Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 09/146770, WO 10/015307, WO 10/031485, WO 10/054731, WO 10/054728 und WO 10/086089 entnommen werden. Weiterhin eignen sich die Komplexe gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 102009011223.5 und DE 102009013041.1. 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.

Beispiele für geeignete phosphoreszierende Verbindungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

30

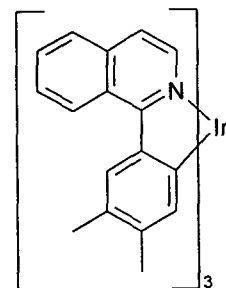
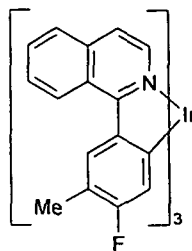
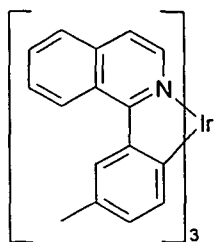


35

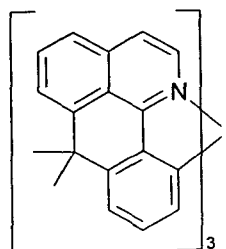
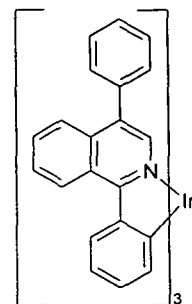
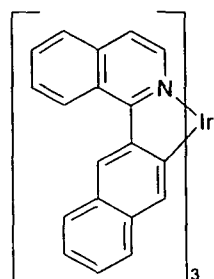


- 67 -

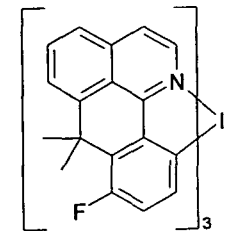
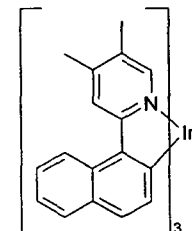
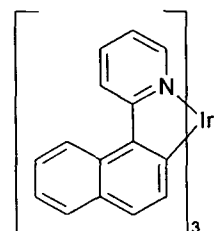
5



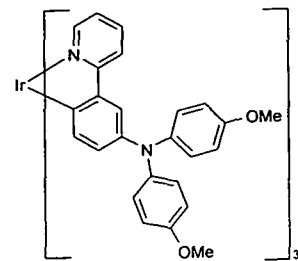
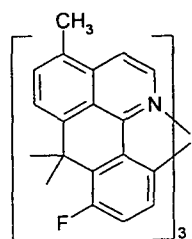
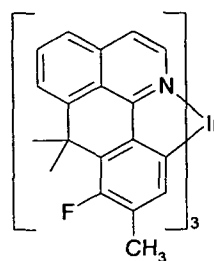
10



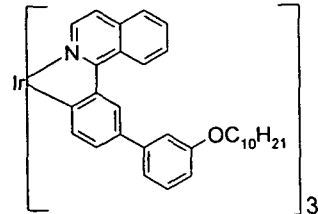
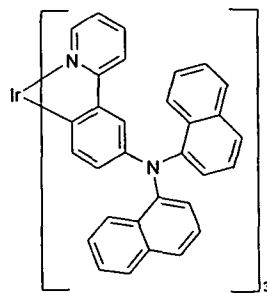
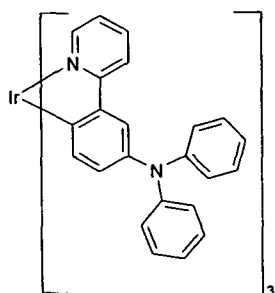
15



20



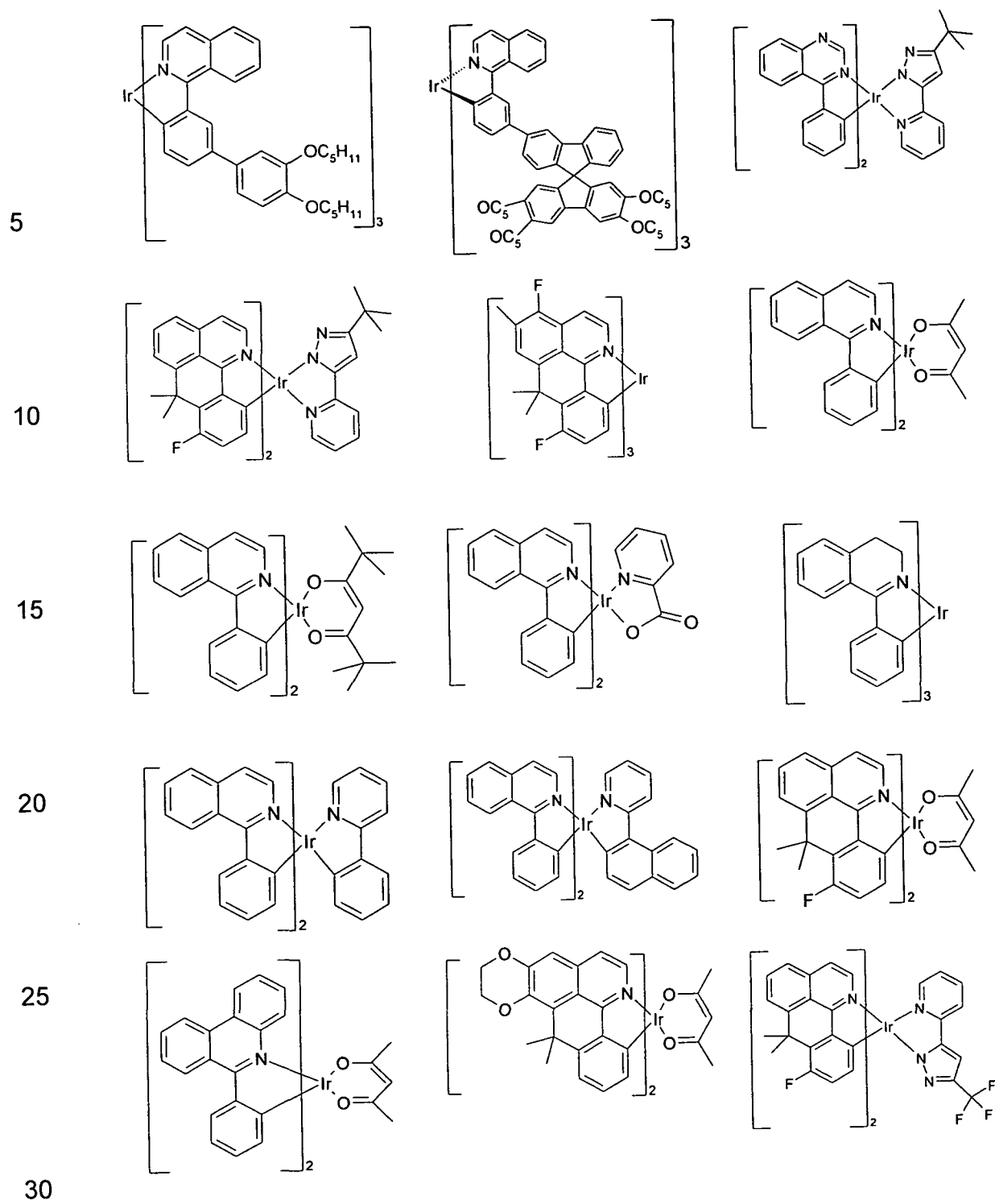
25



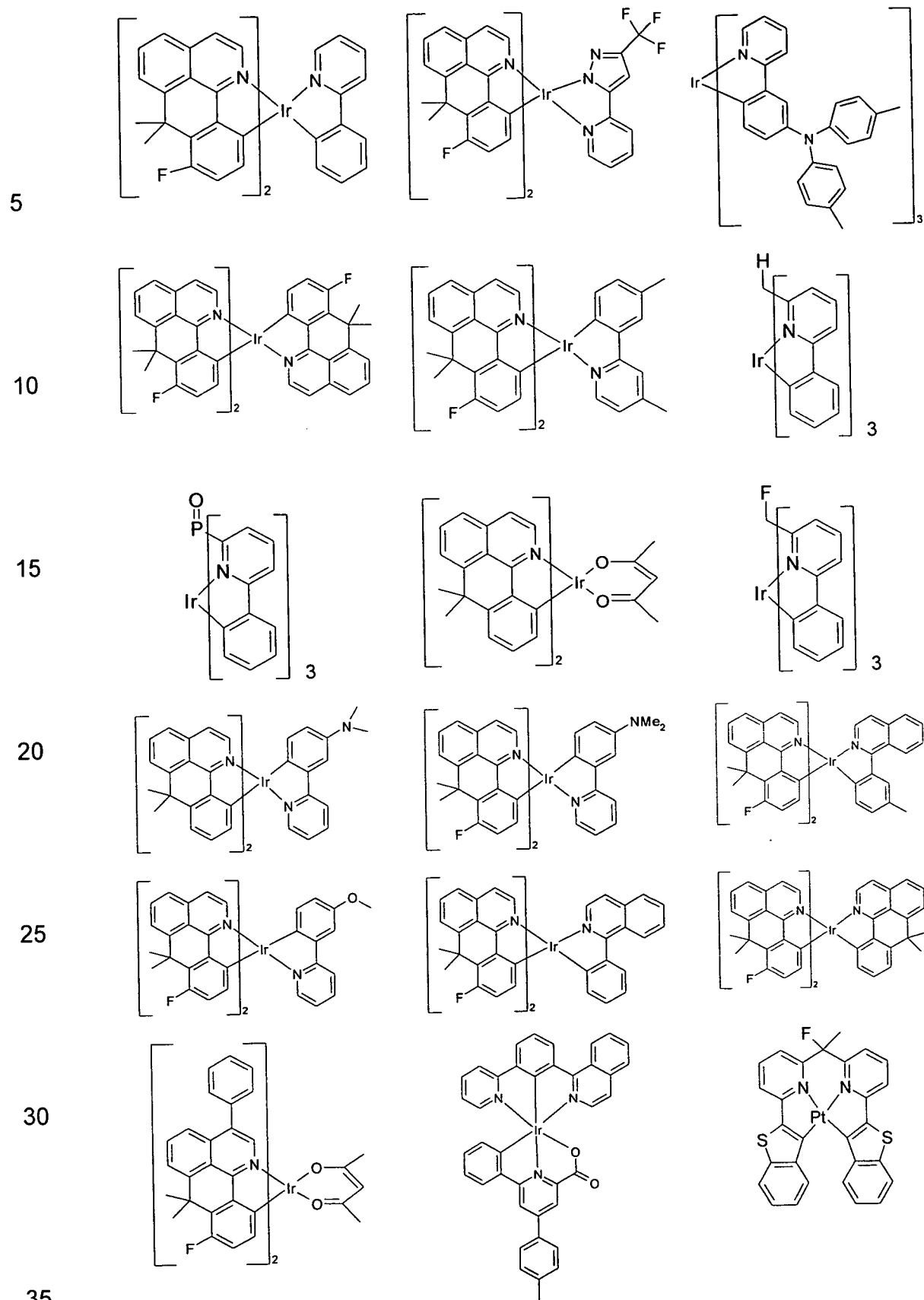
30

35

- 68 -

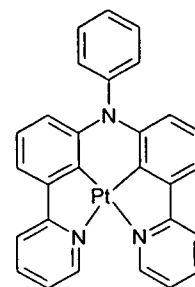
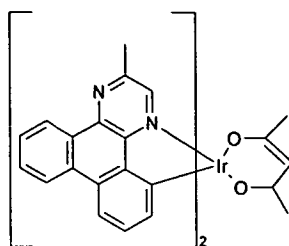
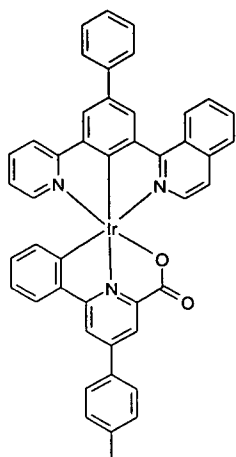


- 69 -

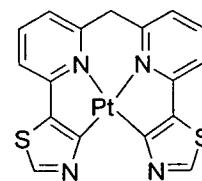
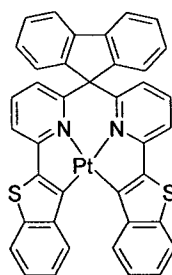
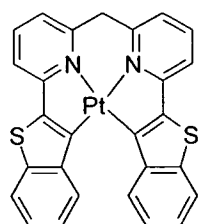


- 70 -

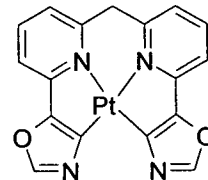
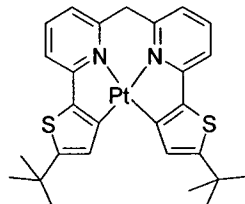
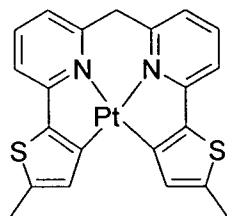
5



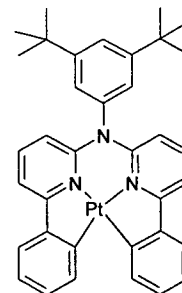
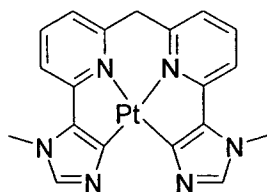
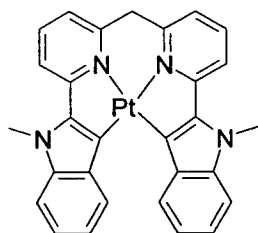
10



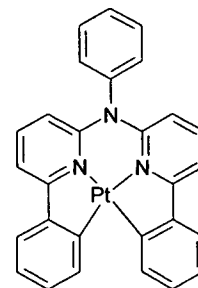
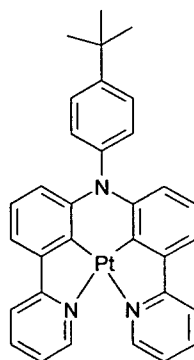
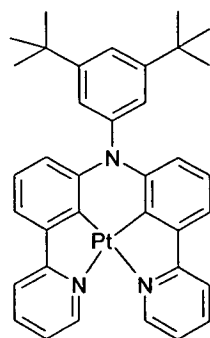
15



20



25

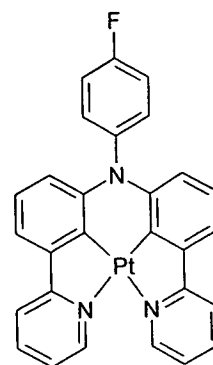
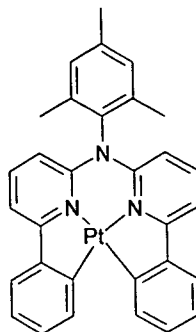
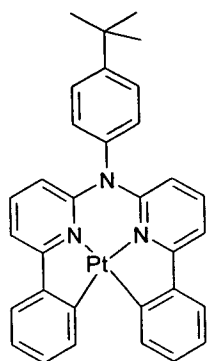


30

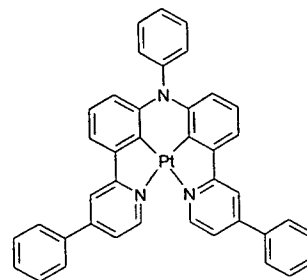
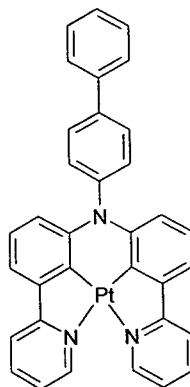
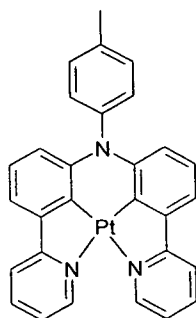
35

- 71 -

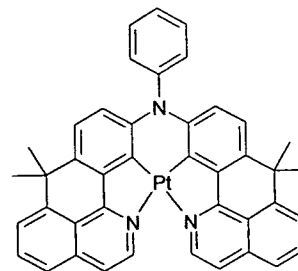
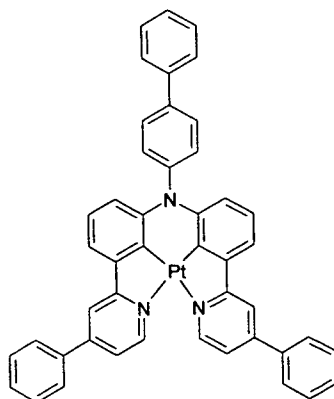
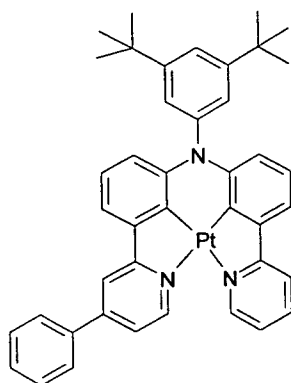
5



10



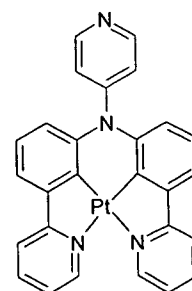
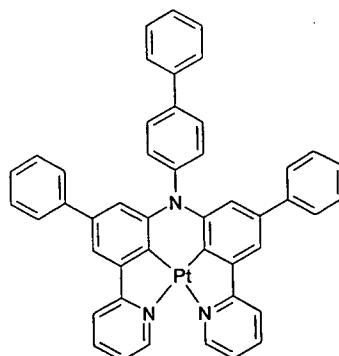
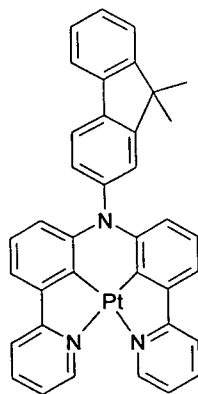
15



20

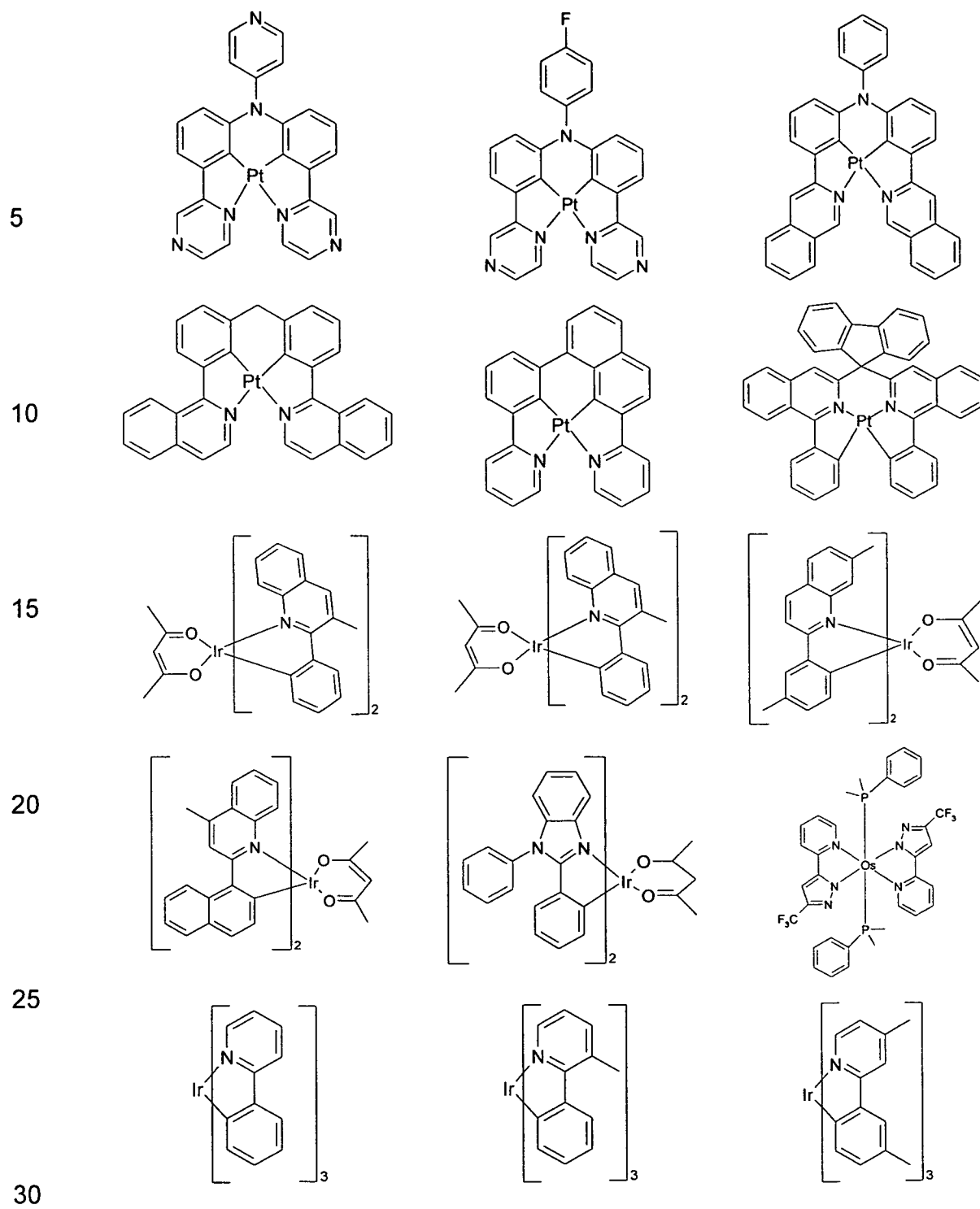
25

30

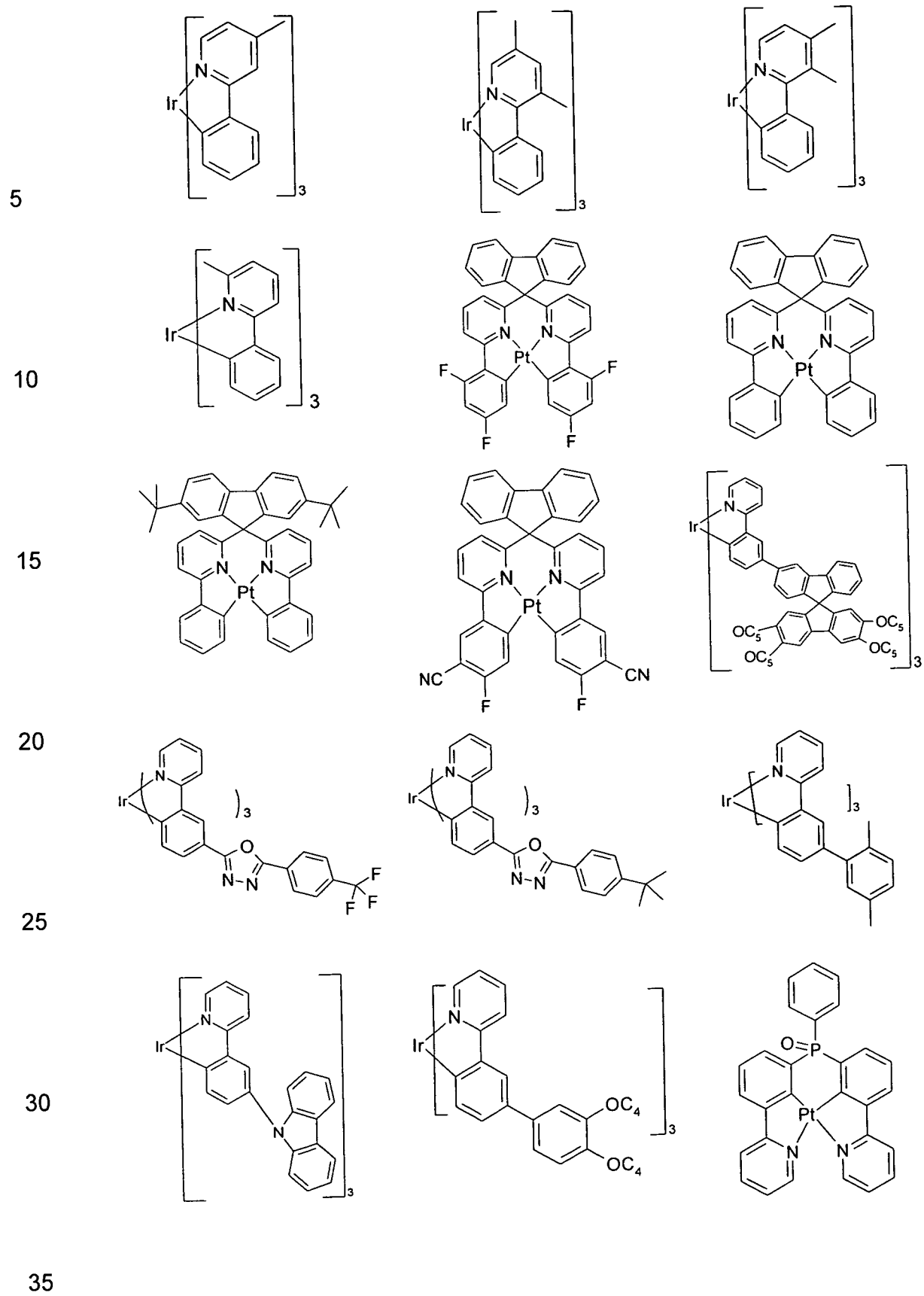


35

- 72 -

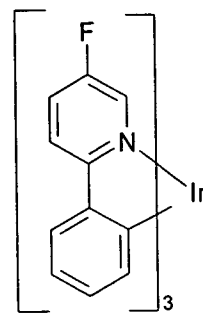
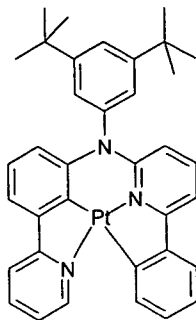
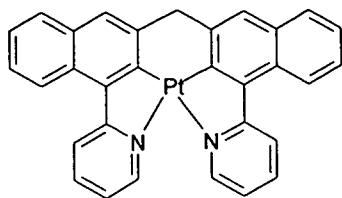


- 73 -

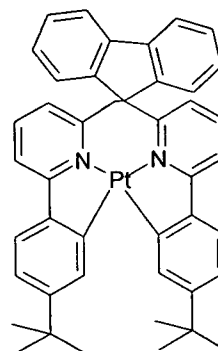
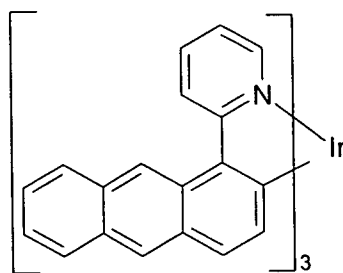
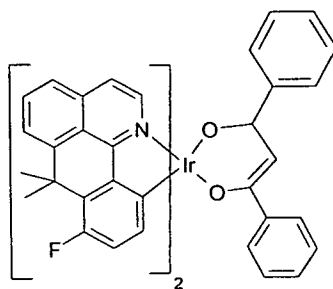


- 74 -

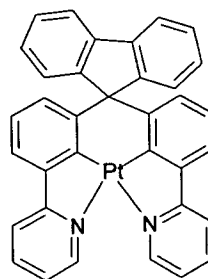
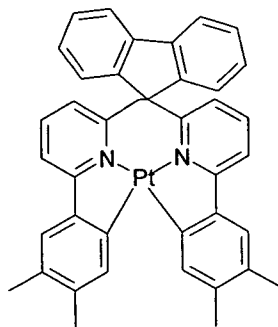
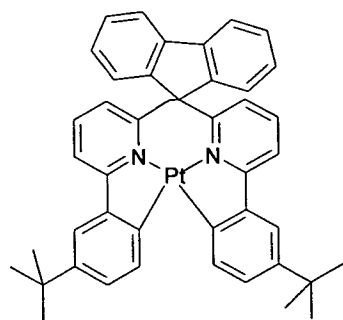
5



10

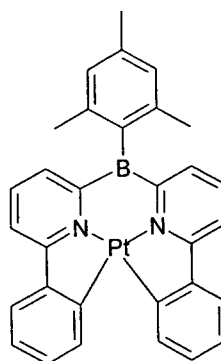
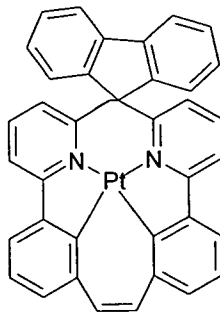
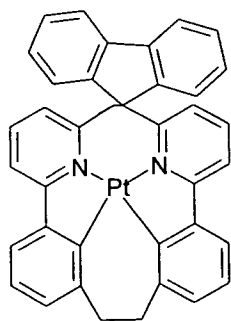


15



20

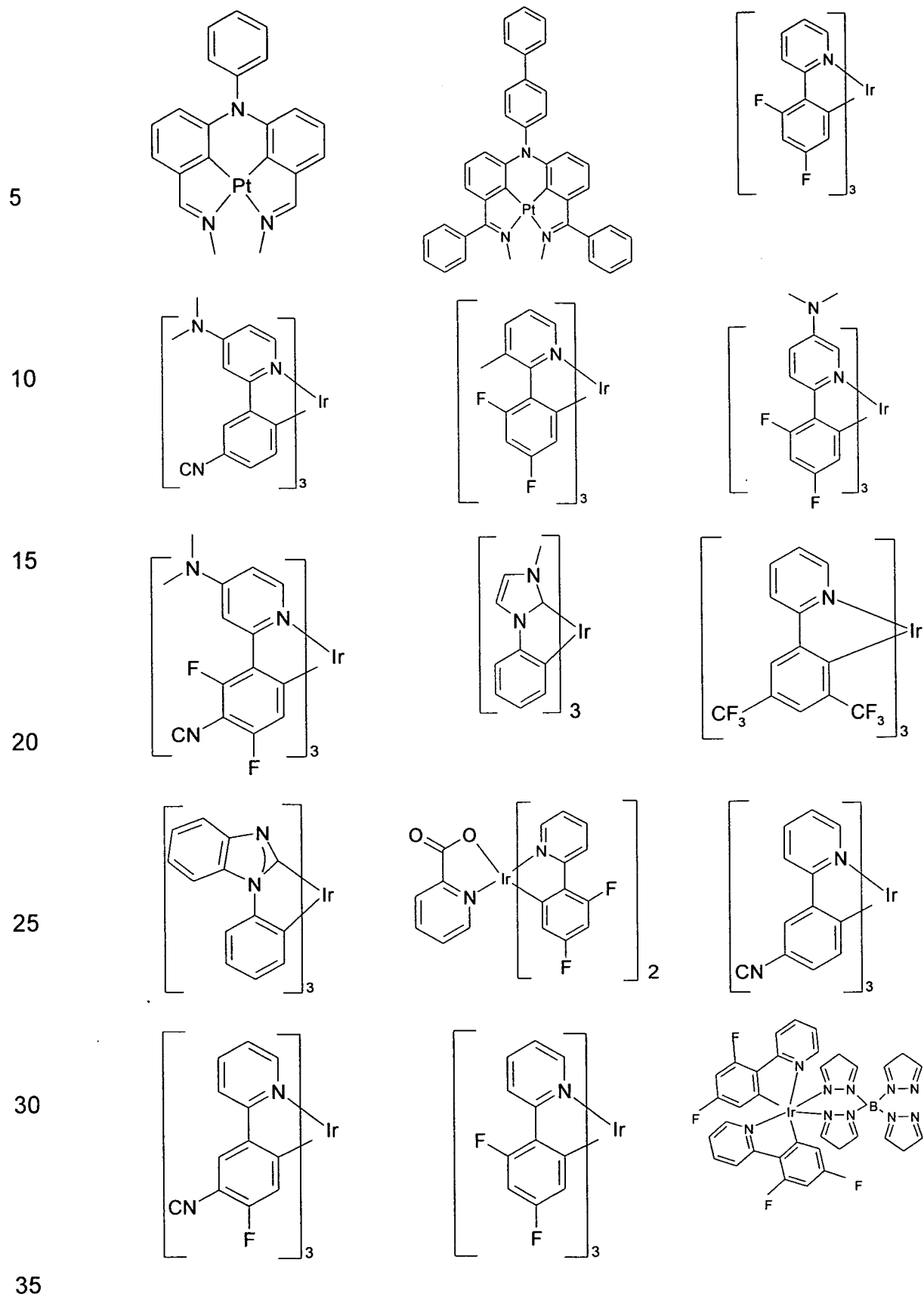
25



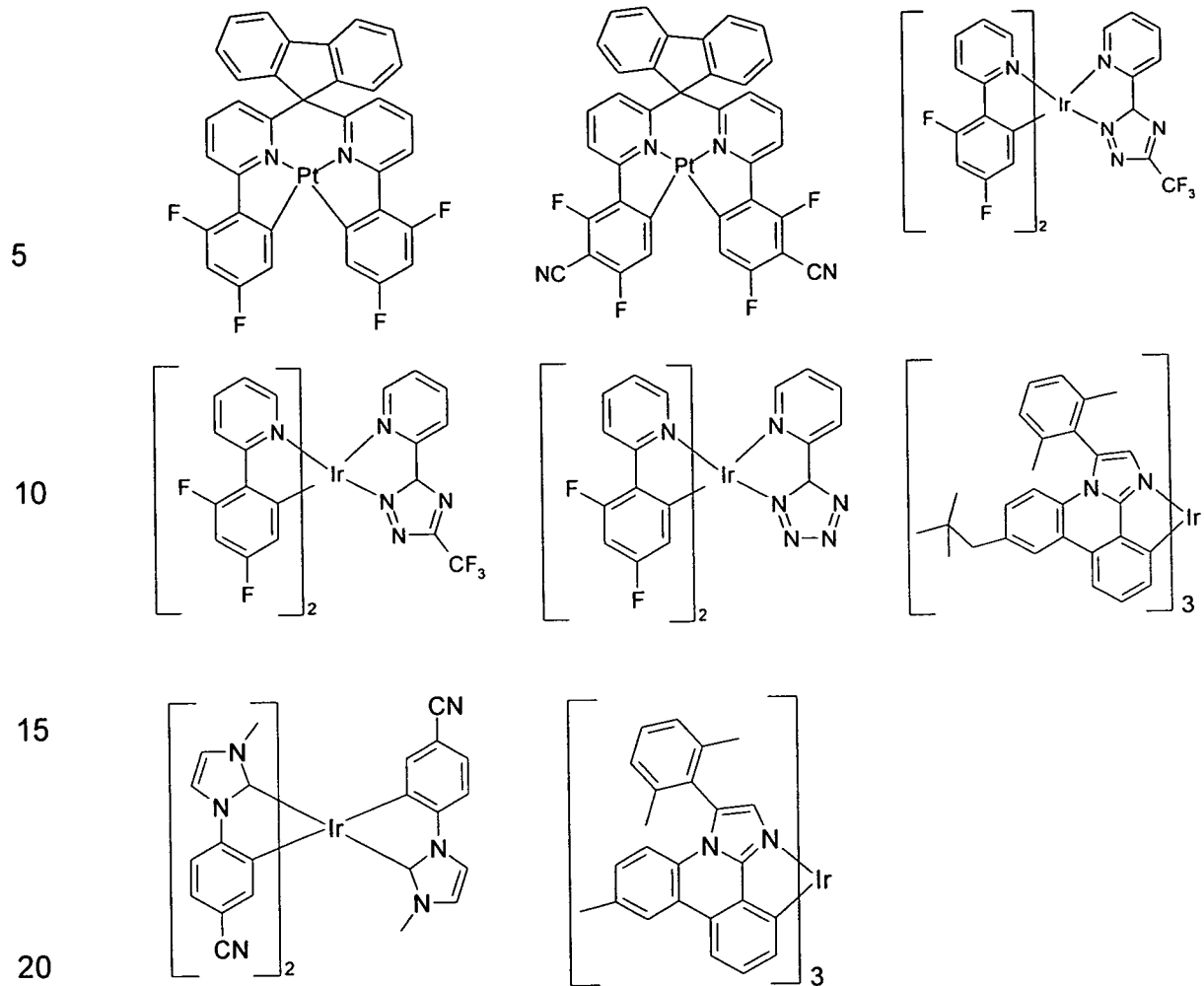
30

35

- 75 -



- 76 -



In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungs-
 gemäßige organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Loch-
 injektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockier-
 schicht 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 Elektroneninjektionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in
 WO 05/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metall-
 komplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden
 Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Loch-
 transport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in
 WO 09/030981 beschrieben.

- 77 -

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransport- oder Elektroneninjektionsschicht eingesetzt. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R¹, insbesondere R, ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (32) bis (53). Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein. Wenn die Verbindung als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, kann es bevorzugt sein, wenn sie dotiert ist, beispielsweise mit Alkalimetallkomplexen, wie z. B. Liq (Lithiumhydroxychinolinat).

10

15 In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) in einer Lochblockierschicht eingesetzt. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R¹, insbesondere R, ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (32) bis (53). Unter einer Lochblockierschicht wird eine Schicht verstanden, die auf Kathodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt.

15

20 Es ist weiterhin möglich, die Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) sowohl in einer Lochblockierschicht bzw. Elektronentransportschicht als auch als Matrix in einer emittierenden Schicht zu verwenden. Dabei können die Materialien gleich oder verschieden sein. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R¹, insbesondere R, ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (32) bis (53).

20

25

30 In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) in einer Lochtransportschicht bzw. in einer Lochinjektionsschicht bzw. in einer Elektronenblockierschicht bzw. Exzitonenblockierschicht eingesetzt. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R¹, insbesondere R, ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (54) bis (67).

30

35 Es ist weiterhin möglich, die Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) sowohl in einer Lochtransportschicht bzw. in einer Lochinjektionsschicht bzw. in einer Elektronenblockierschicht bzw. Exzitonen-

35

- 78 -

blockierschicht als auch als Matrix in einer emittierenden Schicht zu verwenden. Dabei können die Materialien gleich oder verschieden sein.

5 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) bis (31) bzw. Formel (11a) bis (31e) einsetzen.

10

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 15 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.

20

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 beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, 25 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).

25

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, 30 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 35 nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten

35

- 79 -

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

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

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

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

- 20 1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) bzw. Formel (11a) bis (31e), eingesetzt als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter führen zu sehr hohen Effizienzen sowie zu langen Lebensdauern. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.
- 25 2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) eignen sich nicht nur als Matrix für rot und grün phosphoreszierende Verbindungen, sondern insbesondere auch für blau phosphoreszierende Verbindungen.
- 30 3. Im Gegensatz zu vielen Verbindungen gemäß dem Stand der Technik, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung bei Sublimation unterliegen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe thermische Stabilität auf.

35

- 80 -

4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatzspannungen.

5 Auch bei Verwendung als Elektronentransportmaterial bzw. als Lochtransportmaterial führen die erfindungsgemäßen Verbindungen zu sehr guten Eigenschaften in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die Betriebsspannung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

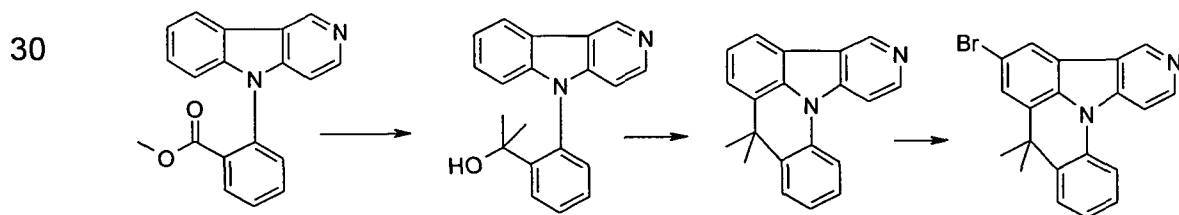
10 Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

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

20 **Beispiele:**

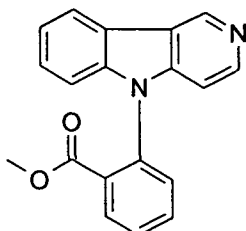
Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR bezogen bzw. nach Literaturvorschriften erhalten werden. Die Nummern bei den Verbindungen geben jeweils die CAS-Nummern an.

Beispiel 1: 6-Bromo-8,8-dimethyl-8H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen



1a) 2-Pyrido[4,3-b]indol-5-yl-benzoesäuremethylester

- 81 -



5

10

15

Ein Gemisch aus 16.8 g (100 mmol) 5H-Pyrido[4,3-b]indol [244-69-9], 28.8 g (110 mmol) 2-Iodbenzoesäuremethylester [610-97-9], 34.6 g (250 mmol) Kaliumcarbonat, 6.4 g (100 mmol) Kupfer-Pulver und 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 300 ml DMF wird 24 h bei 130 °C gerührt. Nach Erkalten filtriert man über ein kurzes Celite-Bett ab, wäscht mit DMF nach und entfernt dieses im Vakuum. Der Rückstand wird in 500 ml Dichlormethan gelöst, die Lösung wird dreimal mit je 200 ml 0.5 N Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum wird der Rückstand einmal aus Essigsäureethylester umkristallisiert und im Vakuum (p = 0.1 mbar, T = 60 °C) getrocknet. Ausbeute: 19.3 g (64 mmol), 64 %; Reinheit: 97 %ig (¹H-NMR).

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

20

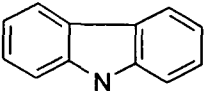
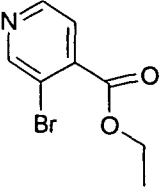
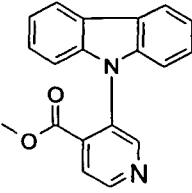
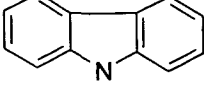
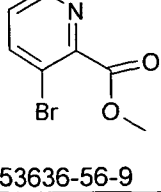
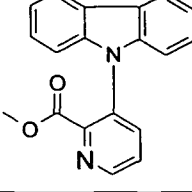
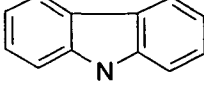
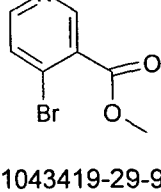
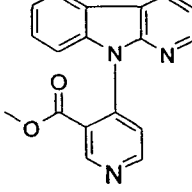
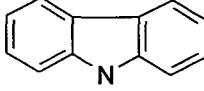
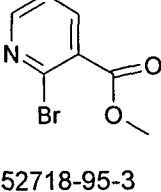
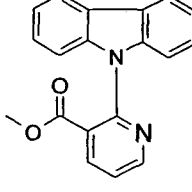
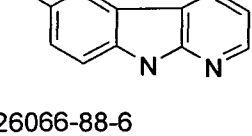
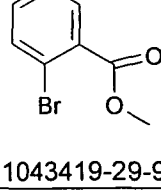
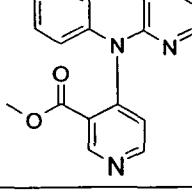
25

30

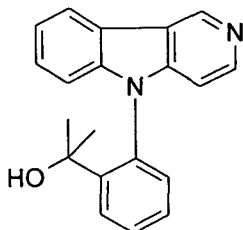
Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
1a1	 1015460-56-6			60 %
1a2	 59444-69-8			58 %
1a3	 26066-88-6			52 %

35

- 82 -

5	1a4		 13959-01-8		78 %
10	1a5		 53636-56-9		39 %
10	1a6		 1043419-29-9		66 %
15	1a7		 52718-95-3		53 %
20	1a8	 26066-88-6	 1043419-29-9		69 %

25 **1b) 2-(2-Pyrido[4,3-b]indol-5-yl-phenyl)-propan-2-ol**

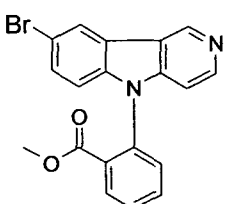
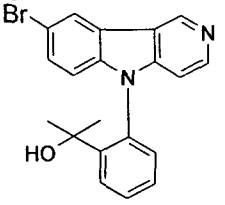
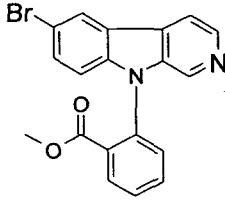
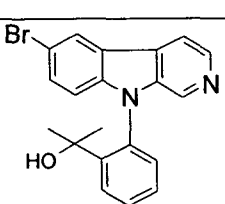
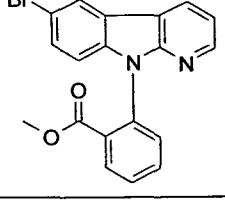
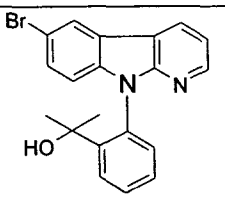


14.8 g (60 mmol) wasserfreies Cer(III)chlorid werden unter Eiskühlung mit 500 ml THF versetzt. Diese Mischung wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 15.1 g (50 mmol) 2-Pyrido[4,3-b]indol-5-yl-benzoesäuremethylester in 100 ml THF versetzt. Man kühlt die Reaktionsmischung auf -5 °C und gibt tropfenweise 150 ml

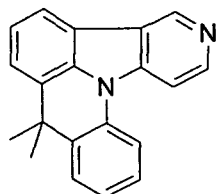
- 83 -

(150 mmol) Methylmagnesiumbromid, 1 N Lösung in THF, zu, rührt 30 min. nach und lässt dann unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend kühlt man die Reaktionsmischung erneut auf -5 °C und quencht das überschüssige Grignard-Reagenz durch tropfenweise Zugabe von 100 ml Methanol. Man entfernt das THF-Methanol-Gemisch im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml Dichlormethan auf, gibt 200 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu, rührt 30 min. nach, trennt die organische Phase ab und wäscht einmal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung. Nach Entfernen des Dichlormethans wird der Rückstand im Vakuum ($p = 0.1 \text{ mbar}$, $T = 30 \text{ °C}$) getrocknet. Ausbeute: 10.9 g (36 mmol), 72 %; Reinheit: 97 %ig ($^1\text{H-NMR}$).

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
1b1			73 %
1b2			70%
1b3			65%

1c) 8,8-Dimethyl-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen



- 84 -

Ein Gemisch aus 15 ml Methansulfonsäure und 15 g Polyphosphorsäure wird durch Rühren (24 h bei Raumtemperatur) homogenisiert. Dieses Gemisch wird während 30 min. zu einer auf -20 °C gekühlten, gut gerührten Lösung von 9.1 g (30 mmol) 2-(2-Pyrido[4,3-b]indol-5-yl-phenyl)-propan-2-ol in 300 ml Dichlormethan getropft. Anschließend rührt man 1 h bei -20 C° nach, entfernt das Kältebad, lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, rührt 1 h bei Raumtemperatur nach und gießt die Reaktionsmischung dann auf 500 g Eis. Mann stellt durch Zugabe von 2 N Natronlauge auf pH = 9 ein, trennt die organische Phase ab und trocknet diese über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus Toluol:Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 6.8 g (24 mmol), 80 %; Reinheit: 99 %ig (¹H-NMR).

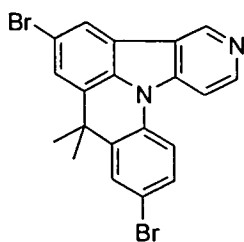
Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
1c1			59%
1c2			72%
1c3			78%

Beispiel 2: 8,8-Dimethyl-6,10-bis-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-8H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen

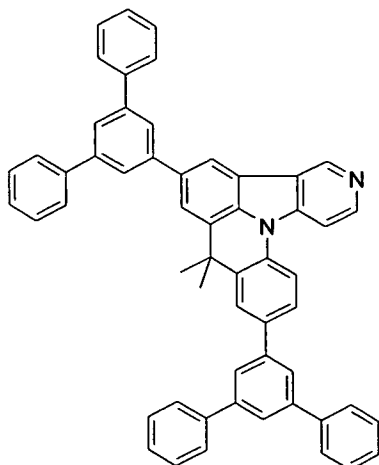
2a) 6,10-Dibrom-8,8-dimethyl-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen

- 85 -



- 5 Ein Gemisch von 28.4 g (100 mmol) 8,8-Dimethyl-H-3,12b-diaza-benzo[a]-
aceanthrylen und 36.5 g (205 mmol) N-Brom-succinimid in 200 ml DMF
wird 16 h bei 80 °C gerührt. Nach Erkalten gibt man 100 ml Ethanol zu,
saugt den ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit 50 ml
10 Ethanol und trocknet im Vakuum ($p = 0.1$ mbar, $T = 60$ °C). Ausbeute:
16.3 g (77 mmol), 77 %; Reinheit: 98 %ig ($^1\text{H-NMR}$).

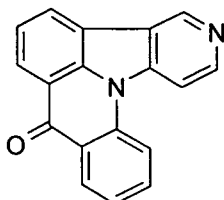
2b) 8,8-Dimethyl-6,10-bis-[1,1';3',1']terphenyl-5'-yl-8H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen



- 15
20
25 Ein Gemisch von 13.3 g (30 mmol) 6,10-Dibrom-8,8-dimethyl-H-3,12b-
diaza-benzo[a]aceanthrylen, 24.7 g (90 mmol) [1,1':3',1'-terphenyl]-5'-yl-
boronsäure [128388-54-5], 34.8 g (180 mmol) Trikaliumphosphat, 67 mg
(0.3 mmol) Palladium(II)acetat, 548 mg (1.8 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin,
100 ml Toluol, 30 ml Dioxan und 50 ml Wasser wird unter gutem Rühren
30 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung
mit 400 ml Toluol verdünnt, die wässrige Phase wird abgetrennt, die
organische Phase wird einmal mit 300 ml Wasser gewaschen und über
Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im
35 Vakuum wird der Rückstand fünfmal aus DMF umkristallisiert und
anschließend im Vakuum sublimiert ($p = 10^{-5}$ mbar, $T = 365$ °C). Ausbeute:
12.8 g (17 mmol), 57 %; Reinheit: 99.9 % ig (HPLC).

Beispiel 3: Spiro-[fluoren-9,8'-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen]**3a) 3,12b-Diaza-benzo[a]aceanthrylen-8-on**

5



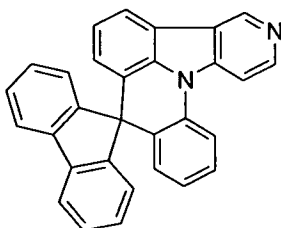
10

15.1 g (50 mmol) 2-Pyrido[4,3-b]indol-5-yl-benzoesäuremethylester werden in einem Gemisch aus 200 ml Eisessig und 5 ml konzentrierter Schwefelsäure suspendiert. Die Suspension wird 5 h unter Rückfluss erhitzt, dann wird die Essigsäure im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in 500 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 1 N Natronlauge neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in 30 ml Essigsäureethylester aufgenommen und in der Wärme langsam mit 100 ml Ethanol versetzt. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit 50 ml Ethanol und trocknet im Vakuum ($p = 0.1$ mbar, $T = 60$ °C). Ausbeute: 10.5 g (39 mmol), 78 %; Reinheit: 97 %ig ($^1\text{H-NMR}$).

20

3b) Spiro-[fluoren-9,8'-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen]

25



30

Aus 9.3 g (40 mmol) 2-Brombiphenyl in einem Gemisch aus 50 ml THF, 30 ml Toluol und 1 ml 1,2-Dichlorethan wird durch Umsetzung mit 1.3 g (57 mmol) Magnesium das entsprechende Grignard-Reagenz dargestellt. Zu dieser Grignard-Lösung tropft man bei ca. 30 °C eine Lösung von 9.5 g (30 mmol) 3,12b-Diaza-benzo[a]aceanthrylen-8-on in 100 ml THF zu und rührt dann 5 h unter Rückfluss nach. Nach Erkalten entfernt man das THF im Vakuum, nimmt den Rückstand in 200 ml Eisessig auf, gibt 5 ml konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt 3 h unter Rückfluss. Nach

35

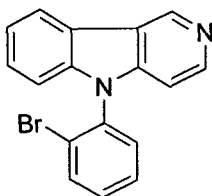
- 87 -

Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, suspendiert diesen in 300 ml Dichlormethan, gibt 100 ml 1 N Natronlauge zu, rührt, bis sich der Feststoff gelöst hat, trennt dann die organische Phase ab, wäscht diese mit 100 ml 1N Natronlauge und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand fünfmal aus
 5 DMF umkristallisiert und anschließend sublimiert ($p = 10^{-5}$ mbar, $T = 300$ °C). Ausbeute: 5.3 g (13 mmol), 43 %; Reinheit: 99.9 %ig (HPLC).

Beispiel 4: 8,8'-[Spiro-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen]

10

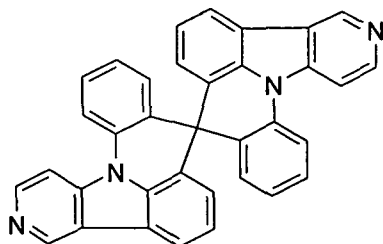
4a) 5-(2-Bromphenyl)-5H-pyrido[4,3-b]indol



15

Ein Gemisch aus 84.1 g (500 mmol) 5H-Pyrido[4,3-b]indol [244-69-9], 147.1 g (520 mmol) 2-Bromiodbenzol [583-55-1], 103.7 g (750 mmol) Kaliumcarbonat, 31.8 g (500 mmol) Kupfer-Pulver und 300 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 800 ml DMF wird 24 h bei 130 °C gerührt. Nach
 20 Erkalten filtriert man über ein kurzes Celite-Bett ab, wäscht mit DMF nach und entfernt dieses im Vakuum. Der Rückstand wird in 1500 ml Dichlormethan gelöst, die Lösung wird dreimal mit je 500 ml konzentrierter Ammoniaklösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum wird der ölige Rückstand am
 25 Kurzwegverdampfer destilliert ($p = 5 \times 10^{-3}$ mbar, $T = 120$ °C). Ausbeute: 56.1 g (173 mmol), 35 %; Reinheit: 98 %ig ($^1\text{H-NMR}$).

4b) 8,8'-[Spiro-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen]



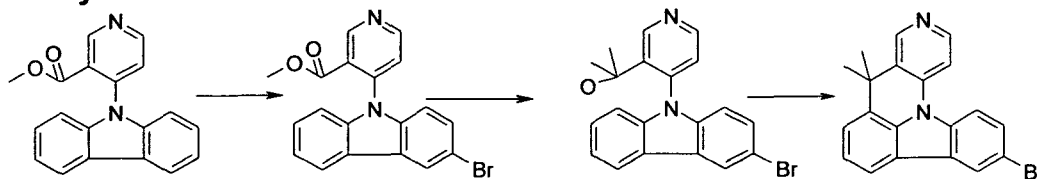
30

Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 32.3 g (100 mmol) 5-(2-Bromphenyl)-5H-pyrido[4,3-b]indol in 500 ml THF wird tropfenweise mit 62.5 ml
 35

- 88 -

(100 mmol) n-Butyllithium, 1.6 M in Hexan, versetzt, 30 min. bei -78 °C nachgerührt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 27.0 g (100 mmol) 3,12b-Diaza-benzo[a]aceanthrylen-8-on in 300 ml THF versetzt. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird diese durch Zugabe von 20 ml Methanol gequenchet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man nimmt den Rückstand in 500 ml Eisessig auf, gibt 14 ml konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt 3 h unter Rückfluss. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, suspendiert diesen in 1000 ml Dichlormethan, gibt 500 ml 1 N Natronlauge zu, rührt, bis sich der Feststoff gelöst hat, trennt dann die organische Phase ab, wäscht diese mit 100 ml 1N Natronlauge und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand fünfmal aus DMF umkristallisiert und anschließend im Vakuum sublimiert ($p = 10^{-5}$ mbar, $T = 340$ °C). Ausbeute: 22.8 g (46 mmol), 46 %; Reinheit: 99.9 %ig (HPLC).

Beispiel 5: 3-Bromo-8,8-dimethyl-8H-10,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen



5a) 4-(3-Brom-carbazol-9-yl)-nicotinsäuremethylester

62.5 g (207 mmol) 4-Carbazol-9-yl-nicotinsäuremethylester werden in 2000 mL DMF auf -10 °C gekühlt, portionsweise mit 37.3 g (207 mmol) N-Brom-succinimid versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Mischung mit 500 mL Wasser versetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Toluol heiß ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 71 g (186 mmol), 90% d. Th., Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ ca. 98%.

- 89 -

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

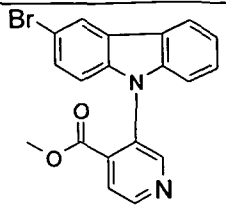
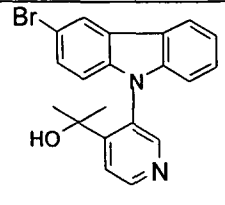
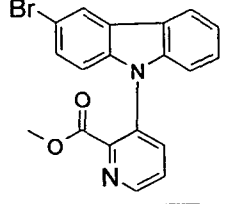
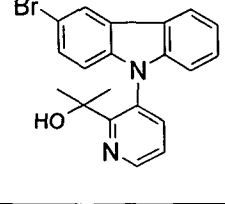
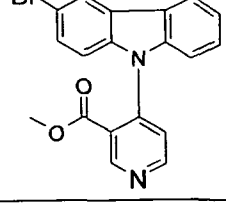
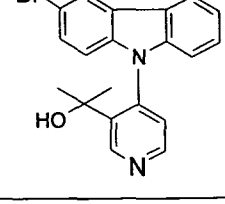
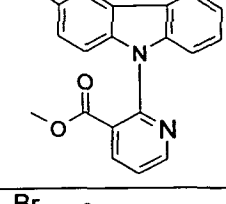
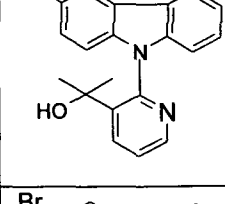
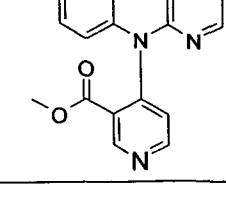
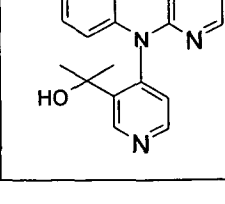
Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
5a1			77%
5a2			79%
5a3			81%
5a4			78%
5a5			86%

5b) 2-[4-(3-Brom-carbazol-9-yl)-pyridin-3-yl]-propan-2-ol

81.2 g (213 mmol) 4-(3-Brom-carbazol-9-yl)-nicotinsäuremethylester werden in 1500 mL getrocknetem THF gelöst und entgast. Es wird auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 40 min. mit 569 mL (854 mmol) Methyl-lithium versetzt. Man lässt innerhalb 1 h bis auf -40 °C erwärmen und kontrolliert die Umsetzung via DC. Nach vollständiger Umsetzung wird bei -30 °C vorsichtig mit MeOH gequencht. Die Reaktionslösung wird auf 1/3 eingengt, mit 1 L CH₂Cl₂ versetzt, gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Ausbeute: 70g (183 mmol), 88% d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 94%.

- 90 -

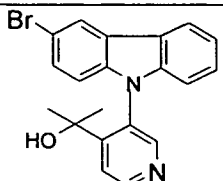
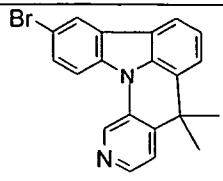
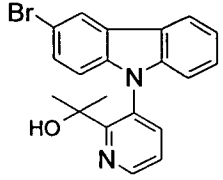
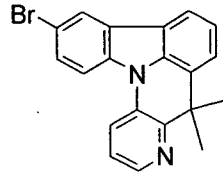
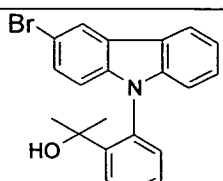
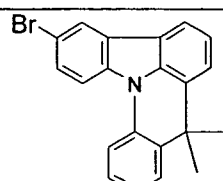
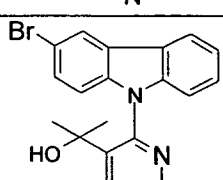
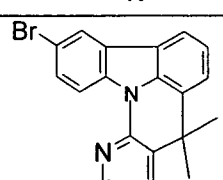
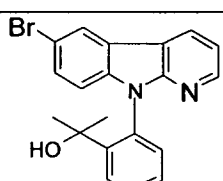
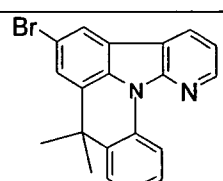
Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
5b1			73%
5b2			70%
5b3			69%
5b4			73%
5b6			68%

5c) 3-Brom-8,8-dimethyl-8H-10,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen

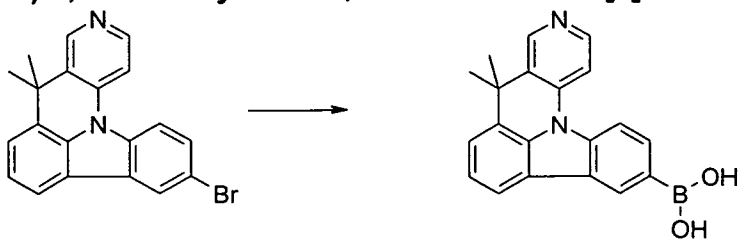
16.7 g (44 mmol) 2-[2-(3-Bromcarbazol-9-yl)-phenyl]-propan-2-ol werden in 1200 mL entgastem Toluol gelöst, mit einer Suspension aus 40 g Polyphosphorsäure und 28 mL Methansulfonsäure versetzt und für 1 h auf 60 °C erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der in CH₂Cl₂/THF (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20 %iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und über MgSO₄ getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan ausgerührt. Ausbeute: 13.6 g (37 mmol), 85% d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 95%.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
5c1			73%
5c2			70%
5c3			69%
5c4			73%
5c5			68%

Beispiel 6:

6a) 8,8-Dimethyl-8H-10,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen-3-boronsäure



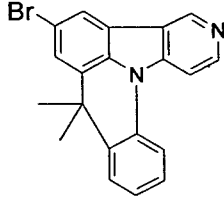
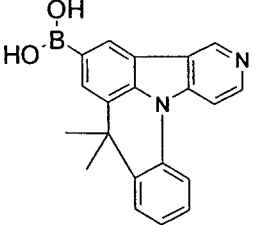
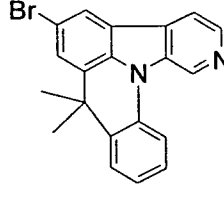
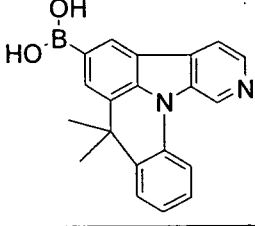
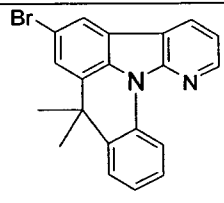
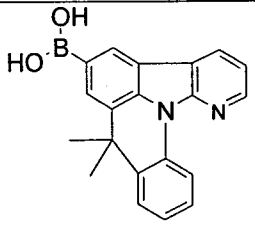
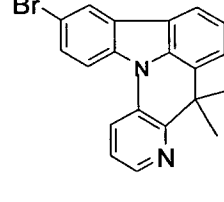
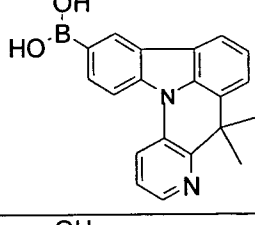
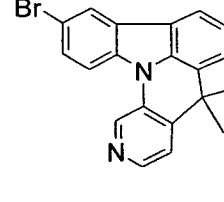
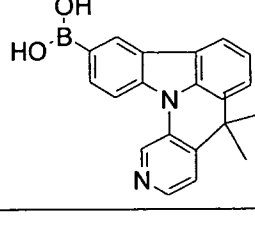
94 g (259 mmol) 3-Brom-8,8-dimethyl-8H-10,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen werden in 1500 mL trockenem THF gelöst, bei -70°C 135 mL (337 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Cyclohexan zuge-

- 92 -

tropft, nach 1 h 37 mL Trimethylborat (336 mmol) zugetropft, innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand, der nach $^1\text{H-NMR}$ einheitlich ist, ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt. Ausbeute: 59 g (181 mmol), 70% d. Th., Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ ca. 96%.

5

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
6b			49%
6c			51%
6d			48%
6e			55%
6f			49%

35

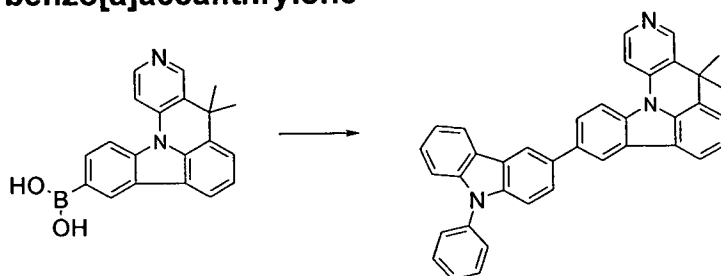
- 93 -

6g			50%
----	--	--	-----

5

Beispiel 7:**7a) 8,8-Dimethyl-3-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-8H-10,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylene**

10



15

36 g (110 mmol) 8,8-Dimethyl-8H-10,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen-3-boronsäure, 35 g (110 mmol) 3-Brom-9-phenyl-9H-carbazol und 9.7 g (92 mmol) Natriumcarbonat werden in 350 mL Toluol, 350 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit je 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wird aus Toluol und aus CH₂Cl₂/iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

20

25

Ausbeute: 50 g (99 mmol), 89% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

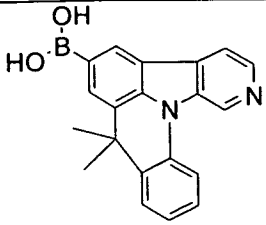
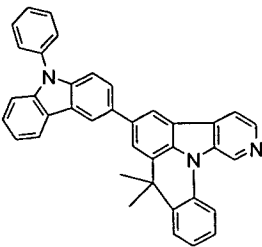
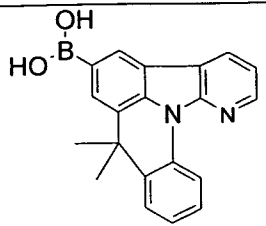
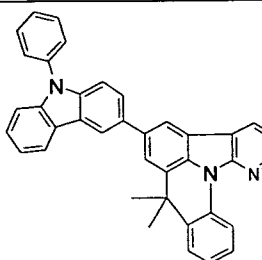
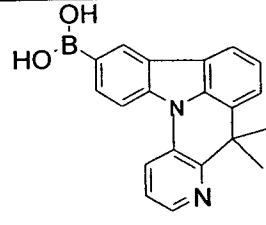
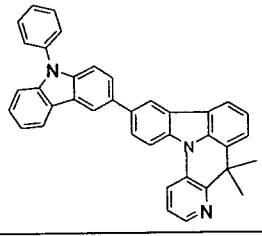
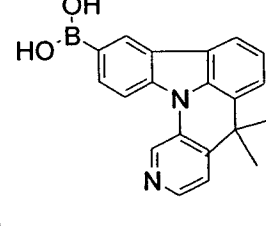
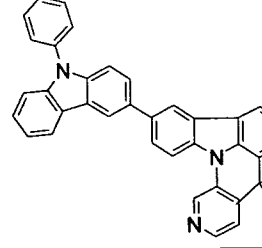
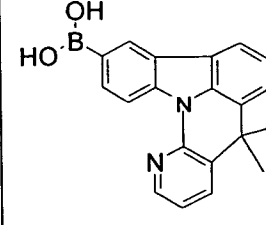
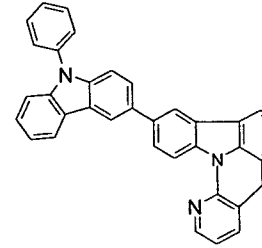
Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
7b			81%

30

35

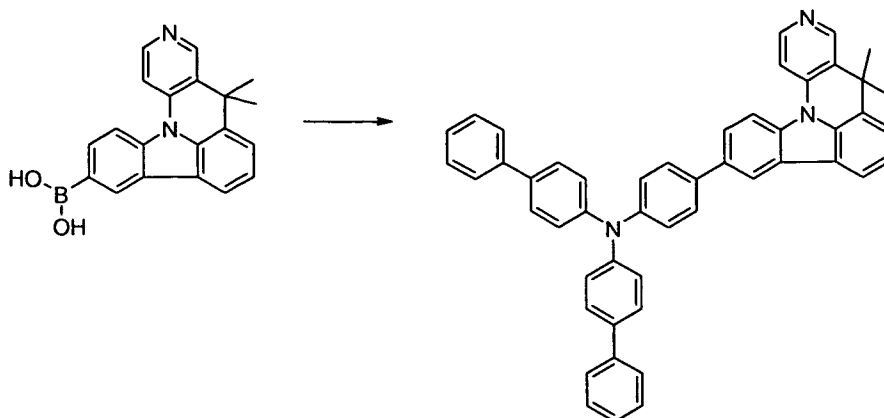
- 94 -

5	7c			51%
10	7d			48%
15	7e			55%
20	7f			49%
25	7g			50%

Beispiel 8:

8a) [4-(8,8-Dimethyl-8H-10,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen-3-yl)-phenyl]-diphenylamin

- 95 -



Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 7 durch Umsetzung von 36 g (110 mmol) 8,8-Dimethyl-8H-10,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen-3-boronsäure mit 52 g (110 mmol) Bis-biphenyl-4-yl-(4-brom-phenyl)amin synthetisiert. Der Rückstand wird aus Toluol und aus CH_2Cl_2 /*iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 65 g (95 mmol), 88% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
8b			85%
8c			66%

- 96 -

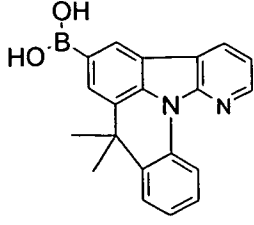
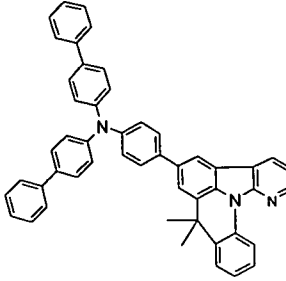
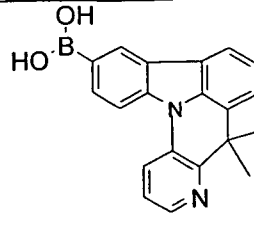
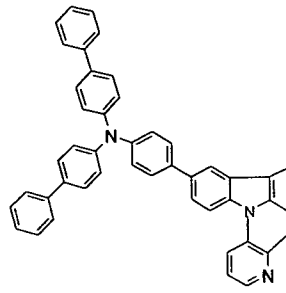
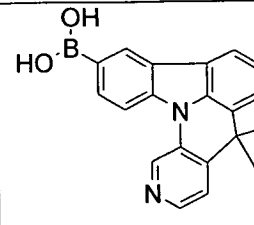
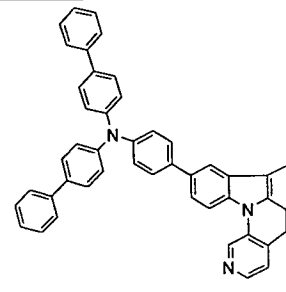
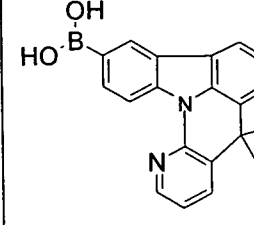
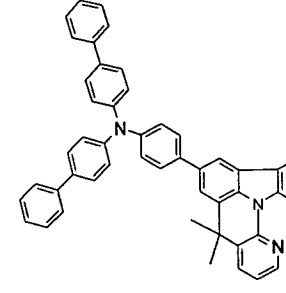
5

10

15

20

25

8d			69%
8e			65%
8f			59%
8g			55%

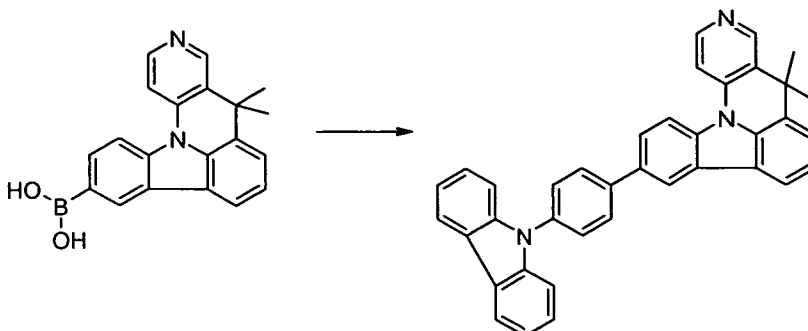
Beispiel 9:

30

9a) 3-(4-Carbazol-9-yl-phenyl)-8,8-dimethyl-8H-10,12b-diaza-benzo[a]-aceanthrylen

35

- 97 -

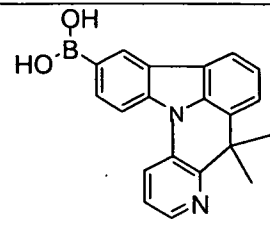
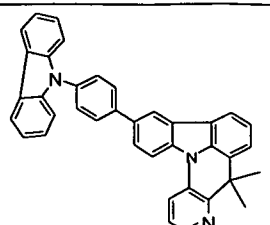
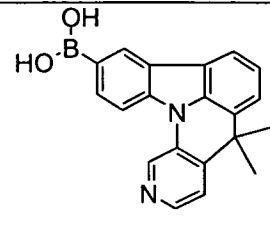
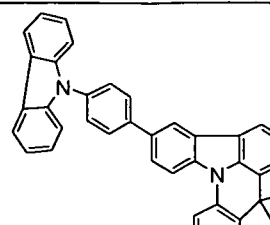
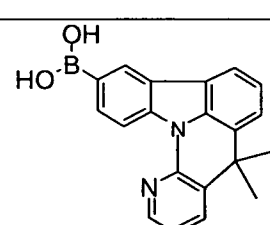
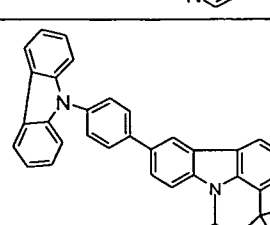


Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 7 durch Umsetzung von 36 g (110 mmol) 8,8-Dimethyl-8H-10,12-benzodiazabenz[a]aceanthrylen-3-boronsäure mit 35.4 g (110 mmol) 9-(4-Bromphenyl)-9H-carbazol synthetisiert. Der Rückstand wird aus Toluol und aus CH₂Cl₂/iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 47 g (99 mmol), 82% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
9b			82%
9c			67%
9d			72%

- 98 -

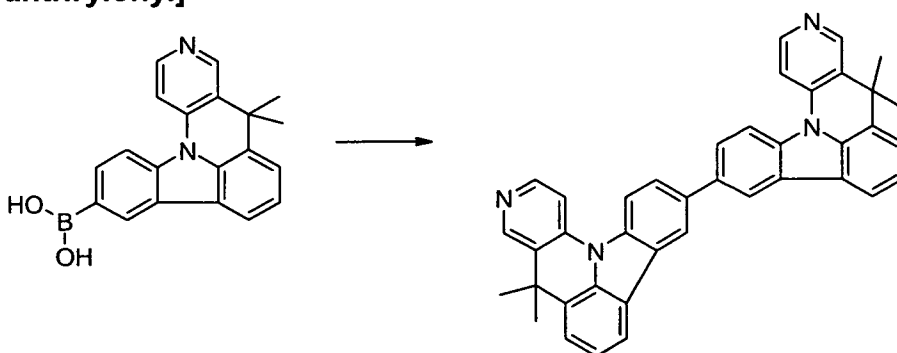
5	9e			69%
10	9f			54%
15	9g			59%

Beispiel 10:

10a) 8,8,8',8'-Tetramethyl-8H,8'H-[3,3']bi[10,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylenyl]

20

25



30

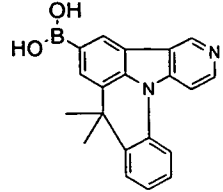
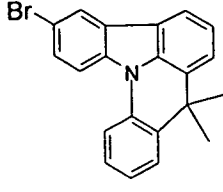
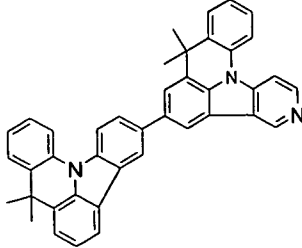
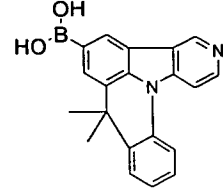
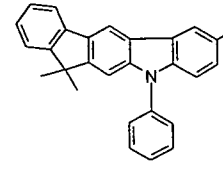
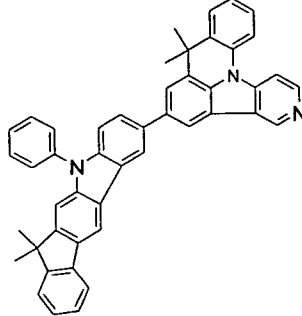
Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 7 durch Umsetzung von 36 g (110 mmol) 8,8-dimethyl-8H-10,12b-diaza-benzo[a]-aceanthrylen -3-boronsäure mit (110 mmol) 3-Bromo-8,8-dimethyl-8H-10,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen synthetisiert. Der Rückstand wird aus Toluol und aus CH₂Cl₂/iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 50 g (88 mmol), 80% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

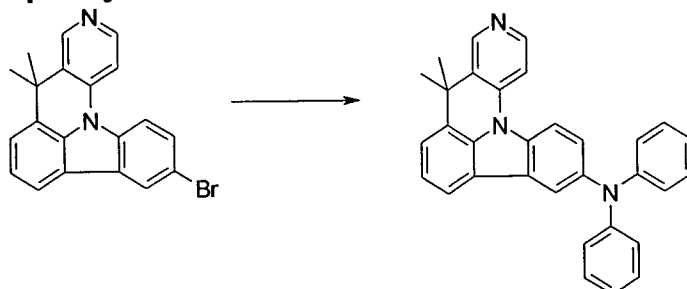
35

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
10b				80%
10c				65%
10d				66%
10e				79%
10f				56%
10g				54%

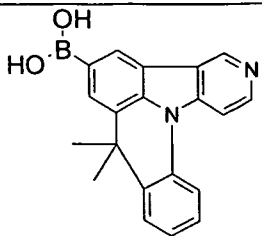
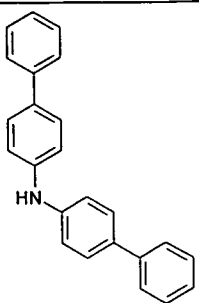
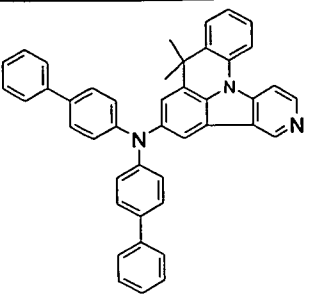
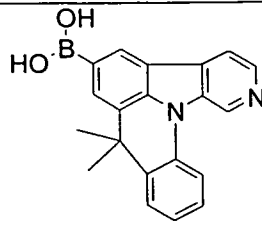
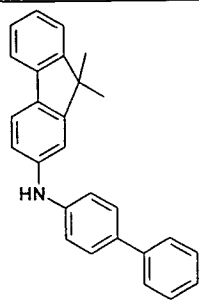
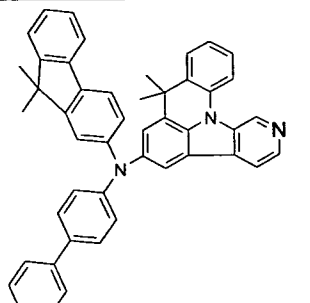
- 100 -

10h				68%
10i				59%

Beispiel 11:**11a) 8,8-Dimethyl-8H-10,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen-3-yl)-diphenylamin**

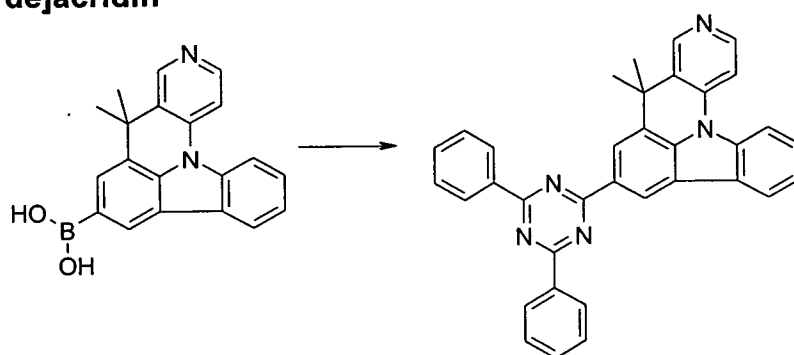
Eine entgaste Lösung von 31,4 g (86.6 mmol) 3-Brom-8,8-dimethyl-8H-10,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylene und 16 g (95.9 mmol) Diphenylamin in 1000 mL Dioxan wird 1 h mit N₂ gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 0.9 mL (4.3 mmol) P(*t*Bu)₃, dann mit 0.48 g (2.1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 12.6 g (131 mmol) NaO*t*Bu im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 1000 mL Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4 x 50 mL Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation und abschließende Sublimation. Ausbeute: 35 g (77 mmol), 90% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
11b				83%
11c				78%

Beispiel 12:

12a) 6-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]-triazin-2-yl)-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin



36 g (110.0 mmol) 8,8-Dimethyl-8H-10,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen-3-boronsäure, 29.5 g (110.0 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 44.6 g (210.0 mmol) Trikaliumphosphat werden in 500 mL Toluol, 500 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und

aus Dichlormethan / *iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 46 g (89 mmol), entsprechend 83 % der Theorie.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
12b				83%
12c				78%
12d				69%
12e				72%

Beispiel 13: Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, verwendete Materialien) angepasst wird.

In den folgenden Beispielen 14 bis 25 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 150 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet (Poly(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochinjektionsschicht (HIL, mit HIM1, 20 nm) / Lochtransportschicht (HTL, mit HTM1, 20 nm) / Elektronenblockierschicht (EBL, mit EBM1, 20 nm) / Emissionsschicht (EML, 40 nm) / Elektronentransportschicht (ETL, mit ETM1, 20 nm) / Elektroneninjektionsschicht (EIL, LiF, 1 nm) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der Aufbau der EML, sowie die mit diesen OLEDs erhaltenen Ergebnisse ist Tabelle 1 für grün emittierende OLEDs und Tabelle 2 für blau emittierende OLEDs zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird.

Die noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A) und die Spannung bestimmt. Die in den Tabellen angegebenen Effizienzen und Spannungen beziehen sich auf die entsprechenden Werte bei einer Betriebshelligkeit von 1000 cd/m².

Tabelle 1: Ergebnisse für grün emittierende OLEDs

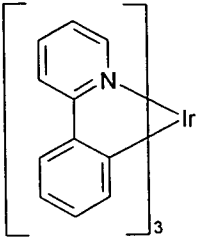
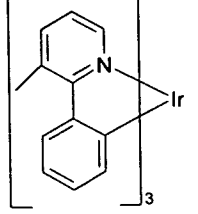
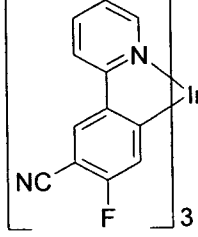
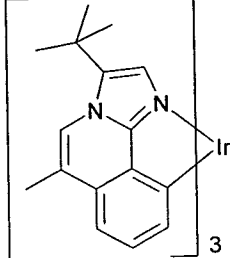
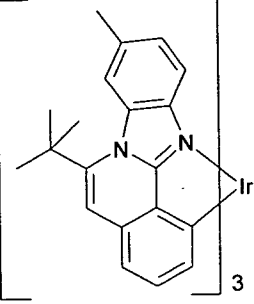
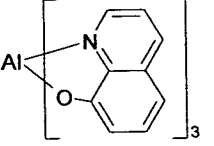
Bsp.	EML	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	CIE, x/y
14	M1:TEG1 (15%)	46.0	4.5	0.33/0.62
15	M2:TEG1 (15%)	39.8	4.5	0.33/0.62
16	M3:TEG1 (15%)	49.0	4.3	0.33/0.61
17	M1:TEG2 (15%)	53.9	4.4	0.32/0.61
18	M3:TEG2 (15%)	46.3	4.3	0.32/0.61
19	M3:TEG2 (15%)	51.2	4.3	0.32/0.61

Tabelle 2: Ergebnisse für blau emittierende OLEDs

Bsp.	EML	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	CIE, x/y
20	M2:TEB1 (15%)	21.3	7.2	0.16/0.26
21	M3:TEB1 (15%)	22.1	6.9	0.16/0.27
22	M2:TEB2 (15%)	24.3	4.7	0.16/0.24
23	M3:TEB2 (15%)	26.1	4.7	0.15/0.25
24	M2:TEB3 (10%)	23.3	4.5	0.16/0.41
25	M3:TEB3 (10%)	28.5	4.7	0.16/0.41

Tabelle 3: Strukturformeln der verwendeten Materialien (die in eckigen Klammern angegebenen Nummern sind die CAS-Nummern der Materialien)

[515834-67-0]	[123847-85-8]
HIM1	HTM1 (NPB)
DE 102008056688.8	
EBM1	M1
M2	M3

5	 [94928-86-6] TEG1	 [359014-71-4] TEG2
10	 [613682-85-2] TEB1	 DE 102009007038.9 TEB2
15	 DE 102009007038.9 TEB3	 [2085-33-8] ETM1 (Alq₃)
25		

Wie aus den oben aufgeführten Beispielen deutlich zu erkennen ist, eignen sich die erfindungsgemäßen Materialien besonders gut für die Verwendung als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittoren und führen dort zu hohen Effizienzen und niedrigen Betriebsspannungen.

Beispiel 26: Herstellung weiterer OLEDs

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst wird.

In den folgenden Beispielen V1-E44 (siehe Tabellen 4 und 5) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 150 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet
5 (Poly(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / optionale Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) /
10 optionale Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs
15 ist Tabelle 4 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 6 gezeigt.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie ST1:CBP:TER1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei,
20 dass das Material ST1 in einem Volumenanteil von 55%, CBP in einem Volumenanteil von 35% und TER1 in einem Volumenanteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer
30 Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y
35

Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 5 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m^2 erreicht werden. EQE1000 schließlich ist die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m^2 . Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei einem Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte L_0 auf einen gewissen Anteil L_1 abgesunken ist. Eine Angabe von $L_0 = 4000 \text{ cd/m}^2$ und $L_1 = 80\%$ in Tabelle 5 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Anfangsleuchtdichte der entsprechenden OLED von 4000 cd/m^2 auf 3200 cd/m^2 abgesunken ist. Die Werte für die Lebensdauer können mit Hilfe dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für andere Startleuchtdichten umgerechnet werden. Hierbei ist die Lebensdauer für eine Startleuchtdichte von 1000 cd/m^2 eine übliche Angabe.

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Beispiel V1-V9 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E44 zeigen Daten von OLEDs mit erfindungsgemäßen Materialien. Die in Tabelle 5 für die erfindungsgemäßen Materialien verwendeten Nummern entsprechen den Nummern der oben beschriebenen Synthesebeispiele.

Im Folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der in Tabelle 5 gezeigten Daten darstellt. Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, werden auch bei Verwendung der nicht näher ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik erzielt, teilweise in allen Parametern, in manchen Fällen ist aber nur eine Verbesserung von Effizienz oder Spannung oder Lebensdauer zu beobachten. Allerdings stellt bereits die Verbesserung eines der genannten Parameter einen signifikanten Fortschritt dar, weil verschiedene Anwendungen die Optimierung hinsichtlich unterschiedlicher Parameter erfordern.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrix-material in phosphoreszenten OLEDs

Setzt man die erfindungsgemäßen Verbindungen als einzelnes Matrix-material in der Emissionsschicht von phosphoreszenten OLEDs ein, so erhält man deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik.

5 Z.B. erhält man mit der erfindungsgemäßen Verbindung 12b ausgezeichnete Quanteneffizienzen von bis 15.5 % bei einer Spannung von nur 3.4 V und einer Lebensdauer von 480 h. Gegenüber dem Material ST1 gemäß dem Stand der Technik stellen diese Werte deutliche
10 Verbesserungen um etwa 30 % (Leistungseffizienz) bzw. 45 % (Lebensdauer) dar, gegenüber Ket1 sind die Verbesserungen noch deutlicher (Bsp. E3, V3 und V4).

In vielen Fällen lässt sich die Lebensdauer phosphoreszenter OLEDs verbessern, indem man nicht nur ein, sondern zwei Matrixmaterialien mit
15 einem Emitter coverdampft (Mixed Matrix Systeme). Gemäß dem Stand der Technik eignen sich hierfür z. B. Kombinationen aus Spirotriazinen, Ketonen oder auch Diazaphospholen mit Carbazolen oder reinen Kohlenwasserstoffen. Daten entsprechender OLEDs sind in den Bsp. V7, V8 und V9 gezeigt. Daten von OLEDs, bei denen erfindungsgemäße Materialien
20 zum Einsatz kommen, sind in den Bsp. E15-E33 gezeigt.

Ersetzt man CBP z. B. durch das erfindungsgemäße Material 10h, so lässt sich die Leistungseffizienz bei Kombination mit ST1 von 34 lm/W auf
25 46 lm/W, also um etwa 35 % steigern, die Lebensdauer verbessert sich ebenfalls um etwa 35 % (Bsp. E22, V7). Die Verbesserung der Leistungseffizienz ist hierbei vor allem auf die Verringerung der Betriebsspannung zurückzuführen.

30 In Kombination mit Ket1 bzw. DAP1 erhält man ähnliche Steigerungen der Leistungsdaten im Vergleich zu CBP bzw. FTPH (Bsp. E32, E33, V8 und V9).

Die erfindungsgemäßen Materialien ergeben bei Einsatz als Matrix-materialien in phosphoreszenten OLEDs somit wesentliche
35

- 109 -

Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik in allen Parametern, vor allem bezüglich Lebensdauer und Leistungseffizienz.

5 In Mixed Matrix Systemen ergeben die erfindungsgemäßen Materialien in Kombination mit verschiedensten Materialklassen (Spirotriazine, Ketone, Diazaphosphole) sehr gute Leistungsdaten. Es können somit auch in Kombination mit anderen Materialklassen sehr gute Leistungsdaten erwartet werden.

10 **Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Lochtransportmaterialien**

Gemäß dem Stand der Technik werden vor allem Diarylamine wie z. B. NPB oder auch BPA1 als Lochtransportmaterialien eingesetzt. Ersetzt man diese Materialien durch erfindungsgemäße Materialien, die mit einem Arylamin substituiert sind, so erhält man in fluoreszenten wie auch phosphoreszenten OLEDs deutliche Verbesserungen. Daten entsprechender OLEDs sind in den Bsp. E34-E43 gezeigt.

20 Setzt man z. B. die erfindungsgemäße Verbindung 8g als Lochtransportmaterial in einer grünen phosphoreszenten OLED ein, so erhält man gegenüber BPA1 eine um 0.3 V niedrigere Spannung, eine um 10 % verbesserte Quantenausbeute und damit eine Erhöhung der Leistungseffizienz von 38 auf 44 lm/W. Die Lebensdauer steigert sich um etwa 55 % auf 480 h (Bsp. E38, V2).

25 In blauen fluoreszenten OLEDs fallen die Verbesserungen nicht ganz so hoch, aber immer noch sehr deutlich aus (Bsp. E41-E43 und V1).

30 Durch den Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen auf der Lochtransportseite von OLEDs erhält man also signifikante Verbesserungen bezüglich Betriebsspannung, Leistungseffizienz und Lebensdauer.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Elektronen-transportmaterialien

35 Setzt man die erfindungsgemäße Verbindung 12c mit LiQ als Elektroneninjektionsmaterial ein, so erhält man gegenüber einer ST1:LiQ (50%:50%)

Mischung eine um mehr als 10% verbesserte Leistungseffizienz, wobei die Lebensdauer in etwa gleich bleibt (Bsp. V2, E44).

Tabelle 4: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HIL Dicke	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
V1	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	NPB 20nm	BA1:VP1 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---
V2	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V3	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V4	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	Ket1:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V5	---	HIL1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
V6	---	HIL1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
V7	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:CBP:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V8	HATCN 20nm	---	---	BPA1 20nm	Ket1:FTPh:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
V9	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	DAP1:CBP:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E1	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	12a:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E2	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	12b:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E3	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	12b:TEG2 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---

- 111 -

5

10

15

20

25

30

35

E4	---	HIL1 20nm	---	NPB 20nm	12b:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E5	---	HIL1 20nm	---	NPB 20nm	12b:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E6	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	12c:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E7	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	12d:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E8	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	12e:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E9	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	M3:TEG2 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 50nm	---
E10	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	7c:TEG2 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 50nm	---
E11	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	9c:TEG2 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 50nm	---
E12	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	9d:TEG2 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 50nm	---
E13	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	10d:TEG2 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 50nm	---
E14	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	3a:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E15	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:7a:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E16	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:7b:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E17	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:7d:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E18	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:7e:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---

- 112 -

5

10

15

20

25

30

35

E19	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:7f:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E20	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:7g:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E21	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:10i:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E22	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:10h:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E23	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:9b:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E24	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:9e:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E25	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:9f:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E26	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:9g:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E27	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:10b:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E28	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:10d:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E29	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:10e:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E30	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:10f:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E31	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:10g:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E32	HATCN 20nm	---	---	BPA1 20nm	Ket1:10h:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LIF 1nm
E33	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	DAP1:CBP:TEG2 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---

- 113 -

5	E34	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	8a 20nm	ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E35	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	8d 20nm	ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E36	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	8e 20nm	ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E37	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	8f 20nm	ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
10	E38	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	8g 20nm	ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E39	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	11a 20nm	ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
15	E40	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	11c 20nm	ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E41	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	8b 20nm	BA1:VP1 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---
20	E42	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	8c 20nm	BA1:VP1 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	E43	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	11b 20nm	BA1:VP1 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---
25	E44	---	HIL1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	ST1:TEG2 (90%:10%) 30nm	---	12c 30nm	LiQ 3nm

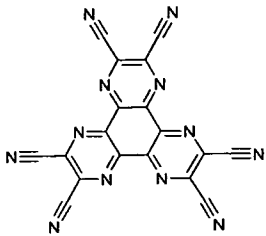
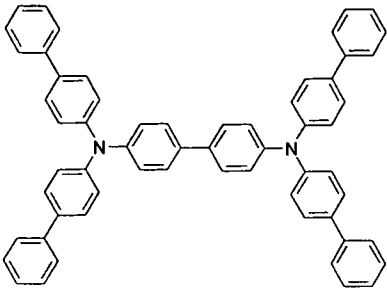
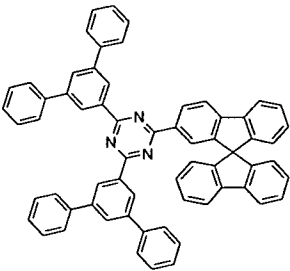
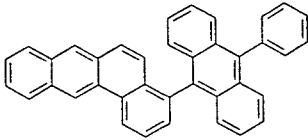
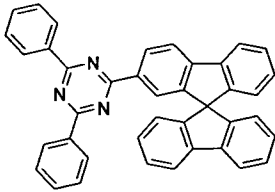
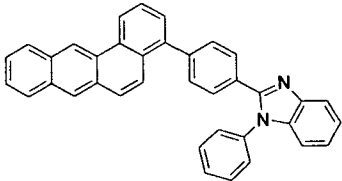
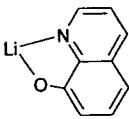
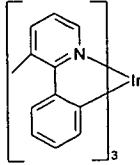
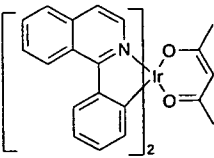
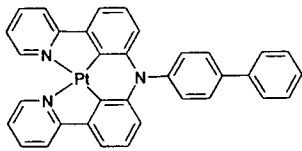
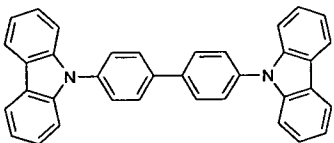
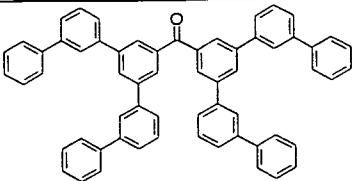
Tabelle 5: Daten der OLEDs

30	Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	L0 (cd/m ²)	L1 %	LD (h)
	V1	4.3	9.8	7.1	7.6%	0.14/0.16	6000	50	210
	V2	4.1	50	38	13.9%	0.37/0.61	4000	80	310
	V3	4.2	52	39	14.5%	0.36/0.60	4000	80	330
35	V4	3.9	41	33	11.0%	0.36/0.61	4000	80	315
	V5	5.0	7.2	4.5	12.0%	0.69/0.31	1000	50	14000
	V6	6.5	9.0	4.3	8.3%	0.66/0.33	1000	50	18000
	V7	4.4	48	34	13.3%	0.37/0.60	4000	80	450
	V8	4.3	45	33	12.6%	0.36/0.61	4000	80	420

- 114 -

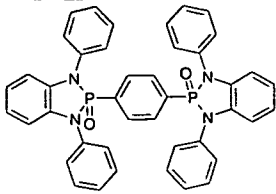
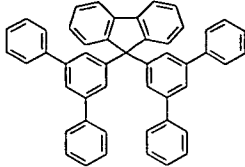
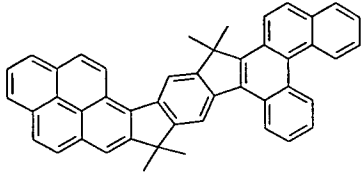
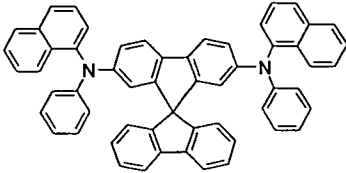
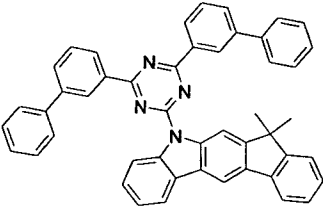
5	V9	4.6	47	32	13.2%	0.36/0.60	4000	80	490
	E1	3.3	53	50	14.7%	0.36/0.60	4000	80	450
	E2	3.4	55	51	15.2%	0.36/0.61	4000	80	460
	E3	3.4	56	51	15.5%	0.36/0.61	4000	80	480
	E4	4.7	8.0	5.4	13.3%	0.69/0.31	1000	50	22000
	E5	5.6	11	6.2	10.1%	0.66/0.33	1000	50	23000
	E6	3.5	57	51	15.7%	0.36/0.60	4000	80	430
	E7	3.7	47	39	12.9%	0.36/0.60	4000	80	350
	E8	3.4	50	45	13.8%	0.36/0.60	4000	80	460
	E9	3.8	54	45	14.9%	0.36/0.61	4000	80	430
10	E10	3.9	52	41	14.4%	0.36/0.61	4000	80	480
	E11	4.0	48	38	13.2%	0.36/0.61	4000	80	300
	E12	3.8	50	41	13.7%	0.36/0.61	4000	80	370
	E13	3.8	53	44	14.7%	0.36/0.61	4000	80	440
	E14	3.7	46	39	12.8%	0.35/0.58	4000	80	360
15	E15	4.1	50	38	13.9%	0.36/0.61	4000	80	440
	E16	4.0	47	37	12.9%	0.36/0.60	4000	80	510
	E17	3.9	52	42	14.5%	0.36/0.61	4000	80	420
	E18	3.8	51	42	14.0%	0.37/0.61	4000	80	480
	E19	4.2	49	37	13.5%	0.36/0.60	4000	80	450
	E20	4.2	53	39	14.6%	0.36/0.60	4000	80	530
	E21	3.8	50	41	13.8%	0.36/0.61	4000	80	570
	E22	3.7	53	46	14.7%	0.35/0.60	4000	80	610
20	E23	4.3	48	35	13.2%	0.36/0.61	4000	80	490
	E24	3.9	52	42	14.5%	0.36/0.60	4000	80	500
	E25	3.7	51	43	14.1%	0.36/0.60	4000	80	390
	E26	3.9	47	37	13.0%	0.36/0.60	4000	80	520
	E27	4.3	52	38	14.4%	0.36/0.61	4000	80	470
	E28	3.8	54	44	14.9%	0.36/0.61	4000	80	550
	E29	3.9	49	40	13.7%	0.37/0.61	4000	80	510
25	E30	4.1	48	37	13.3%	0.35/0.60	4000	80	530
	E31	3.8	49	41	13.6%	0.36/0.60	4000	80	570
	E32	4.1	47	36	12.9%	0.36/0.61	4000	80	520
	E33	4.2	51	38	14.2%	0.36/0.61	4000	80	560
	E34	4.2	51	39	14.2%	0.37/0.61	4000	80	390
30	E35	4.0	45	36	12.6%	0.36/0.60	4000	80	330
	E36	4.0	53	42	14.8%	0.37/0.61	4000	80	430
	E37	4.1	52	40	14.4%	0.37/0.61	4000	80	450
	E38	3.9	55	44	15.2%	0.37/0.61	4000	80	480
	E39	4.3	55	41	15.3%	0.36/0.61	4000	80	280
	E40	3.9	52	52	14.3%	0.37/0.61	4000	80	380
	E41	4.1	10.2	7.8	7.9%	0.14/0.16	6000	50	280
35	E42	4.0	8.1	6.3	6.3%	0.14/0.16	6000	50	230
	E43	4.3	9.9	7.3	7.7%	0.14/0.16	6000	50	240
	E44	3.9	52	42	14.3%	0.36/0.60	4000	80	320

Tabelle 6: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

5		
	HATCN	BPA1 (Stand der Technik)
10		
15	ST2	BA1
20		
	ST1	ETM2
25		
	LiQ	TEG2
30		
	TER1	TER2
35		
	CBP (Stand der Technik)	Ket1 (Stand der Technik)

- 116 -

5

	
DAP1	FTPh (Stand der Technik)
	
VP1	SpNBP
	
IC1	

15

20

25

30

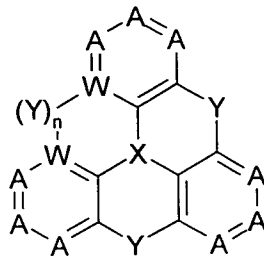
35

- 117 -

Patentansprüche

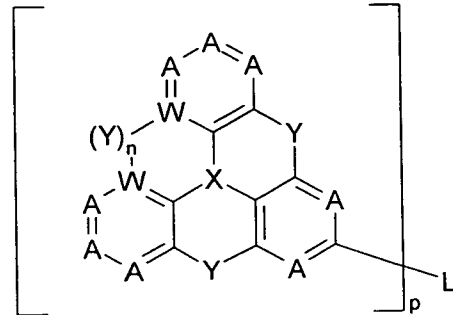
1. Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3) oder Formel (4),

5



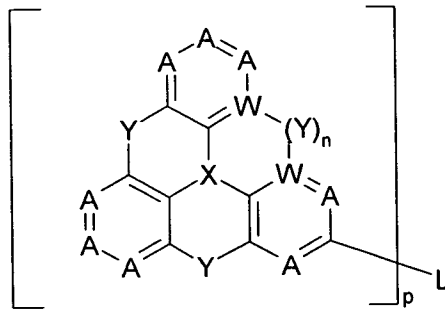
10

Formel (1)



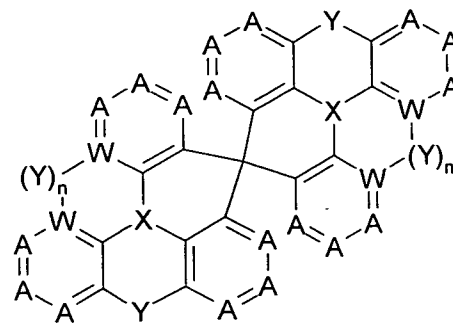
Formel (2)

15



20

Formel (3)



Formel (4)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

25

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

W ist C, wenn an dieser Gruppe W eine Gruppe Y gebunden ist, und ist CR oder N, wenn an dieser Gruppe W keine Gruppe Y gebunden ist;

30

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Symbol A und/oder mindestens ein Symbol W für N steht;

35

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, P oder P=O;

- 118 -

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S, $C=O$, $C=S$, $C=NR^1$, $C=C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, BR^1 , PR^1 , AsR^1 , SbR^1 , BiR^1 , $P(=O)R^1$, $As(=O)R^1$, $Bi(=O)R^1$, SO, SeO, TeO, SO_2 , SeO_2 , TeO_2 oder eine Kombination aus zwei dieser Gruppen, die gleich oder verschieden sein können, oder eine chemische Bindung mit der Maßgabe, dass nicht alle drei Gruppen Y in einer Einheit gleichzeitig für eine Einfachbindung stehen;

R, R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(Ar)_2$, $N(R^2)_2$, $C(=O)Ar$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(Ar)_2$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R oder zwei Substituenten R^1 , die in derselben Gruppe Y gebunden sind, miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(Ar)_2$,

- 119 -

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

R^3 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H , D , F , CN , einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D , F , Cl , Br , I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^3 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar , welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfach-

- 120 -

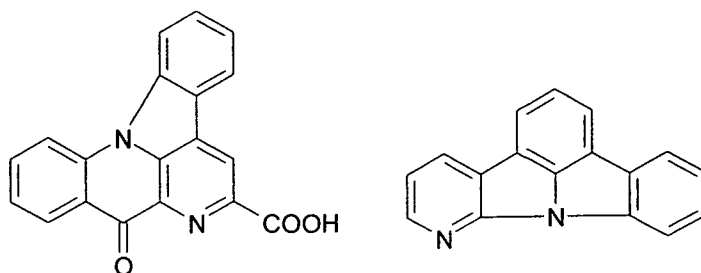
bindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^3)$, $C(R^3)_2$, O oder S, miteinander verbrückt sein;

L ist eine bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexavalente geradkettige Alkylen-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylen-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenylen- oder Alkinylen-Gruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)R^2$, $S=O$, SO_2 , $-O-$, $-S-$ oder $-CONR^2-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexavalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 40, aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder $P(R^2)_{3-p}$, $P(=O)(R^2)_{3-p}$, $C(R^2)_{4-p}$, $Si(R^2)_{4-p}$, $N(Ar)_{3-p}$ oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; oder L ist eine chemische Bindung;

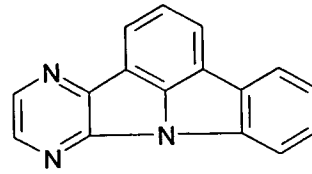
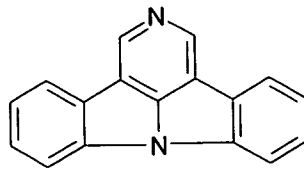
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

p ist 2, 3, 4, 5 oder 6, mit der Maßgabe, dass p nicht größer ist als die maximale Valenz von L;

dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:



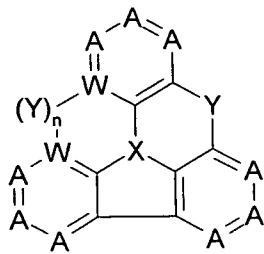
- 121 -



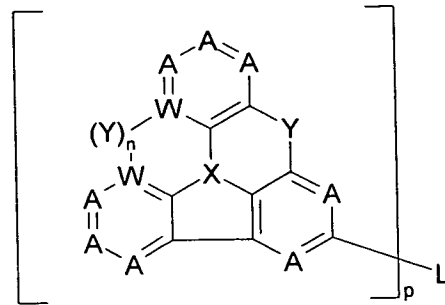
5

2. Verbindung nach Anspruch 1, ausgewählt aus den Verbindungen der Formel (5) bis (10),

10

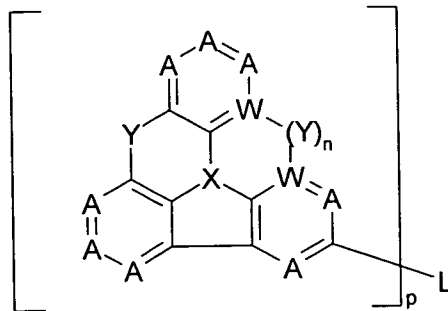


Formel (5)

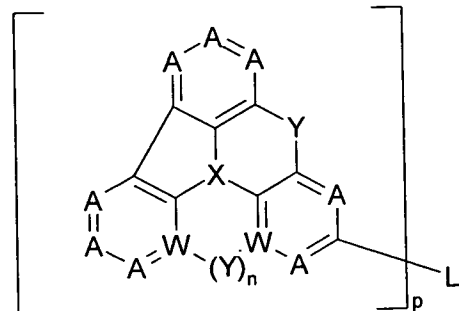


Formel (6)

15



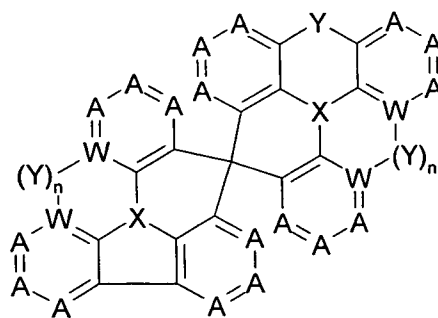
Formel (7)



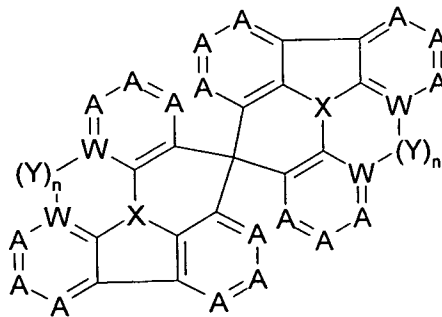
Formel (8)

20

25



Formel (9)



Formel (10)

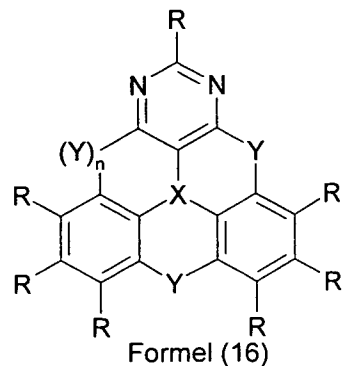
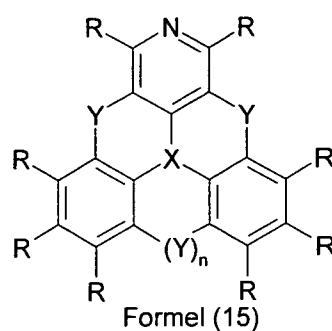
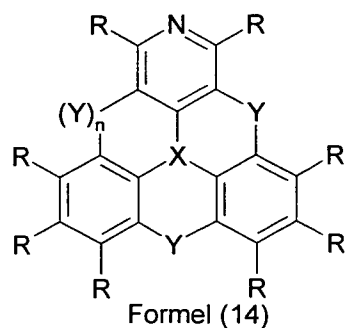
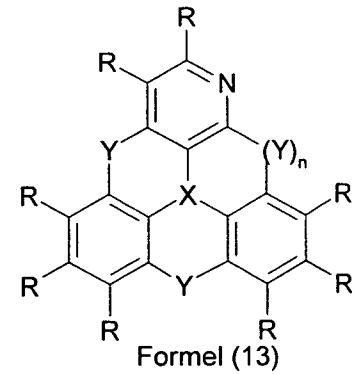
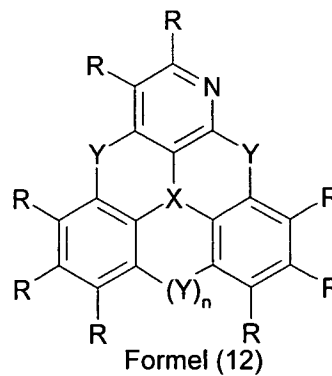
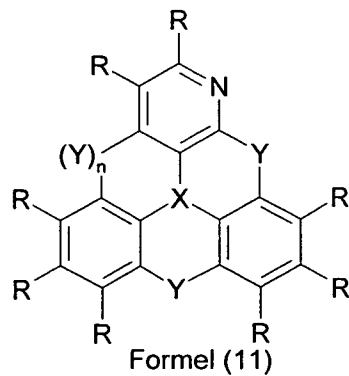
30

35

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

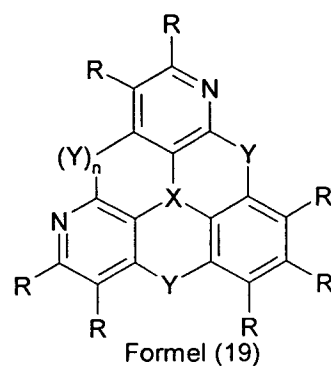
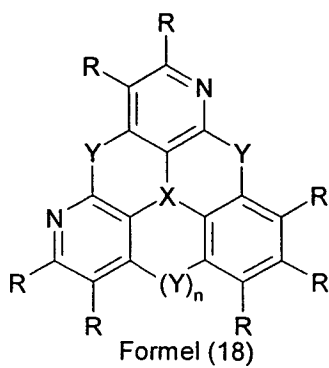
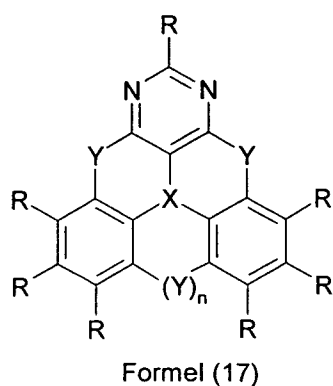
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass pro Einheit insgesamt ein, zwei oder drei Symbole A bzw. W für N und die anderen Symbole A und W für CR bzw. C stehen.

- 5 4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Symbol A für N steht und die Symbole W für CR bzw. C stehen.
- 10 5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (11) bis (31),

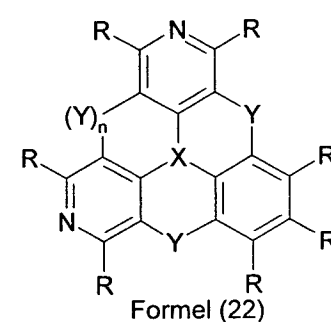
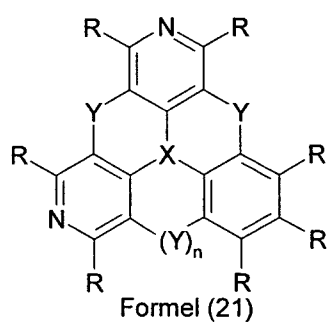
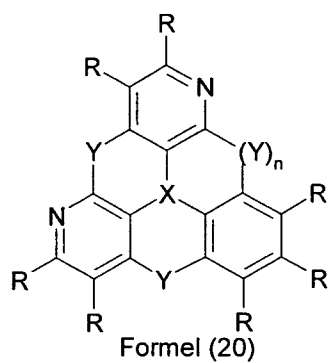


- 123 -

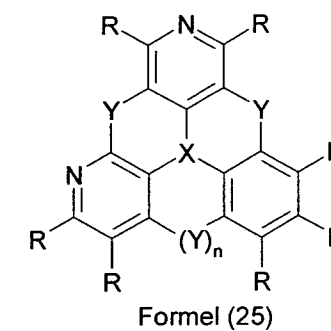
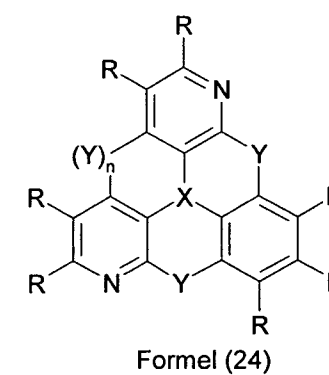
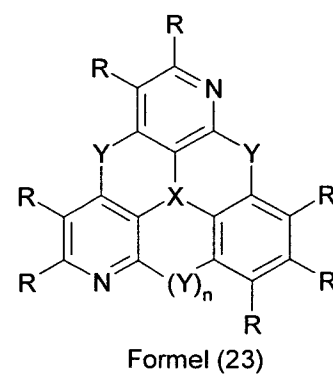
5



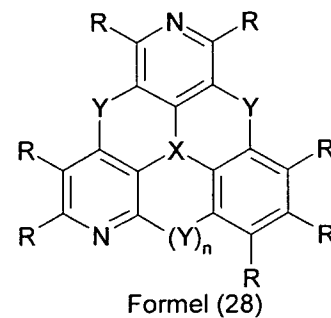
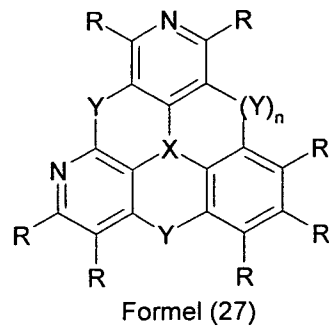
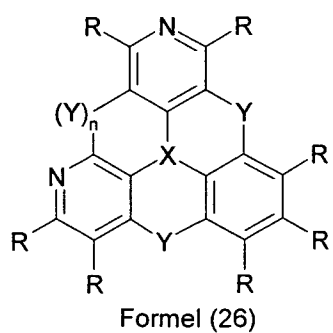
10



15



20



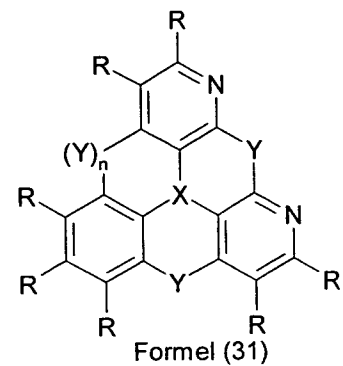
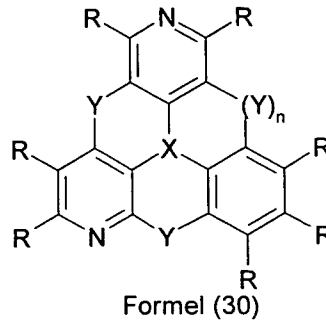
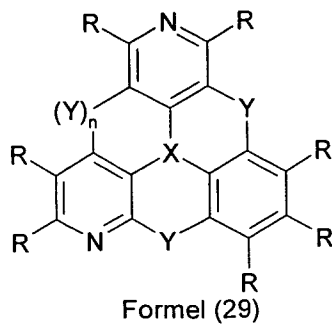
25

30

35

- 124 -

5



10

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

15

oder dass die Verbindungen der Formeln (2) und (3) Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11) bis (31) sind, bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, durch eine bivalente bzw. höher valente Gruppe L, die jeweils statt einem Substituenten R in para-Position zu X gebunden ist, miteinander verbrückt sind;

20

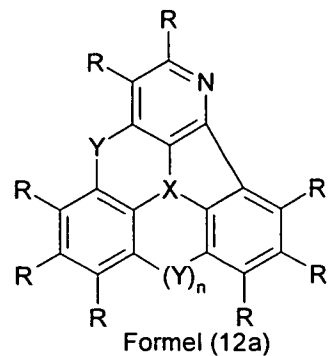
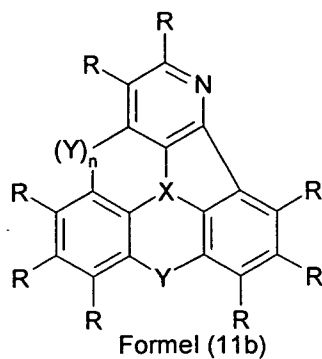
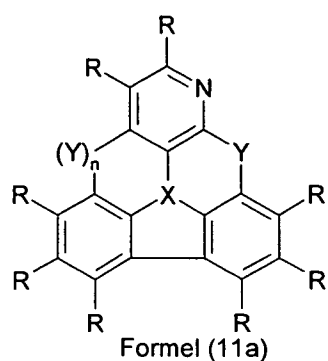
oder dass die Verbindungen der Formel (4) Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11) bis (31) sind, bei denen jeweils zwei dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind.

25

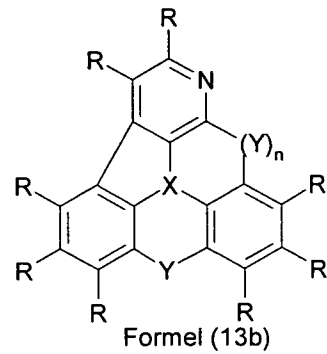
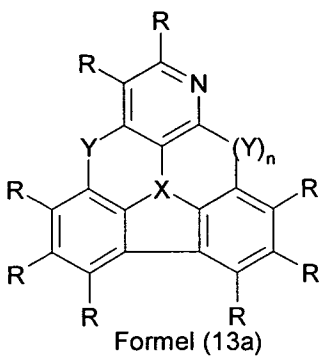
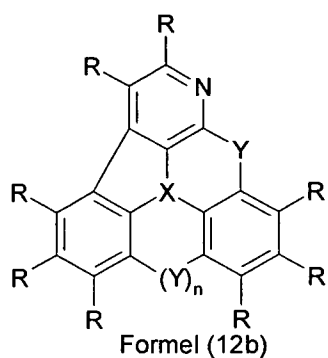
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß Formel (1) ausgewählt sind aus Verbindungen der folgenden Formeln (11a) bis (31b),

30

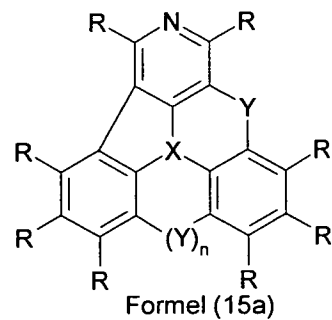
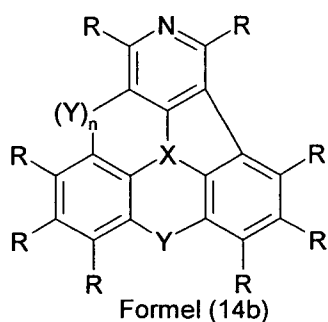
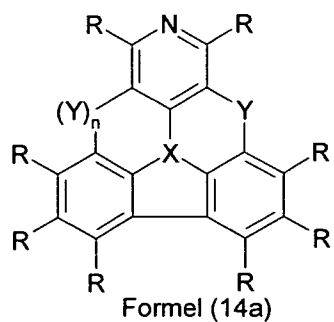
35



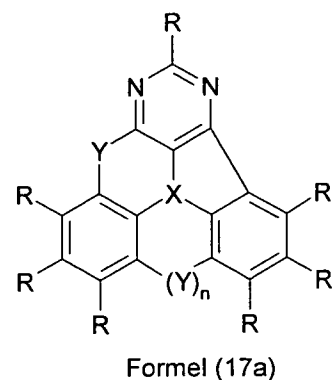
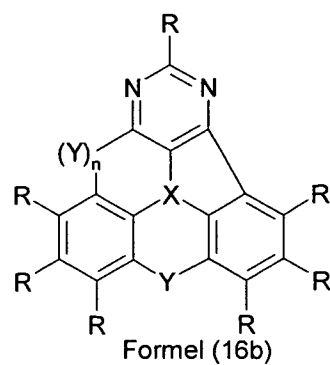
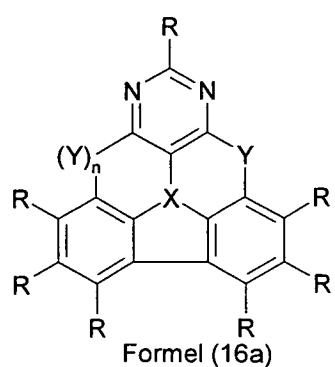
10



15

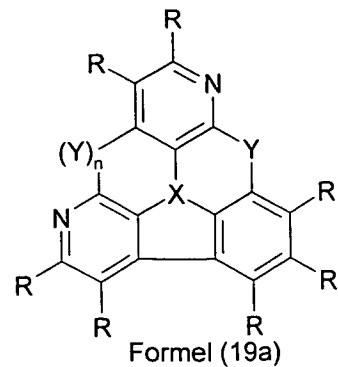
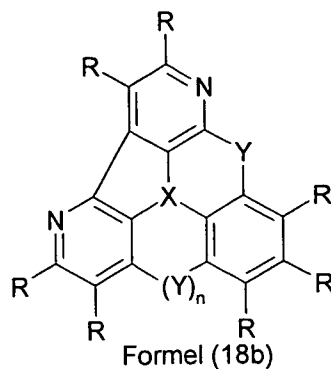
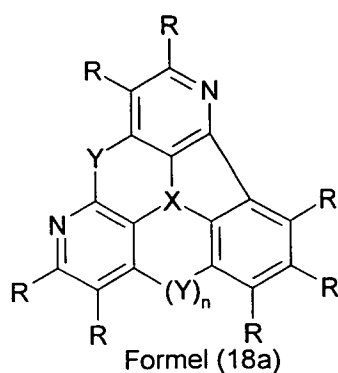


20

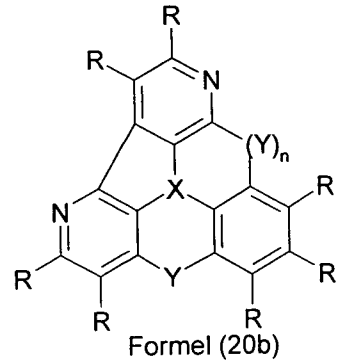
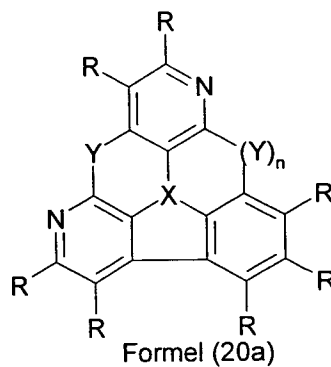
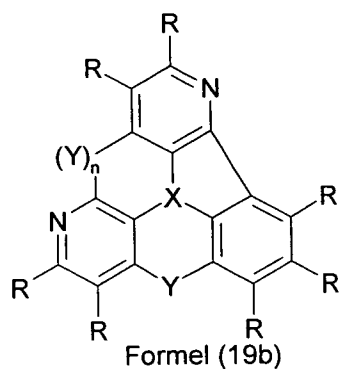


30

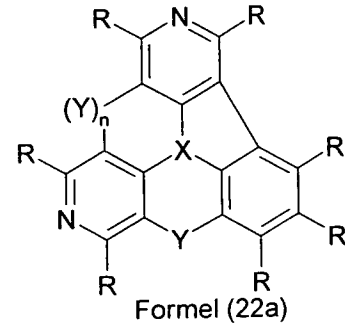
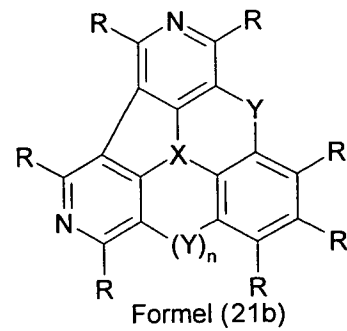
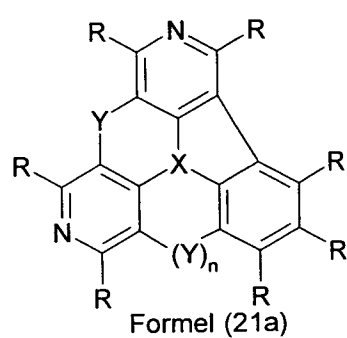
35



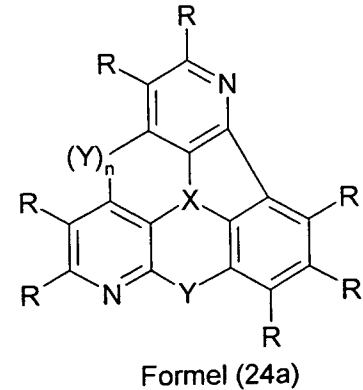
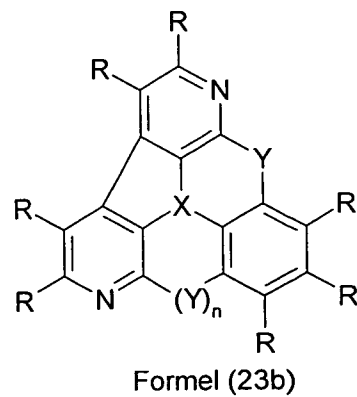
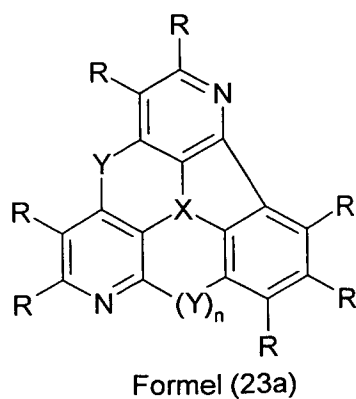
10



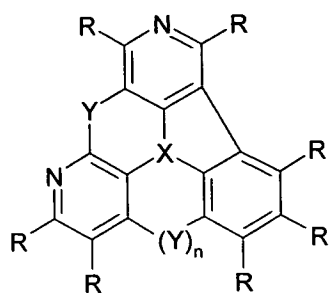
15



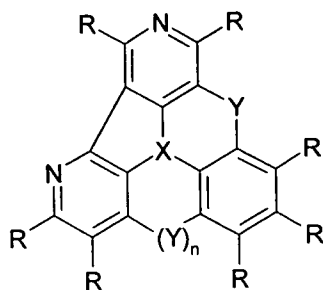
25



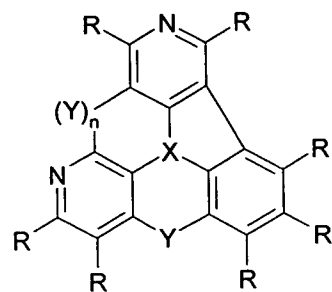
35



Formel (25a)

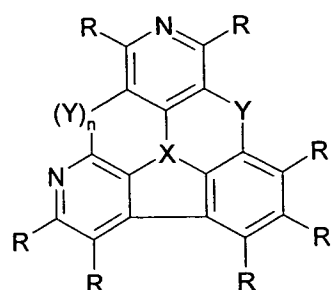


Formel (25b)

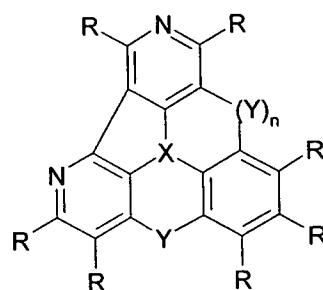


Formel (26a)

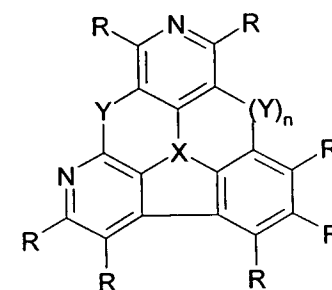
10



Formel (26b)

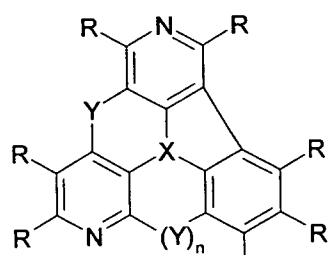


Formel (27a)

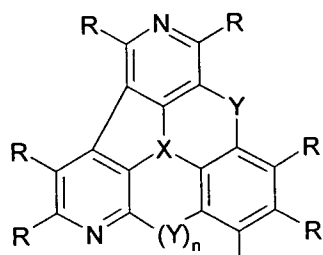


Formel (27a)

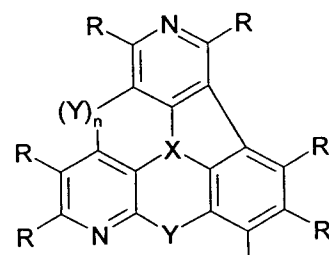
15



Formel (28a)

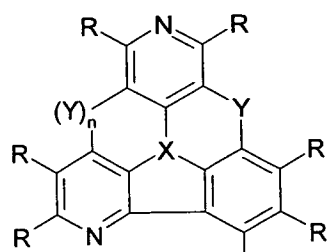


Formel (28b)

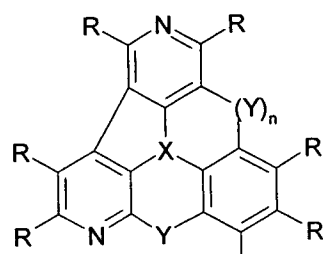


Formel (29a)

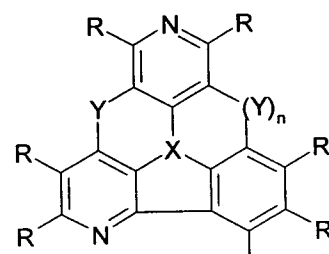
25



Formel (29b)



Formel (30a)



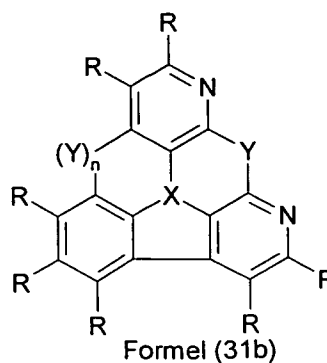
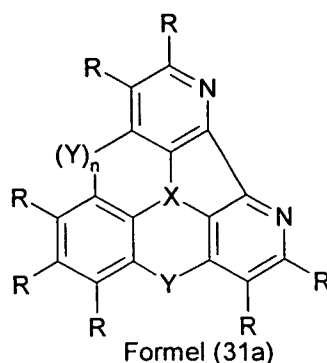
Formel (30b)

30

35

- 128 -

5



10

wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselben Bedeutungen haben, wie in Anspruch 1 aufgeführt;

15

oder dass die Verbindungen der Formeln (2) und (3) Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11a) bis (31b) sind, bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, durch eine bivalente bzw. höher valente Gruppe L, die jeweils statt einem Substituenten R in para-Position zu X gebunden ist, miteinander verbrückt sind;

20

oder dass die Verbindungen der Formel (4) Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11a) bis (31b) sind, bei denen jeweils zwei dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind.

25

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für N oder P steht, bevorzugt für N.

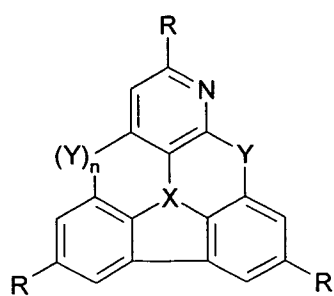
30

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S, C=O oder eine chemische Bindung steht.

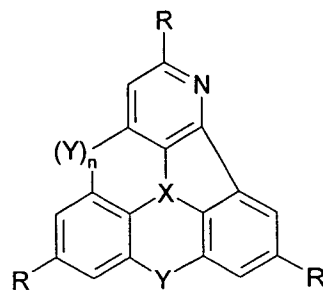
35

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) ausgewählt ist aus Verbindungen gemäß Formel (11d) bis (31e),

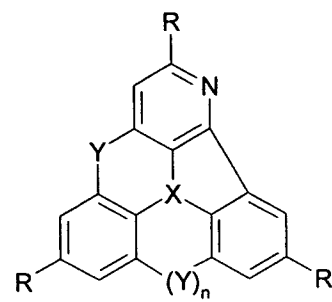
5



Formel (11d)

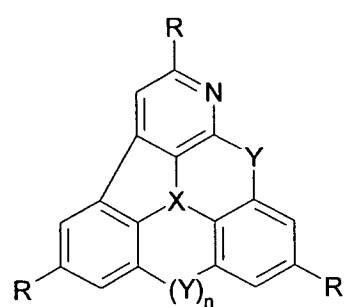


Formel (11e)

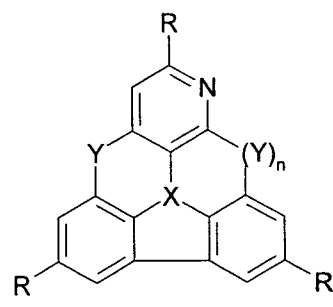


Formel (12d)

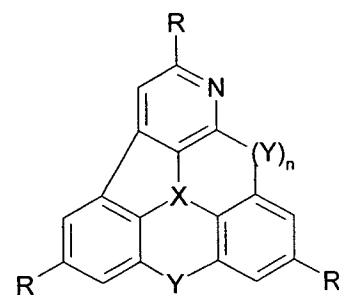
10



Formel (12e)

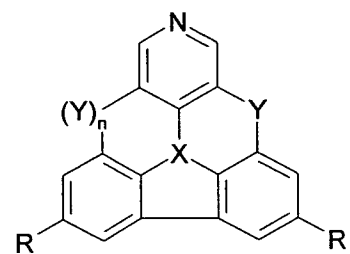


Formel (13d)

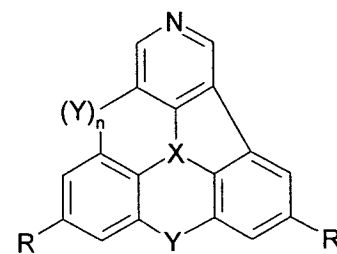


Formel (13e)

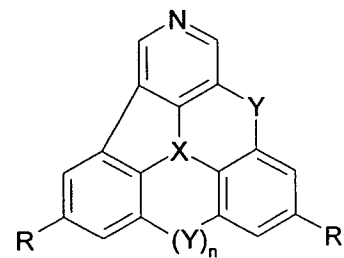
15



Formel (14d)



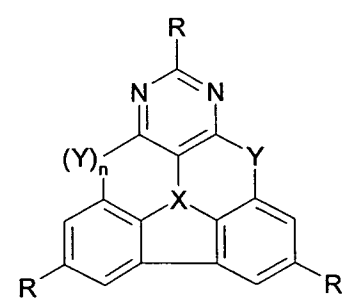
Formel (14e)



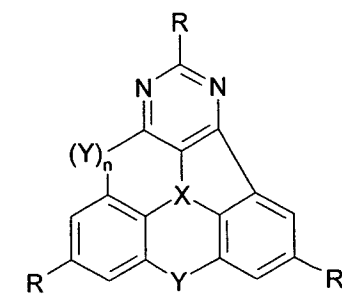
Formel (15d)

20

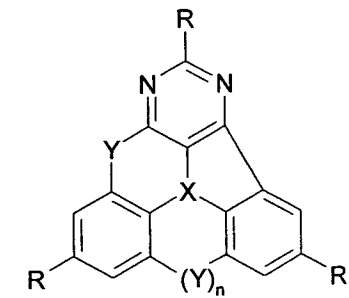
25



Formel (16e)



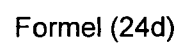
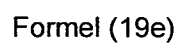
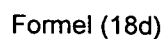
Formel (16d)



Formel (17e)

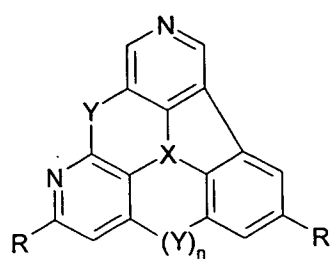
30

35

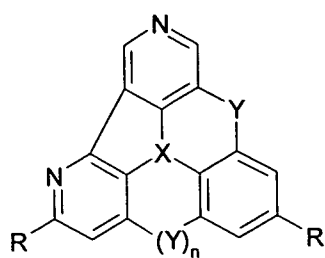


- 131 -

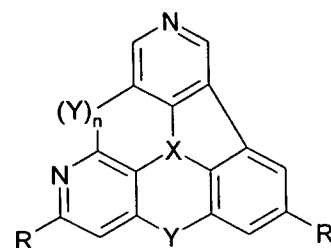
5



Formel (25d)

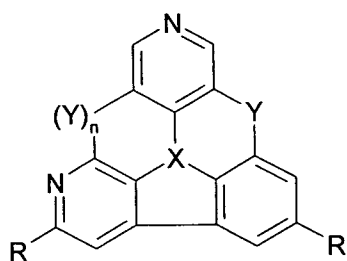


Formel (25e)

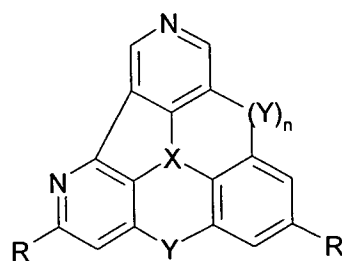


Formel (26d)

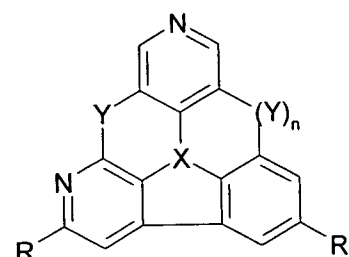
10



Formel (26e)

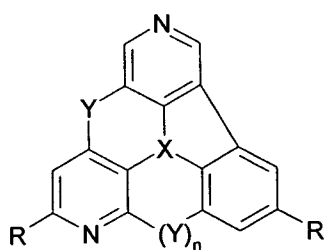


Formel (27d)

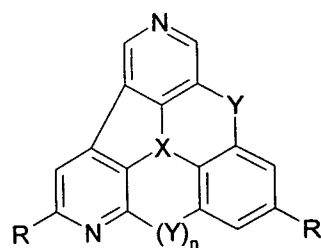


Formel (27e)

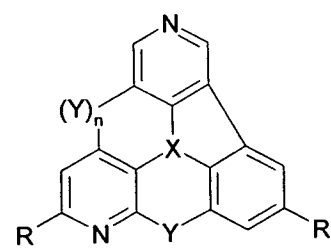
15



Formel (28d)

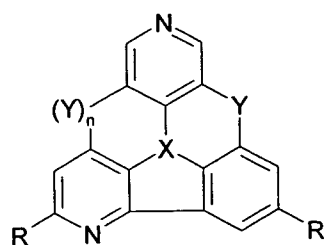


Formel (28e)

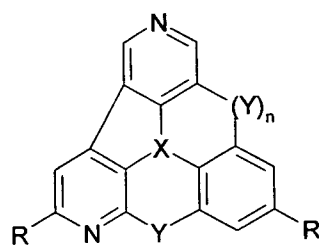


Formel (29d)

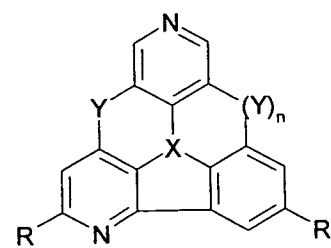
25



Formel (29e)



Formel (30d)



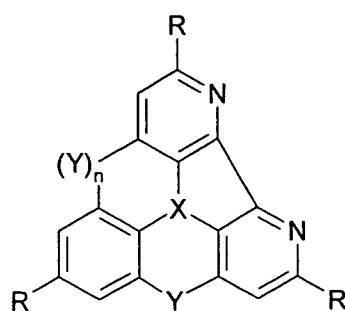
Formel (30e)

30

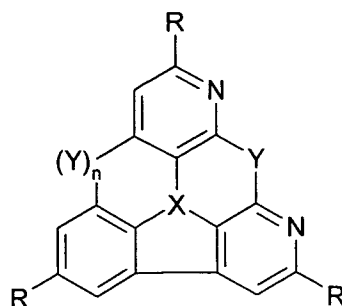
35

- 132 -

5



Formel (31d)



Formel (31e)

10

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und wobei die als unsubstituiert eingezeichneten Positionen auch ein Deuterium statt des Wasserstoffs tragen können;

15

oder dass die Verbindungen der Formeln (2) und (3) Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11d) bis (31e) sind, bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, durch eine bivalente bzw. höher valente Gruppe L, die jeweils statt einem Substituenten R in para-Position zu X gebunden ist, miteinander verbrückt sind;

20

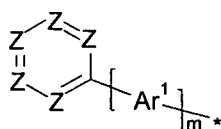
25

oder dass die Verbindungen der Formel (4) Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11d) bis (31e) sind, bei denen jeweils zwei dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind.

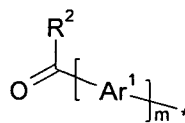
30

10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Substituent R, R¹ und/oder R², bevorzugt R, ausgewählt ist aus Strukturen gemäß den folgenden Formeln (32) bis (35),

35

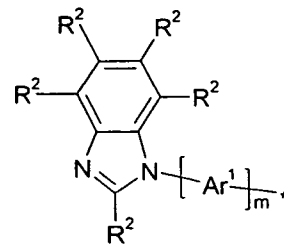
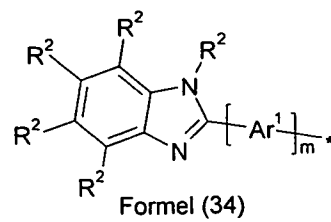


Formel (32)

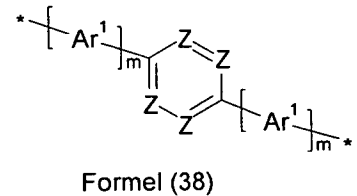
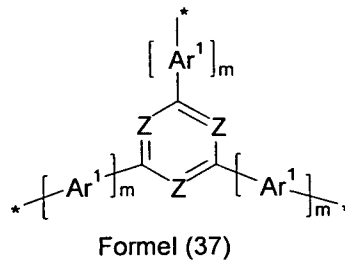
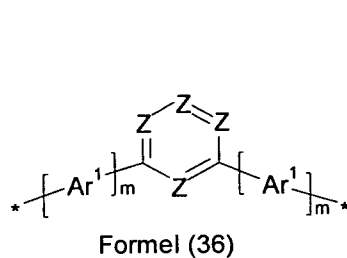


Formel (33)

- 133 -



und/oder dass mindestens eine Gruppe L ausgewählt ist aus
Strukturen der folgenden Formeln (36) bis (38),



wobei R² die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, * die Position der
Bindung der Gruppe gemäß Formel (32) bis (38) andeutet und weiter-
hin gilt:

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR² oder N, mit
der Maßgabe, dass eine Gruppe Z, zwei Gruppen Z oder drei
Gruppen Z für N stehen;

Ar¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Aryl-
oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 16 C-Atomen, welche durch einen
oder mehrere Reste R² substituiert sein kann;

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

und/oder dass mindestens ein Substituent R, R¹ und/oder R², bevor-
zugt R, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -NAr₂, Carbazol-
derivaten, Indenocarbazolderivaten, Indolocarbazolderivaten, Aza-
carbazolderivaten, Indolderivaten, Furanderivaten, Benzofuran-
derivaten, Dibenzofuranderivaten, Thiophenderivaten, Benzothiophen-

derivaten oder Dibenzothiophenderivaten, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein können.

- 5 11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, umfassend die Reaktionsschritte:
- a) Synthese des Grundgerüsts, welches nur durch eine Gruppe Y verbrückt ist;
 - b) Einführung der zweiten und gegebenenfalls dritten Gruppe Y, beispielsweise durch eine intramolekulare Ringschlussreaktion;
 - 10 c) optional Einführung des oder der Reste R.
12. Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei statt einem oder mehreren Resten R, R^1 und/oder R^2 eine oder mehrere Bindungen zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vor-
- 15 handen sind.
13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder eines Oligomers, Polymers bzw. Dendrimers nach Anspruch 12 in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in
- 20 einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.
14. Elektronische Vorrichtung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen
- 25 Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs),
- 30 organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“, enthaltend mindestens Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 12.

- 135 -

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder
mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Matrixmaterial für fluo-
reszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phos-
phoreszierende Emitter, in einer emittierenden Schicht und/oder als
5 Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht und/oder als
Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht
und/oder als Elektronen- bzw. Exzitonenblockiermaterials in einer
elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht
10 und/oder als Lochtransportmaterial in einer Lochtransport- bzw.
Lochinjektionsschicht enthält.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/006414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07D471/04 C07D471/22 C07D455/03 C07D471/14 C07D498/14 C07D519/00 C07D498/22 C07D513/14 C07D513/22 C07F7/08 C07F9/6568 C07F15/00 C07D513/04 C09K11/06 H05B33/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D C07F C09K H05B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	L. CRAWFORD ET AL: "Synthesis of azapyrrolo[3,2,1-jk]carbazoles, azaindolo[3,2,1-jk]carbazoles, and carbazole-1-carbonitriles by gas-phase cyclization of aryl radicals", SYNTHESIS, vol. 6, 8 January 2010 (2010-01-08), - 8 January 2010 (2010-01-08), pages 923-928, XP002623203, page 924; compounds 20-22 -----	1-11
X,P	US 2010/051928 A1 (FUKUZAKI EIJI [JP]) 4 March 2010 (2010-03-04) page 16 - page 24; examples claims ----- -/-	1-15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
17 February 2011	01/03/2011	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Stix-Malaun, Elke	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/006414

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J.B HENRY ET AL: "Calculation of the Redox Properties of Aromatics and Prediction of Their Coupling Mechanism and Oligomer Redox Properties", J. OF PHYSICAL CHEMISTRY A, vol. 113, no. 46, 10 February 2009 (2009-02-10), - 10 February 2009 (2009-02-10), pages 13023-13028, XP002623204, page 13024; compound e -----	1-11
X	ESHIMBETOV A G ET AL: "Theoretical and UV spectral study of isomeric 1-(quinolinyl)-beta-carbolines conformations", SPECTROCHIMICA ACTA. PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 67, no. 3-4, 1 July 2007 (2007-07-01), pages 1139-1143, XP025319153, ISSN: 1386-1425, DOI: DOI:10.1016/J.SAA.2006.07.054 [retrieved on 2007-05-25] page 1140; compound 9 -----	1-11
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1 January 2007 (2007-01-01), I.G.Abramov et al: "Synthesis of six-membered O-, N- and S-containing heterocyclic compounds condensed with phthalonitrile fragment", XP002623205, Database accession no. 2005:1029337 * abstract	1-11
X	& IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII, KHIMIYA I KHIMICHESKAYA TEKHNologIYA, vol. 47, no. 6, 1 January 2007 (2007-01-01), - 1 January 2007 (2007-01-01), pages 18-23, * abstract -----	1-11
X	I. HELD ET AL: "The stability of acylpyridinium cations and their relation to the catalytic activity of pyridine bases", SYNTHESIS, vol. 9, 13 April 2005 (2005-04-13), - 13 April 2005 (2005-04-13), pages 1425-1430, XP002623206, page 1427; compound 18 ----- -/--	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/006414

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	P. MOLINA ET AL: "Iminophosphorane-mediated syntheses of the fascaplysin alkaloid of marine origin and nitramarine", TETRAHEDRON LETTERS, vol. 35, no. 47, 1 January 1994 (1994-01-01), - 1 January 1994 (1994-01-01), pages 8851-8854, XP002623207, page 8852; compound 6 -----	1-11
Y	WO 2007/031165 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PARHAM AMIR [DE]; HEUN SUSANNE [DE]; VESTWEBER) 22 March 2007 (2007-03-22) examples claims -----	1-15
Y	US 2009/230857 A1 (CHOI BYOUNG-KI [KR] ET AL) 17 September 2009 (2009-09-17) examples claims -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/006414

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010051928 A1	04-03-2010	JP 2010087496 A	15-04-2010
WO 2007031165 A2	22-03-2007	DE 102005043163 A1	15-03-2007
		EP 1924670 A2	28-05-2008
		EP 2248869 A2	10-11-2010
		JP 2009512628 T	26-03-2009
		US 2009295275 A1	03-12-2009
US 2009230857 A1	17-09-2009	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
INV.	C07D471/04	C07D471/22	C07D455/03	C07D471/14
	C07D519/00	C07D498/22	C07D513/14	C07D513/22
	C07F9/6568	C07F15/00	C07D513/04	C09K11/06
				H05B33/14
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)				
C07D C07F C09K H05B				
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)				
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile			Betr. Anspruch Nr.
X,P	L. CRAWFORD ET AL: "Synthesis of azapyrrolo[3,2,1-jk]carbazoles, azaindolo[3,2,1-jk]carbazoles, and carbazole-1-carbonitriles by gas-phase cyclization of aryl radicals", SYNTHESIS, Bd. 6, 8. Januar 2010 (2010-01-08), - 8. Januar 2010 (2010-01-08), Seiten 923-928, XP002623203, Seite 924; Verbindungen 20-22			1-11
X,P	US 2010/051928 A1 (FUKUZAKI EIJI [JP]) 4. März 2010 (2010-03-04) Seite 16 - Seite 24; Beispiele Ansprüche			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" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist				
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
17. Februar 2011			01/03/2011	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Stix-Malaun, Elke	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	J.B HENRY ET AL: "Calculation of the Redox Properties of Aromatics and Prediction of Their Coupling Mechanism and Oligomer Redox Properties", J. OF PHYSICAL CHEMISTRY A, Bd. 113, Nr. 46, 10. Februar 2009 (2009-02-10), - 10. Februar 2009 (2009-02-10), Seiten 13023-13028, XP002623204, Seite 13024; Verbindung e -----	1-11
X	ESHIMBETOV A G ET AL: "Theoretical and UV spectral study of isomeric 1-(quinolinyl)-beta-carbolines conformations", SPECTROCHIMICA ACTA. PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 67, Nr. 3-4, 1. Juli 2007 (2007-07-01), Seiten 1139-1143, XP025319153, ISSN: 1386-1425, DOI: DOI:10.1016/J.SAA.2006.07.054 [gefunden am 2007-05-25] Seite 1140; Verbindung 9 -----	1-11
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1. Januar 2007 (2007-01-01), I.G.Abramov et al: "Synthesis of six-membered O-, N- and S-containing heterocyclic compounds condensed with phthalonitrile fragment", XP002623205, Database accession no. 2005:1029337 * Zusammenfassung	1-11
X	& IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII, KHIMIYA I KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA, Bd. 47, Nr. 6, 1. Januar 2007 (2007-01-01), - 1. Januar 2007 (2007-01-01), Seiten 18-23, * Zusammenfassung -----	1-11
X	I. HELD ET AL: "The stability of acylpyridinium cations and their relation to the catalytic activity of pyridine bases", SYNTHESIS, Bd. 9, 13. April 2005 (2005-04-13), - 13. April 2005 (2005-04-13), Seiten 1425-1430, XP002623206, Seite 1427; Verbindung 18 -----	1-11
	-/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	P. MOLINA ET AL: "Iminophosphorane-mediated syntheses of the fascaplysin alkaloid of marine origin and nitramarine", TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 35, Nr. 47, 1. Januar 1994 (1994-01-01), - 1. Januar 1994 (1994-01-01), Seiten 8851-8854, XP002623207, Seite 8852; Verbindung 6 -----	1-11
Y	WO 2007/031165 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PARHAM AMIR [DE]; HEUN SUSANNE [DE]; VESTWEBER) 22. März 2007 (2007-03-22) Beispiele Ansprüche -----	1-15
Y	US 2009/230857 A1 (CHOI BYOUNG-KI [KR] ET AL) 17. September 2009 (2009-09-17) Beispiele Ansprüche -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/006414

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2010051928 A1	04-03-2010	JP 2010087496 A	15-04-2010
WO 2007031165 A2	22-03-2007	DE 102005043163 A1	15-03-2007
		EP 1924670 A2	28-05-2008
		EP 2248869 A2	10-11-2010
		JP 2009512628 T	26-03-2009
		US 2009295275 A1	03-12-2009
US 2009230857 A1	17-09-2009	KEINE	