(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 30 380 T2** 2007.08.30

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 090 911 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 30 380.2**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 121 754.6**
(96) Europäischer Anmeldetag: **05.10.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.04.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **30.08.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.08.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C07C 255/58*** (2006.01)
C07C 255/59 (2006.01)
C07C 255/52 (2006.01)
C07F 9/40 (2006.01)
C07F 9/54 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
28525499 06.10.1999 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Sony Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Müller - Hoffmann & Partner Patentanwälte, 81667 München

(72) Erfinder:
Ichimura, Mari, Shinagawa-ku, Tokyo, JP;
Ishibashi, Tadashi, Shinagawa-ku, Tokyo, JP;
Tamura, Shinichiro, Shinagawa-ku, Tokyo, JP

(54) Bezeichnung: **Bis(aminostyryl)anthracenverbindungen, ihre Synthese-Zwischenprodukte und ein Verfahren zu ihrer Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

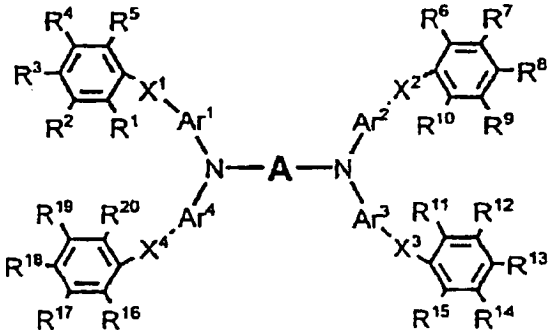
Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Bis(aminostyryl)anthracenverbindung, wobei die Anthracenverbindung zur Verwendung als ein organisches Lumineszenzmaterial geeignet ist, das Licht einer gewünschten Farbe emittiert.

[0002] Organische elektrolumineszente Elemente (EL-Elemente) ziehen heutzutage Aufmerksamkeit auf sich als Komponenten, die für flache Anzeigetafel-Displays geeignet sind, die spontan Licht emittieren, bei hohen Dotierungen bzw. Saaten (seeds) reagieren und unabhängig vom Blickwinkel sind. Dies hat für organische lumineszente Materialien als Bestandteil von EL-Elementen Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Ein Vorteil von organischen Lumineszenzmaterialien ist, dass sie gewünschte optische Eigenschaften gemäß ihres Molekulardesigns aufweisen. Daher ist es möglich, Lumineszenzmaterialien herzustellen, die irgendeine der drei Hauptfarben (Rot, Blau und Grün) emittieren. Eine Kombination dieser Lumineszenzmaterialien verwirklicht vollständig farbige organische Elektrolumineszenzelemente.

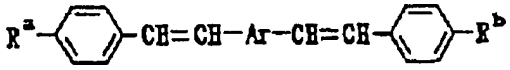
[0003] Die EP 0 866 110 A1 beschreibt ein lichtemittierendes Material, das dazu dient, Licht mit einer hohen Helligkeit zu emittieren und fast frei von Störungen in der Lichtemission ist, sowie eine organische EL-Vorrichtung, für die das lichtemittierende Material angepasst ist, wobei das Material die Formel (1) aufweist:



[1]

[0004] Eine Bis(aminostyryl)anthracenverbindung, dargestellt durch die nachfolgende allgemeine Formel [A] emittiert intensives Licht der Farben Blau bis Rot im sichtbaren Bereich, abhängig von den eingeführten Substituenten. Daher findet sie in verschiedenen Anwendungen, nicht begrenzt auf die Verwendung als Material für organische Elektrolumineszenzelemente, Verwendung. Diese kann sublimieren und bietet daher den Vorteil, durch Vakuumabscheidung einen gleichmäßigen amorphen Film zu bilden. Gegenwärtig ist es möglich, in gewissem Umfang die optischen Eigenschaften eines Materials durch Molekülorbitalberechnungen vorherzusagen. Jedoch ist es am wichtigsten, ein Verfahren zur effizienten Herstellung eines Materials, das für den praktischen Gebrauch notwendig ist, zu entwickeln.

Allgemeine Formel [A]



(worin Ar eine Arylgruppe bezeichnet, die einen Substituenten aufweisen kann, und R^a und R^b können identisch oder verschieden sein und bezeichnen jeweils ein Wasserstoffatom, eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, eine Arylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, eine Cyanogruppe, Halogengruppe, Nitrogruppe oder Alkoxygruppe).

[0005] Eine große Anzahl von Verbindungen, dargestellt durch die allgemeine Formel [A] wurde insoweit als organisches Lumineszenzmaterial hergestellt. Von den meisten wurde berichtet, dass sie Licht von Blau bis Grün emittieren und wenige dieser emittieren gelbes bis rotes Licht [Institute of Electric Information and Communication, Report on Technical Researches, Organic Electronics, 17, 7 (1992); Inorganic and Organic Electroluminescence 96, Berlin, 101 (1996); etc.]. Irgendein Verfahren für ihre effiziente Herstellung wurde niemals bereitgestellt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Die vorliegende Erfindung wurde im Hinblick auf das Vorangehende vervollständigt. Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung bereitzustellen, die als organisches Lumineszenzmaterial geeignet ist, um intensives Licht von gelber bis roter Farbe zu emittieren.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0007] Fig. 1 ist ein ^{1}H-NMR-Spektralatlas einer Bis(aminostyryl)anthracenverbindung (dargestellt durch die Strukturformel (18)-2), hergestellt gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0008] Fig. 2 ist ein ^{1}H-NMR-Spektralatlas einer Bis(aminostyryl)anthracenverbindung (dargestellt durch die Strukturformel (25)-2), hergestellt gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0009] Fig. 3 ist ein ^{1}H-NMR-Spektralatlas einer Bis(aminostyryl)anthracenverbindung (dargestellt durch die Strukturformel (18)-11), hergestellt gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0010] Fig. 4 ist ein ^{1}H-NMR-Spektralatlas von Diphosphonsäureester (dargestellt durch die Strukturformel (35)-1) als ein Synthese-Zwischenprodukt, das in der vorliegenden Erfindung beschrieben wird;

[0011] Fig. 5 ist ein ^{1}H-NMR-Spektralatlas von Diphosphonsäureester (dargestellt durch die Strukturformel (37)-1) als ein Synthese-Zwischenprodukt, das in der vorliegenden Erfindung beschrieben wird;

[0012] Fig. 6 ist ein ^{1}H-NMR-Spektralatlas von Diphosphonsäureester (dargestellt durch die Strukturformel [VII]-1) als ein Synthese-Zwischenprodukt, das in der vorliegenden Erfindung beschrieben wird;

[0013] Fig. 7 ist ein ^{1}H-NMR-Spektralatlas von 2,6-Di(brommethyl)anthracen-9,10-dicarbonitril (dargestellt durch die Strukturformel [IX]-1) als ein Synthese-Zwischenprodukt, das in der vorliegenden Erfindung beschrieben wird;

[0014] Fig. 8 ist ein ^{1}H-NMR-Spektralatlas von 2,6-Di(brommethyl)anthracen-9-carbonitril (dargestellt durch die Strukturformel [IX]-2) als ein Synthese-Zwischenprodukt, das in der vorliegenden Erfindung beschrieben wird;

[0015] Fig. 9 ist eine schematische Querschnittsansicht, die einen wichtigen Teil eines erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzelements zeigt;

[0016] Fig. 10 ist eine schematische Querschnittsansicht, die einen wichtigen Teil eines weiteren erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzelements zeigt;

[0017] Fig. 11 ist eine schematische Querschnittsansicht, die einen wichtigen Teil eines weiteren erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzelements zeigt;

[0018] Fig. 12 ist eine schematische Querschnittsansicht, die einen wichtigen Teil eines weiteren erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzelements zeigt; und

[0019] Fig. 13 ist ein Diagramm, das eine flache Anzeigetafel eines mehrfarbigen oder vollfarbigen Typs zeigt, der das erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzelement verwendet.

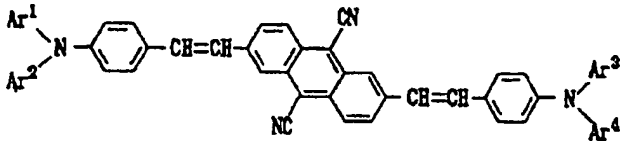
DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0020] Die Erfinder haben intensive Studien durchgeführt, um die oben erwähnten Probleme zu lösen.

[0021] Die erfindungsgemäß hergestellte Verbindung kann effektiv als organisches Lumineszenzmaterial verwendet werden, das Licht im Bereich von gelber bis roter Farbe emittiert. Zusätzlich hat es einen hohen Glasübergangspunkt und einen hohen Schmelzpunkt. Es ist elektrisch, thermisch und chemisch stabil. Es nimmt ohne weiteres einen amorphen Glaszustand an und ermöglicht daher Dampfabscheidung.

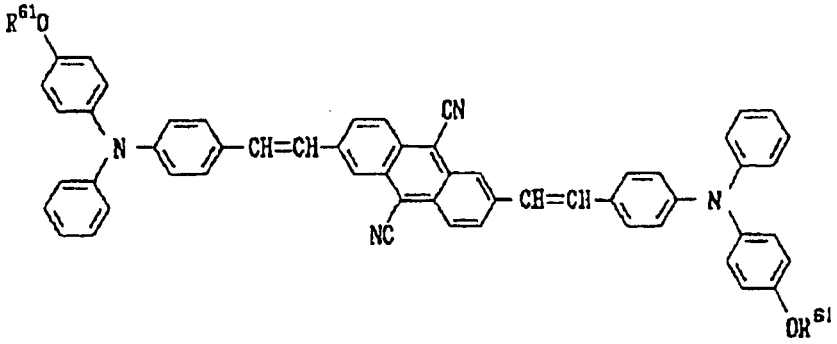
[0022] Die erfindungsgemäß hergestellte Verbindung ist eine, die durch die nachfolgende allgemeine Formel (6) dargestellt ist.

Allgemeine Formel (6)



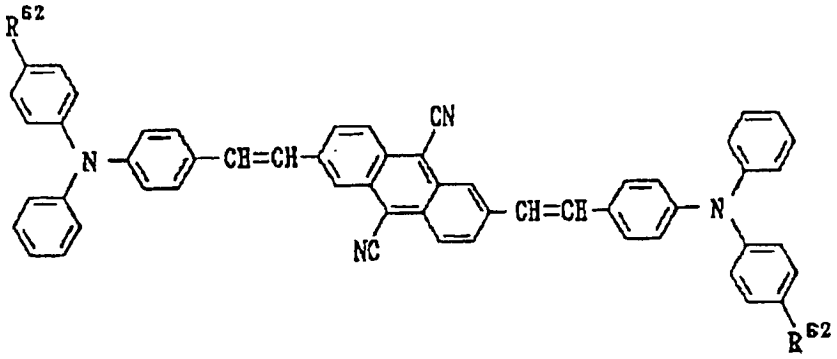
(worin Ar^1, Ar^2, Ar^3 und Ar^4 identisch oder verschieden sind, wobei jedes eine Arylgruppe bezeichnet, die einen Substituenten aufweisen kann, worin das Verfahren der Erfindung eine Verbindung ergibt, die dargestellt wird durch die nachfolgenden allgemeinen Formeln (13), (14), (15), (16), (17), (17') oder (17'').

Allgemeine Formel (13)



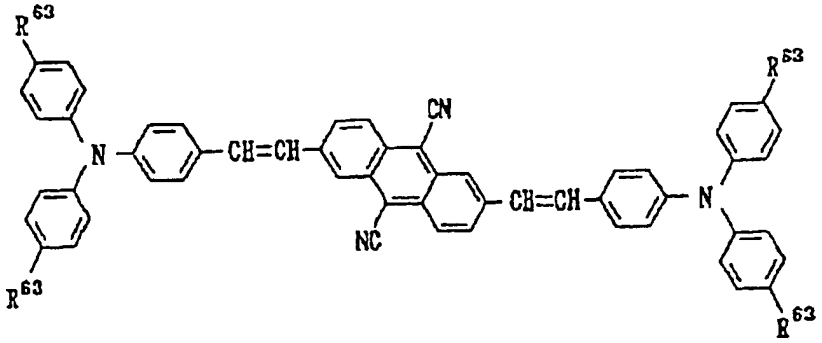
(worin R^{61} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

Allgemeine Formel (14)



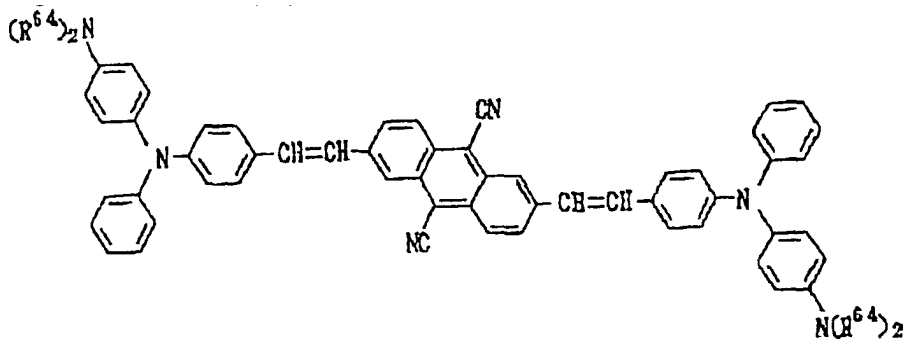
(worin R^{62} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

Allgemeine Formel (15)



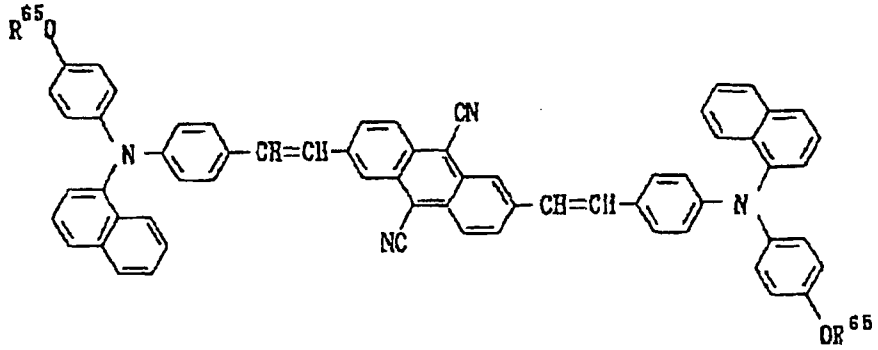
(worin R^{63} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe oder Kohlenwasserstoffoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

Allgemeine Formel (16)



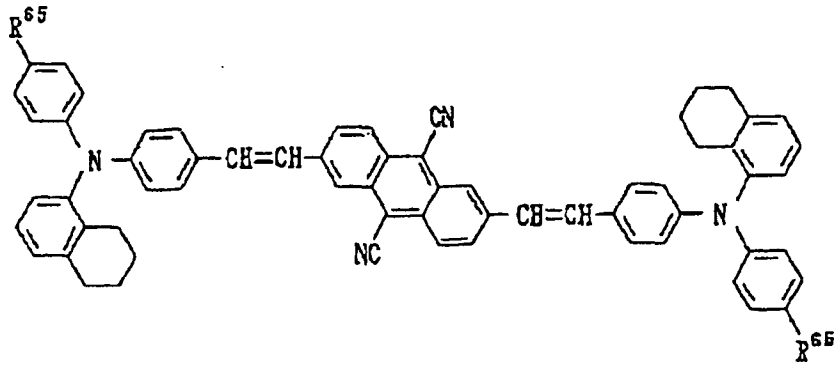
(worin R^{64} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

Allgemeine Formel (17)



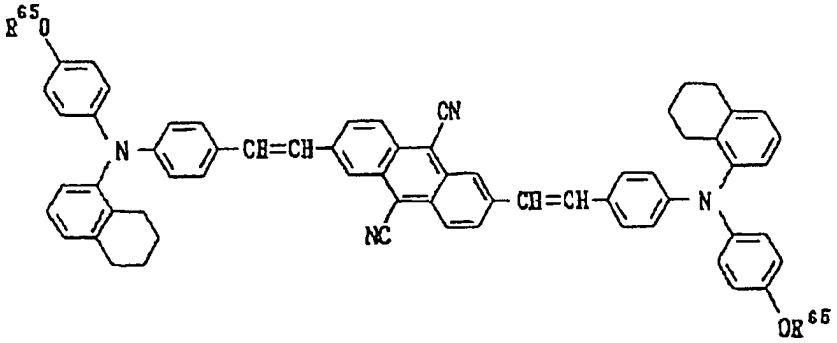
(worin R^{65} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

Allgemeine Formel (17')



(worin R^{65} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

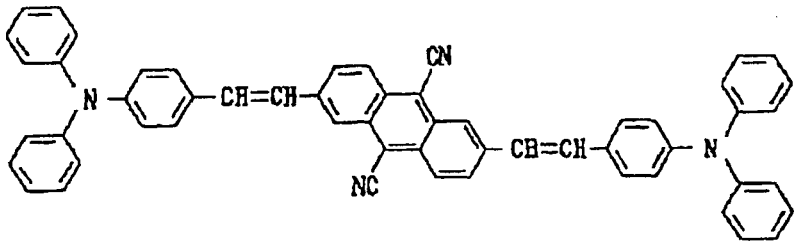
Allgemeine Formel (17'')



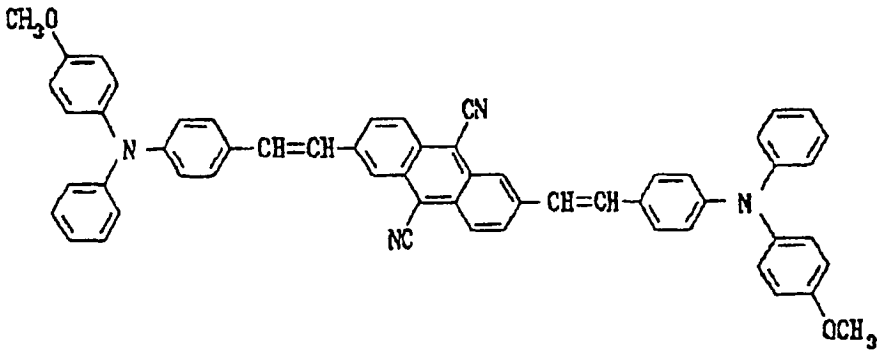
(worin R^{65} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet).

[0023] Die erfindungsgemäß hergestellte Verbindung wird durch jene veranschaulicht, die durch die nachfolgenden Strukturformeln (18)-1, (18)-2, (18)-2', (18)-3, (18)-4, (18)-5, (18)-7, (18)-8, (18)-9, (18)-10, (18)-10', (18)-10'' oder (18)-11 dargestellt sind:

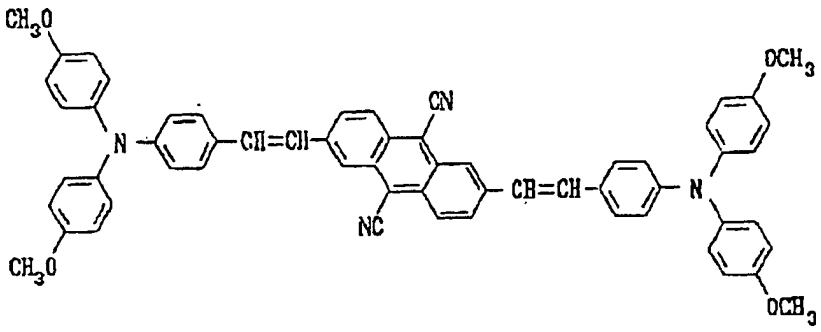
Strukturformel (18)-1



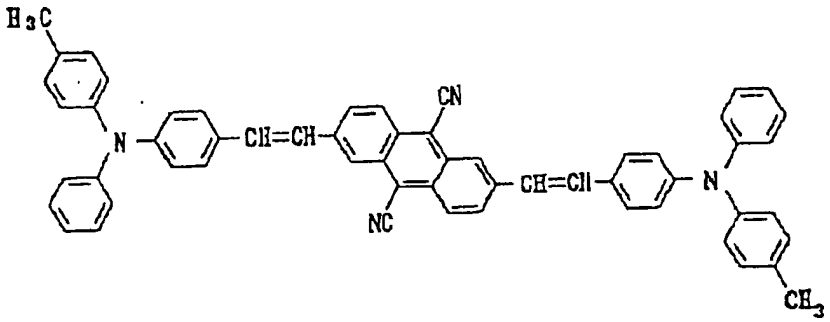
Strukturformel (18)-2



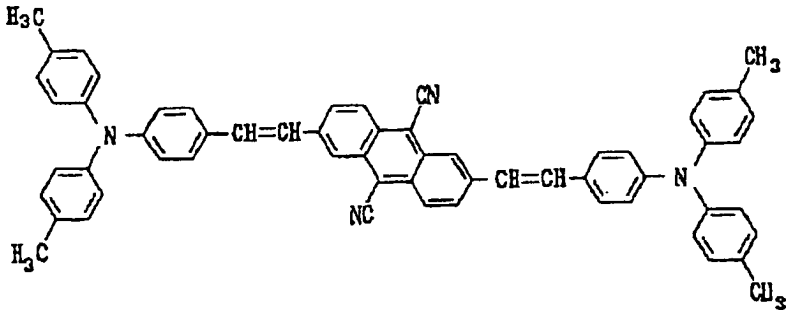
Strukturformel (18)-2'



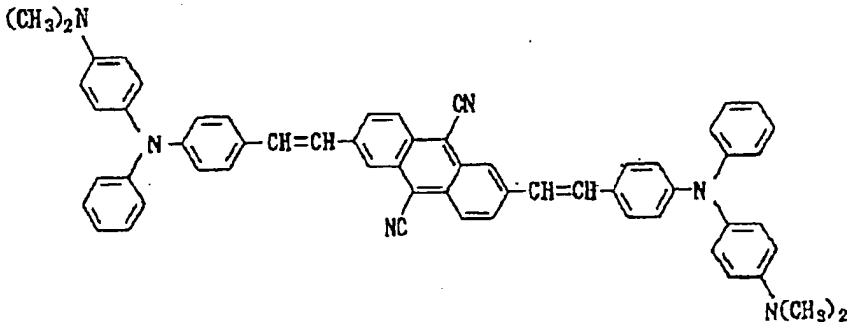
Strukturformel (18)-3



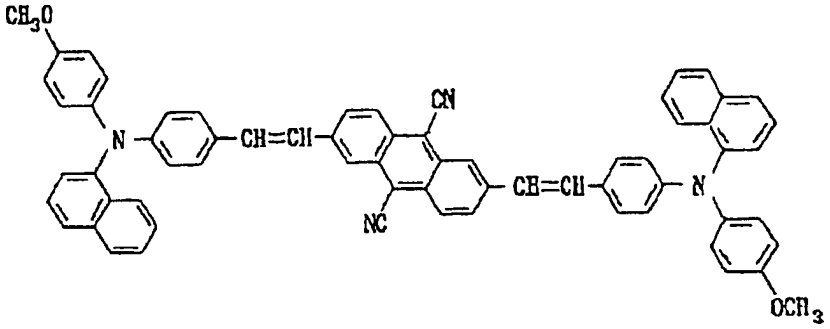
Strukturformel (18)-4



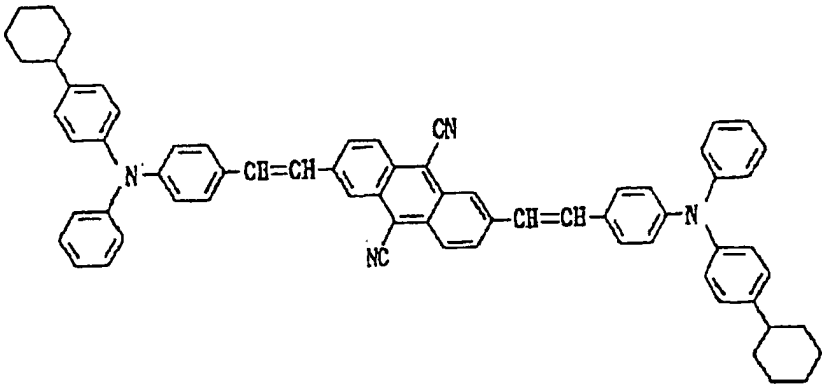
Strukturformel (18)-5



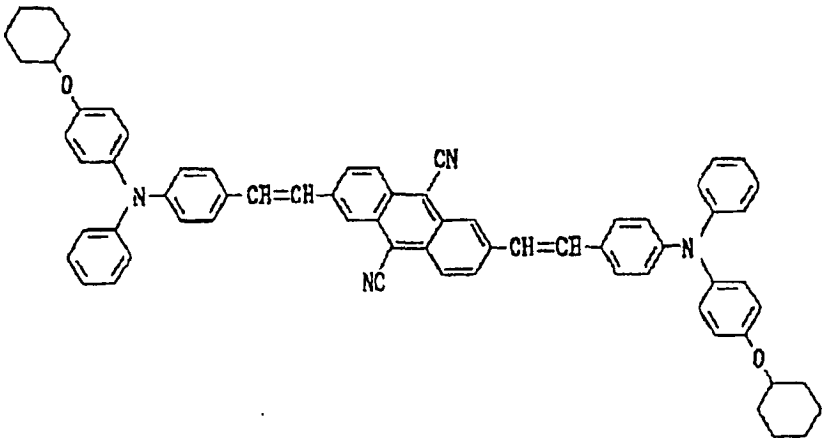
Strukturformel (18)-7



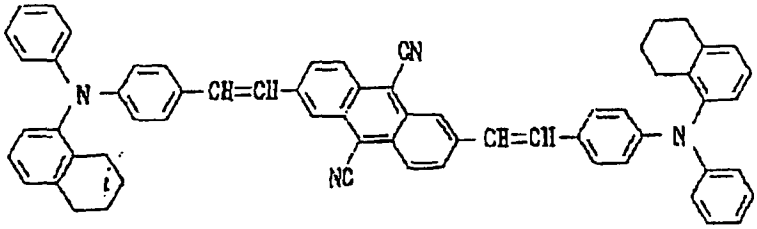
Strukturformel (18)-8



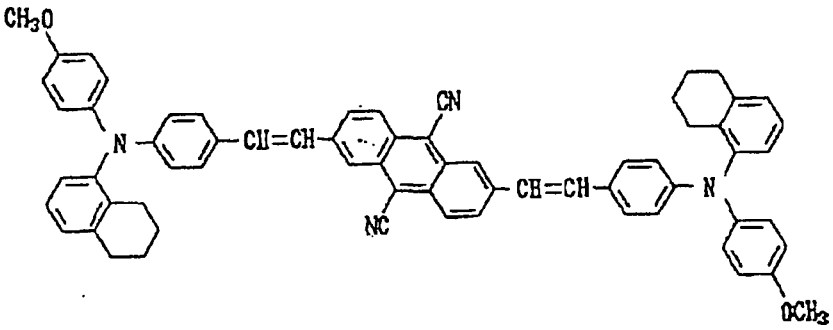
Strukturformel (18)-9



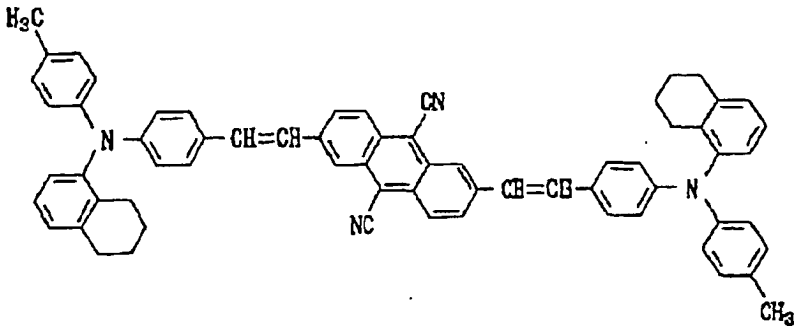
Strukturformel (18)-10



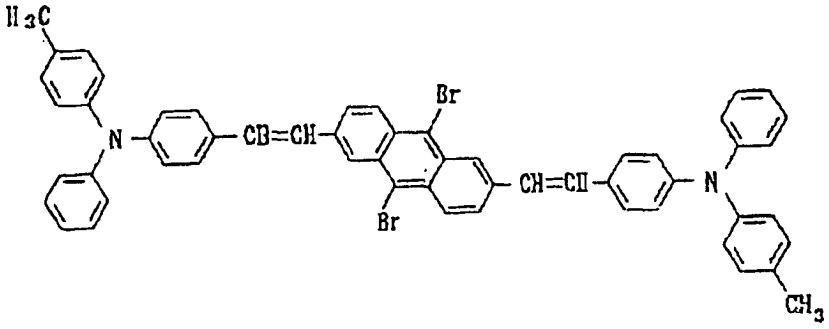
Strukturformel (18)-10'



Strukturformel (18)-10"

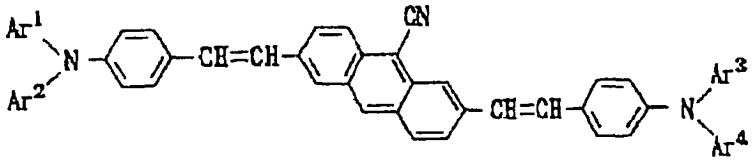


Strukturformel (18)-11



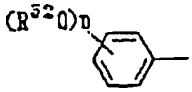
[0024] Die erfindungsgemäß hergestellte Verbindung sollte bevorzugt eine sein, die durch die nachfolgende allgemeine Formel dargestellt ist:

Allgemeine Formel (19)

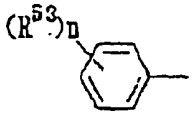


(worin Ar^1, Ar^2, Ar^3 und Ar^4 gleich oder verschieden sind und jeweils eine Arylgruppe, die einen Substituenten haben kann, bezeichnen, und wenn ein Substituent vorhanden ist, die Arylgruppe eine ist, die ausgewählt ist aus den Arylgruppen, dargestellt durch die nachfolgenden allgemeinen Formeln (7), (8), (9), (10), (11), (12), (12') oder (12"):

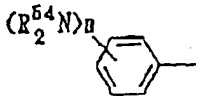
Allgemeine Formel (7)



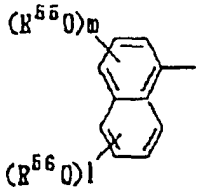
Allgemeine Formel (8)



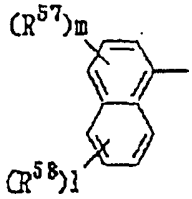
Allgemeine Formel (9)



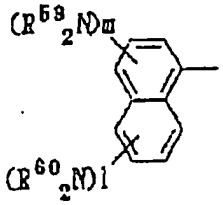
Allgemeine Formel (10)



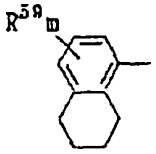
Allgemeine Formel (11)



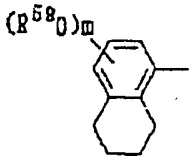
Allgemeine Formel (12)



Allgemeine Formel (12')



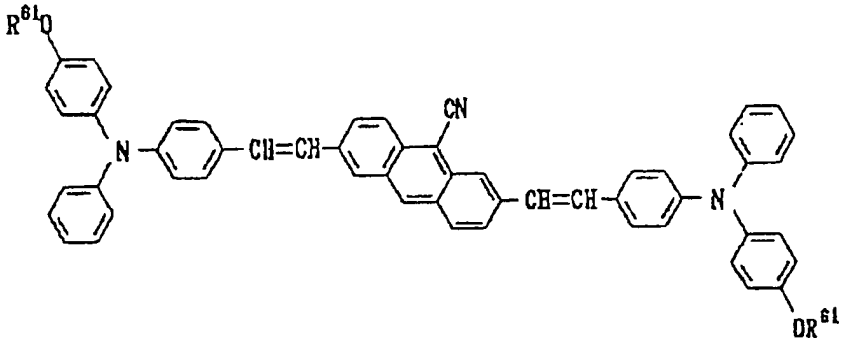
Allgemeine Formel (12")



(worin R^{52}, R^{53} und R^{54} jeweils eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit ein oder mehr Kohlenstoffatomen bezeichnen; R^{55}, R^{56}, R^{57}, R^{58}, R^{59} und R^{60} gleich oder verschieden sind und jeweils eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit ein oder mehr Kohlenstoffatomen darstellen; n eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist; m eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist; und 1 eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist).

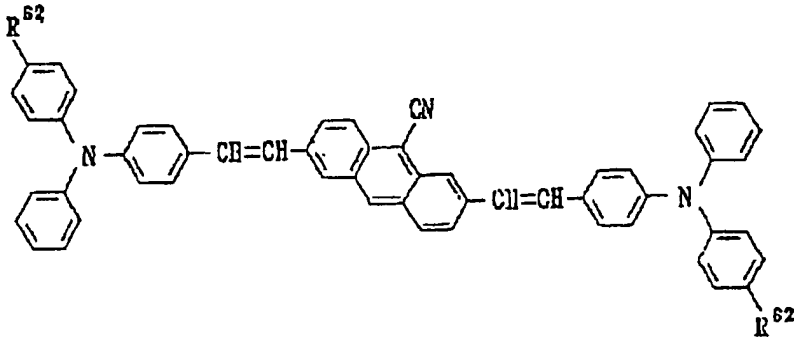
[0025] Um noch konkreter zu sein, sollte die erfindungsgemäß hergestellte Verbindung bevorzugt eine sein, die dargestellt ist durch die nachfolgenden allgemeinen Formeln (20), (21), (22), (23), (24), (24') oder (24"):

Allgemeine Formel (20)



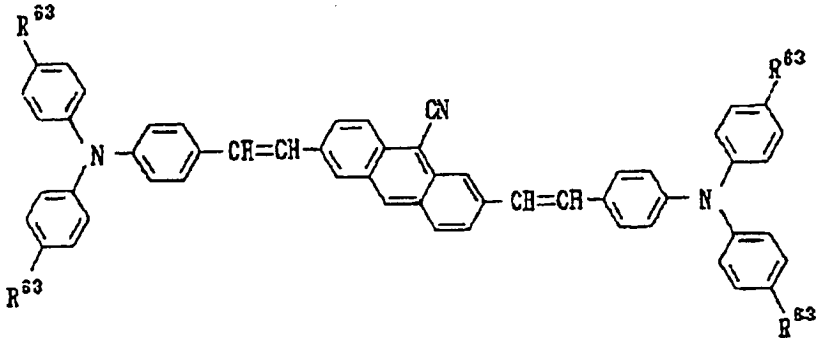
(worin R^{61} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

Allgemeine Formel (21)



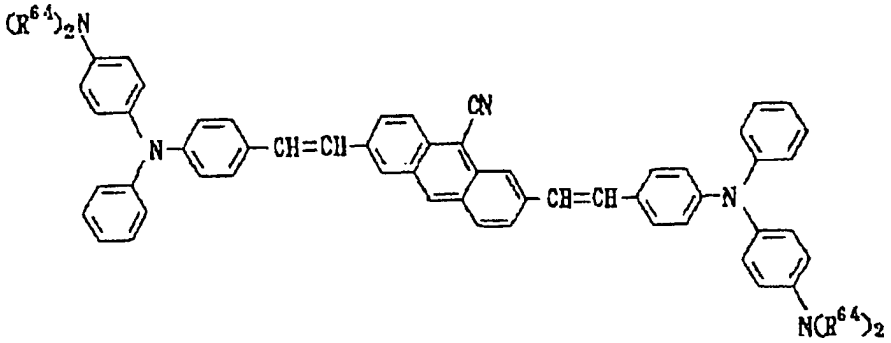
(worin R^{62} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

Allgemeine Formel (22)



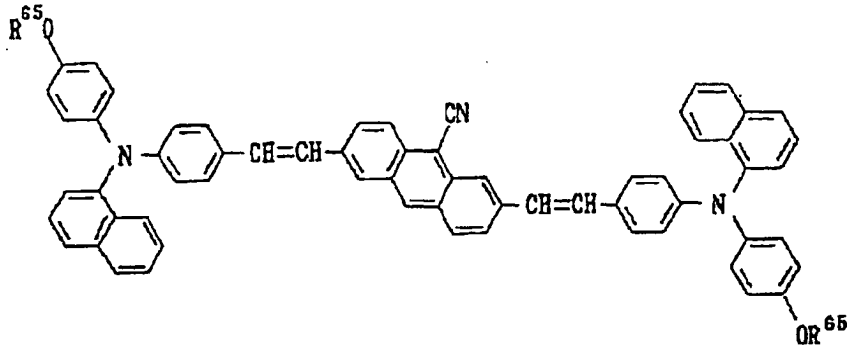
(worin R^{63} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe oder Kohlenwasserstoffoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

Allgemeine Formel (23)



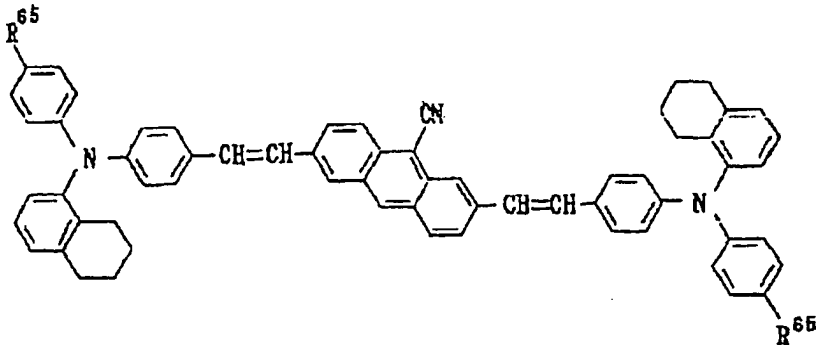
(worin R^{64} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

Allgemeine Formel (24)



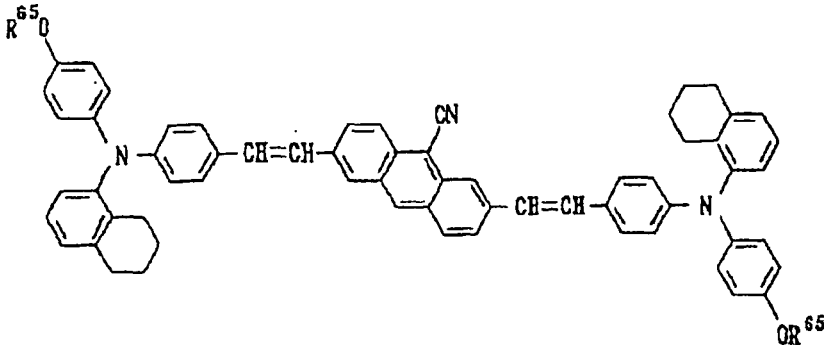
(worin R^{65} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

Allgemeine Formel (24')



(worin R^{65} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

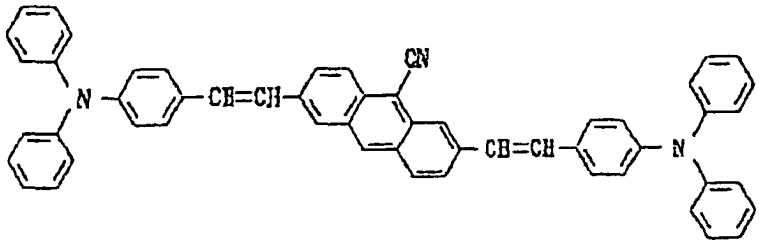
Allgemeine Formel (24'')



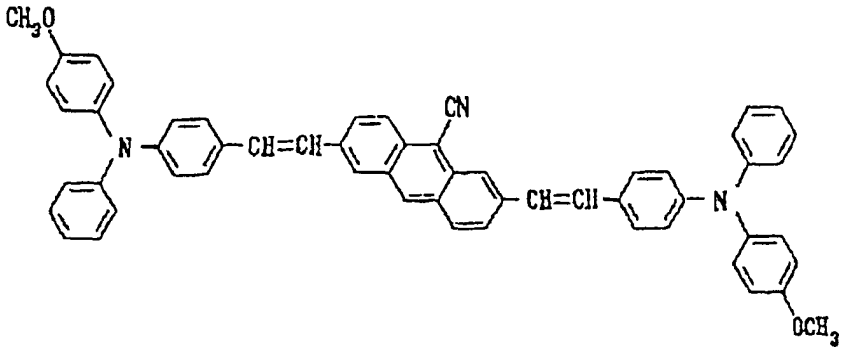
(worin R^{65} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet).

[0026] Die erfindungsgemäß hergestellte Verbindung wird durch jene veranschaulicht, die durch die nachfolgenden Strukturformeln dargestellt sind: (25)-1, (25)-2, (25)-2', (25)-3, (25)-4, (25)-5, (25)-6, (25)-6', (25)-7, (25)-8, (25)-9, (25)-10, (25)-10', (25)-10'' oder (25)-11:

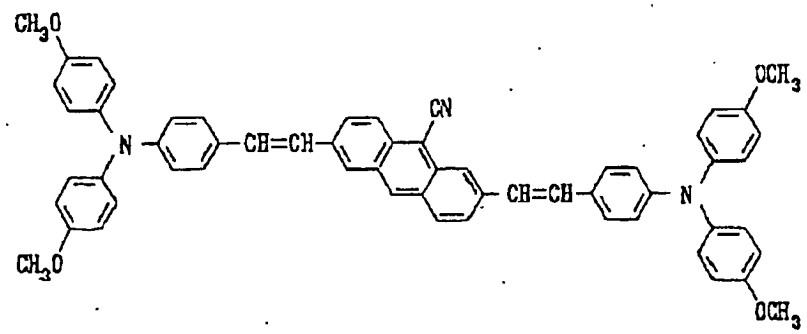
Strukturformel (25)-1



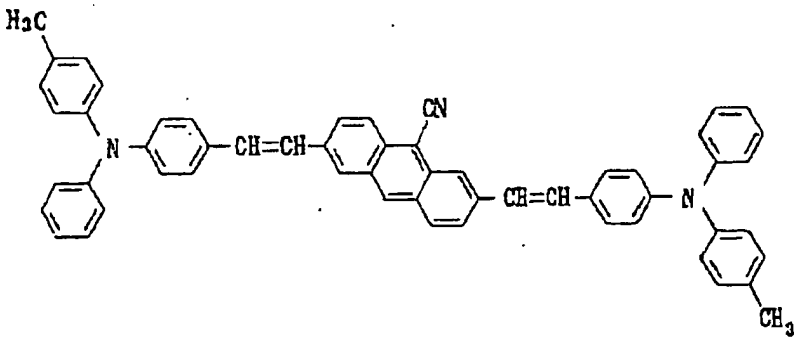
Strukturformel (25)-2



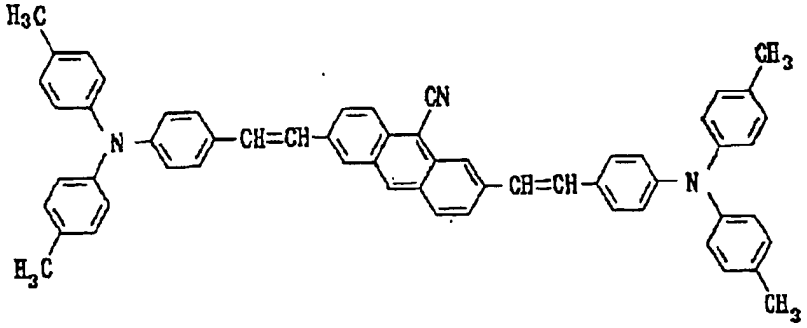
Strukturformel (25)-2'



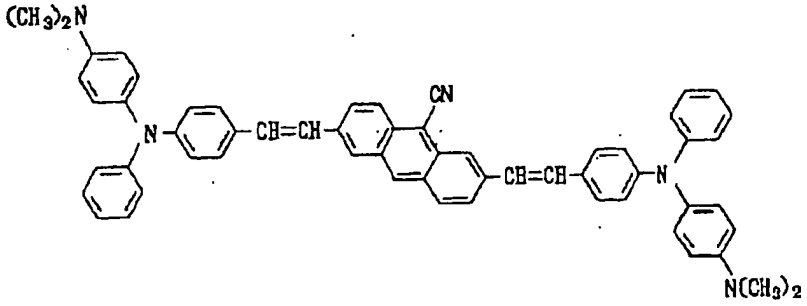
Strukturformel (25)-3



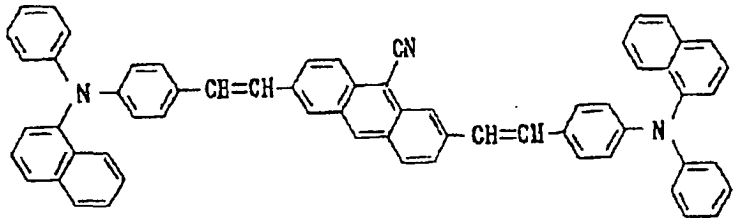
Strukturformel (25)-4



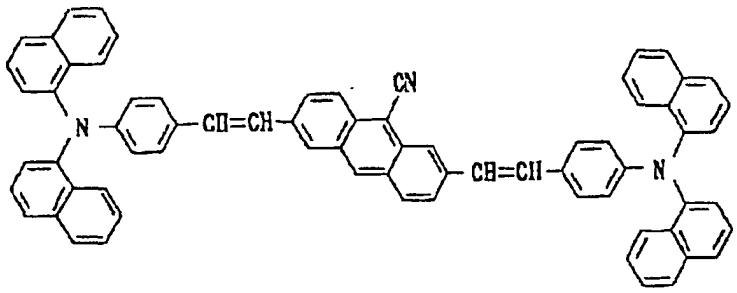
Strukturformel (25)-5



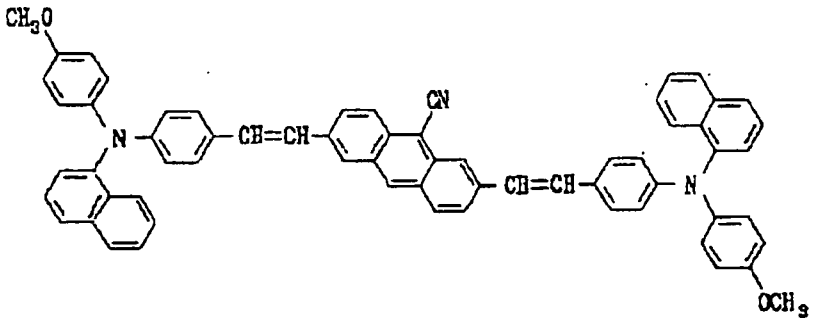
Strukturformel (25)-6



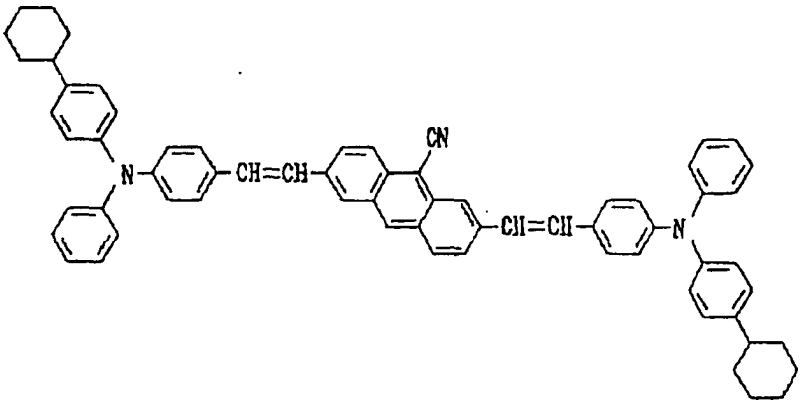
Strukturformel (25)-6'



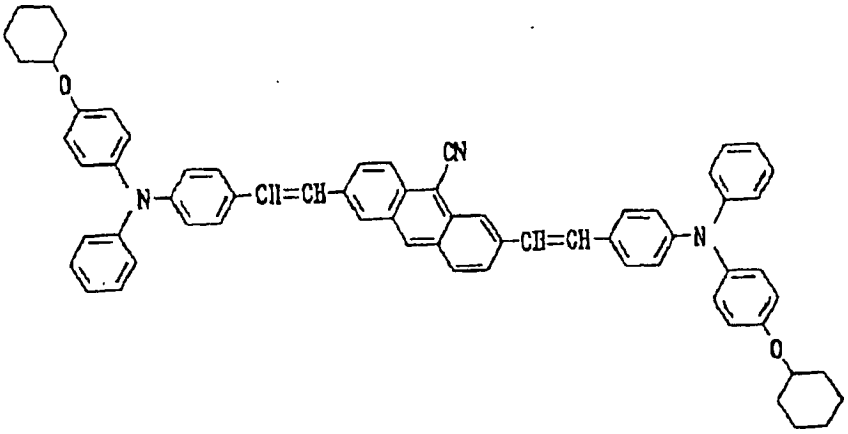
Strukturformel (25)-7



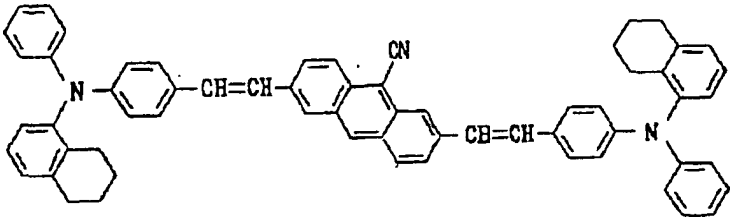
Strukturformel (25)-8



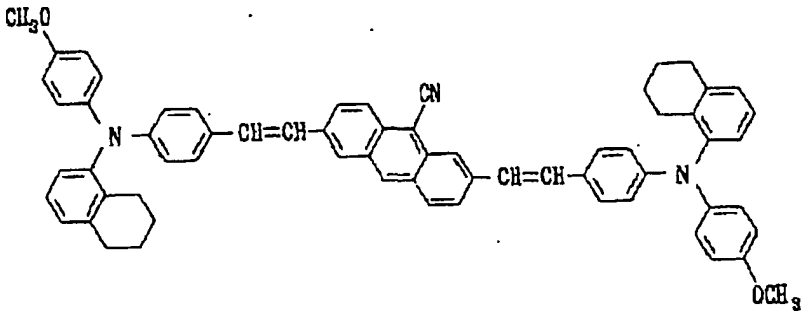
Strukturformel (25)-9



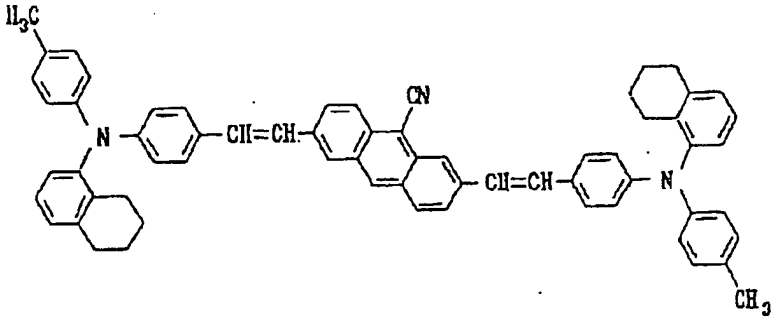
Strukturformel (25)-10



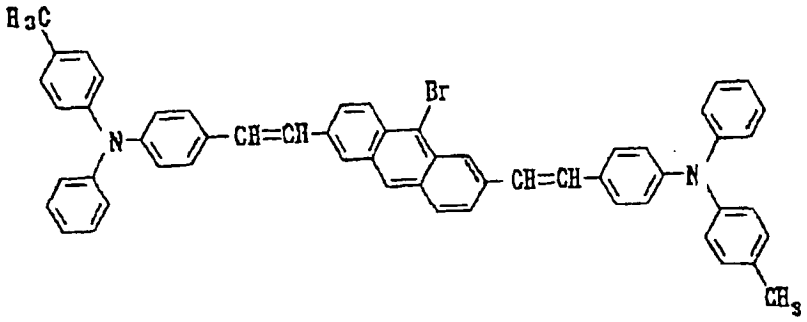
Strukturformel (25)-10'



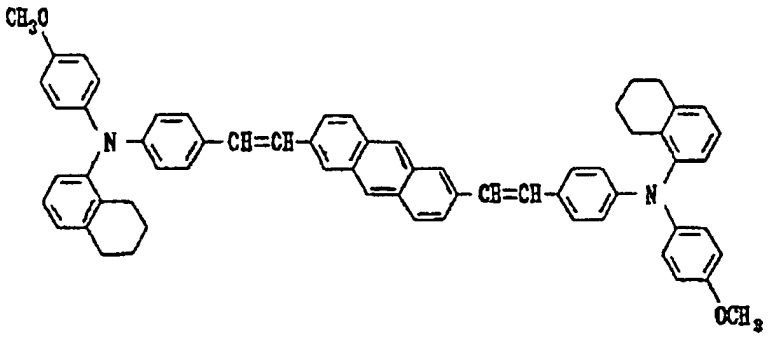
Strukturformel (25)-10''



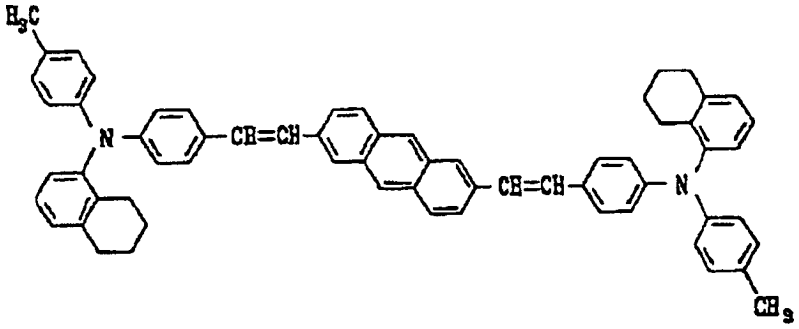
Strukturformel (25)-11



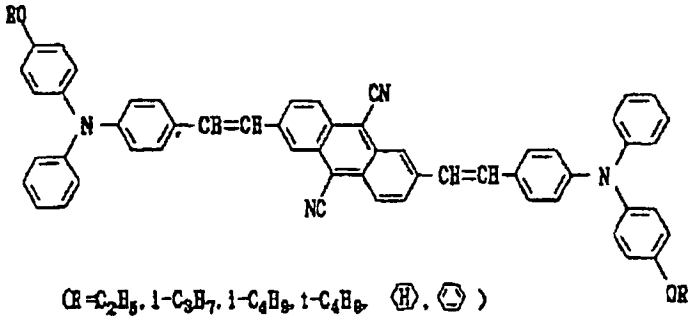
Strukturformel (32)-10'

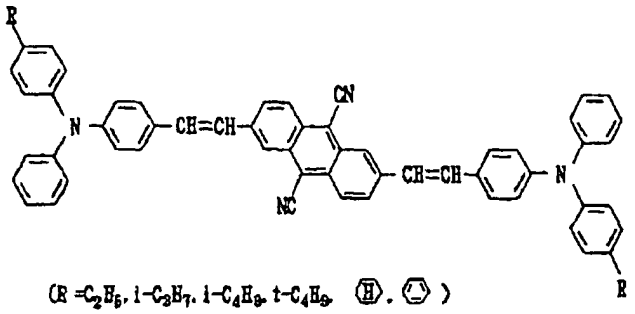


Strukturformel (32)-10"

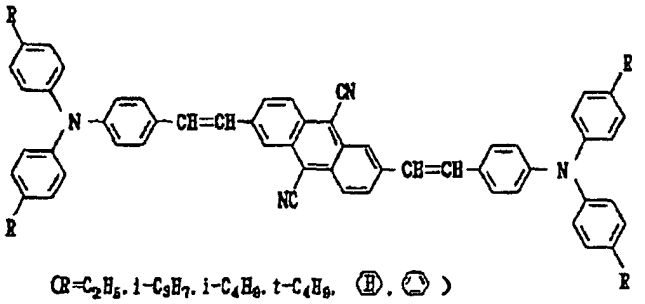


[0027] Andere Beispiele der hergestellten Verbindung der vorliegenden Erfindung sind nachfolgend aufgelistet:

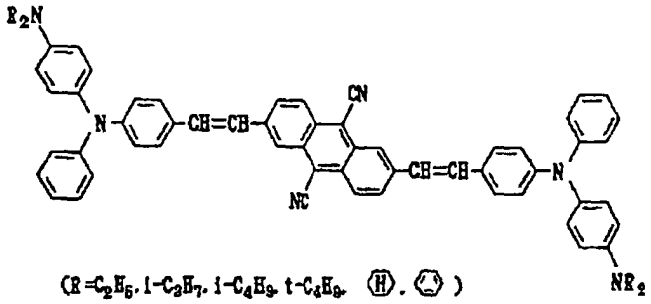




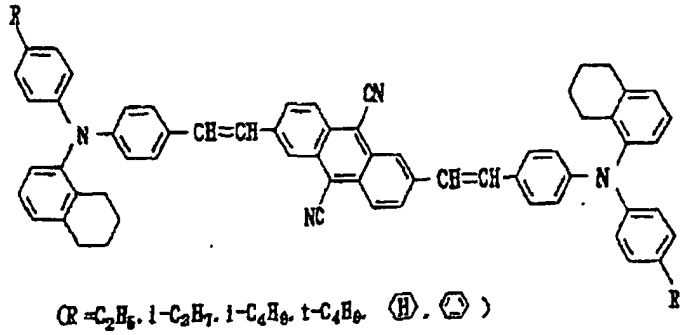
(R = C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9, H,)



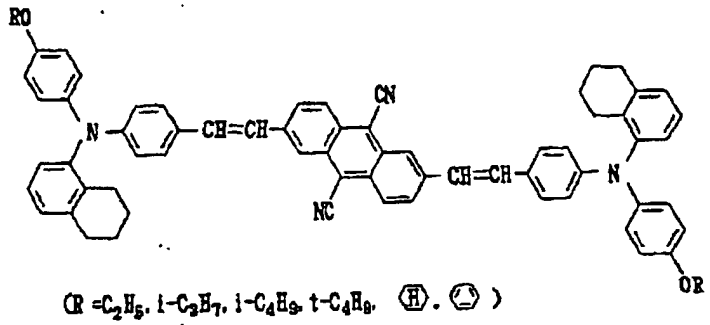
(R = C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9, H,)



(R = C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9, H,)



(R = C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9, H,)



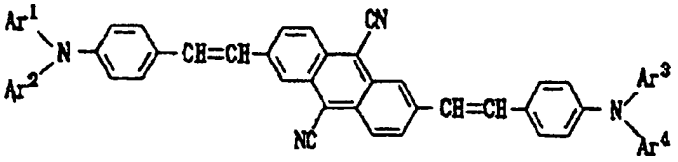
(R = C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_4H_9, t-C_4H_9, H,)

[0028] Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verfahren zur effizienten Herstellung der Verbindung der vorliegenden Erfindung gerichtet.

[0029] Das Verfahren zur Herstellung der Verbindung der vorliegenden Erfindung besteht aus Behandeln des Diphosphonsäureesters oder Diphosphonium mit einer Base in einem Lösungsmittel, wodurch sich ein Carbanion ergibt, und Kondensieren dieses Carbanions mit dem 4-(N,N-Diarylamino)benzaldehyd durch Wittig-Horner-Reaktion oder Willig-Reaktion.

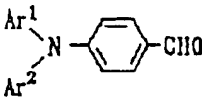
[0030] Eine Bis(aminostyryl)anthracenverbindung, dargestellt durch die nachfolgende allgemeine Formel (6):

Allgemeine Formel (6)

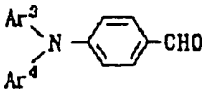


(worin Ar^1, Ar^2, Ar^3 und Ar^4 wie oben definiert sind), wird hergestellt durch Kondensieren mindestens einer Spezies von 4-(N,N-Diarylamino)benzaldehyd, dargestellt durch die nachfolgenden allgemeinen Formeln (33) oder (34) mit Diphosphonsäureester, dargestellt durch die nachfolgende allgemeine Formel (35) oder Diphosphonium, dargestellt durch die nachfolgende allgemeine Formel (36):

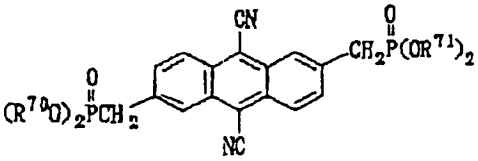
Allgemeine Formel (33)



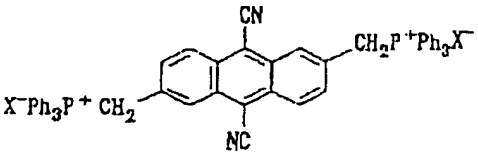
Allgemeine Formel (34)



Allgemeine Formel (35)



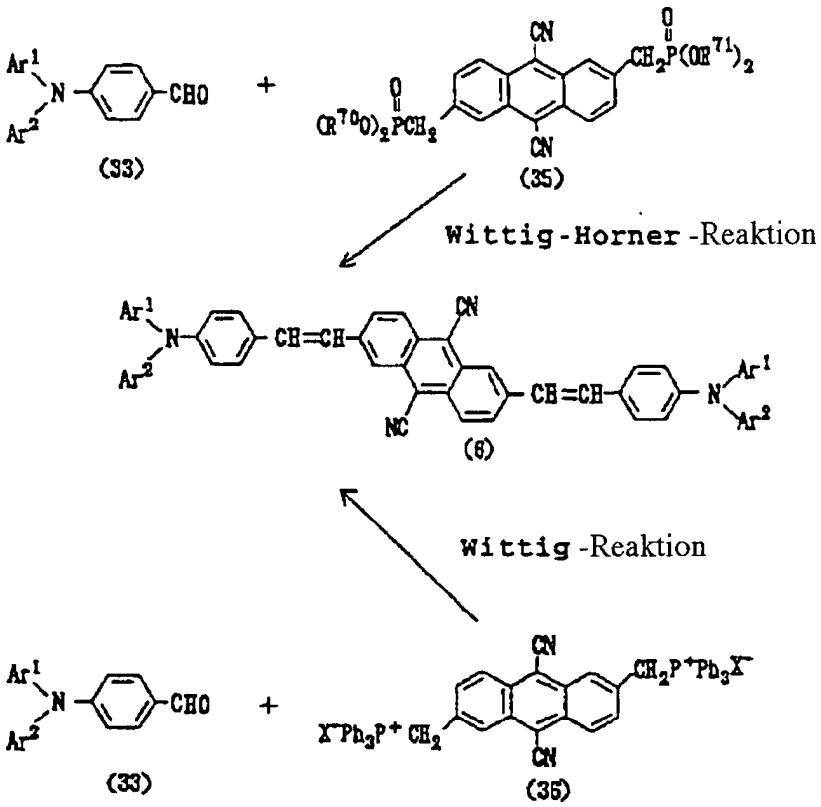
Allgemeine Formel (36)



(worin Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4, R^{70}, R^{71}, und X wie oben definiert sind).

[0031] Diese Reaktion kann durch das nachfolgende Reaktionsschema 1 gezeigt werden:

Reaktionsschema 1:



[0032] Diese Umsetzung wird durch Behandeln der Verbindung der allgemeinen Formeln (35) oder (36) mit einer Base in einem Lösungsmittel begonnen, wodurch sich ein Carbanion ergibt, und wird durch Kondensieren dieses Carbanions mit dem Aldehyd der allgemeinen Formel (33) vervollständigt. Mögliche Kombinationen einer Base und eines Lösungsmittels sind wie folgt.

[0033] Natriumhydroxid/Wasser, Natriumcarbonat/Wasser, Kaliumcarbonat/Wasser, Natriumethoxid/Ethanol oder Dimethylformamid, gemischtes Lösungsmittel aus Natriummethoxid/Methanol-Diethylether oder Dimethylformamid, Triethylamin/Ethanol oder Diglym oder Chloroform oder Nitromethan, Pyridin/Methylenchlorid oder Nitromethan, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en/Dimethylsulfoxid, Kalium-t-butoxid/Dimethylsulfoxid oder Tetrahydrofuran oder Benzol oder Dimethylformamid, Phenyllithium/Diethylether oder Tetrahydrofuran, t-Butyllithium/Diethylether oder Tetrahydrofuran, Natriumamid/Ammonium, Natriumhydrid/Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran, Trimethylnatrium/Diethylether oder Tetrahydrofuran etc.

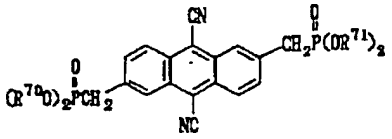
[0034] Diese Umsetzung läuft bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur (–30 bis +30°C) ab und schreitet selektiv fort. Daher kann das gewünschte Produkt ohne weiteres durch Chromatographie gereinigt werden. Zusätzlich ist die hergestellte Verbindung der vorliegenden Erfindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (6), hochgradig kristallin und kann daher ohne weiteres durch Umkristallisieren gereinigt werden. Das Verfahren der Umkristallisation ist nicht besonders beschränkt. Eine einfache Art und Weise ist durch Auflösen in Aceton und anschließende Zugabe von Hexan oder durch Auflösen in Toluol unter Erhitzen und darauffolgendes Konzentrieren und Abkühlen. Diese Umsetzung kann unter normalem Druck für 3 bis 24 Stunden durchgeführt werden.

[0035] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ergibt eine Bis(aminostyryl)anthracenverbindung, dargestellt durch die oben angegebenen allgemeinen Formeln (13), (13'), (14), (15), (16), (17), (17'), (17''), (20), (21), (22), (23), (24), (24'), (24''). Um noch spezifischer zu sein, ergibt das Verfahren der vorliegenden Erfindung eine Bis(aminostyryl)anthracenverbindung, dargestellt durch die oben angegebenen Strukturformeln (18)-1, (18)-2, (18)-2', (18)-3, (18)-4, (18)-5, (18)-7, (18)-8, (18)-9, (18)-10, (18)-10', (18)-10'', (18)-11, (25)-1, (25)-2, (25)-2', (25)-3, (25)-4, (25)-5, (25)-6, (25)-7, (25)-8, (25)-9, (25)-10, (25)-10', (25)-10'', (25)-11.

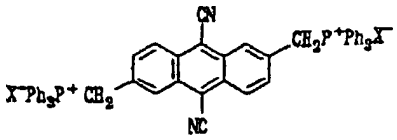
[0036] Es sind eine Vielzahl von Verbindungen beschrieben, die als Zwischenprodukte zur Synthese der hergestellten Verbindung der vorliegenden Erfindung geeignet sind.

[0037] Um konkreter zu sein, wird dieses Synthese-Zwischenprodukt (bezeichnet als das Synthese-Zwischenprodukt 1 der vorliegenden Erfindung) durch die nachfolgend allgemeinen Formeln (35), (36), (37) oder (38) dargestellt:

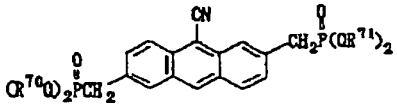
Allgemeine Formel (35)



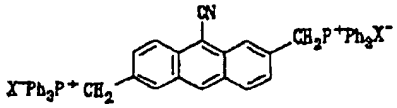
Allgemeine Formel (36)



Allgemeine Formel (37)



Allgemeine Formel (38)

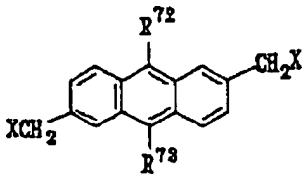


(worin R^{70}, R^{71} und X wie oben definiert sind).

[0038] Das Synthese-Zwischenprodukt 1 kann wie folgt aus seinen Vorläufern abgeleitet werden.

[0039] Das heißt, eine Umsetzung zwischen einer Arylhalogenidverbindung, beispielsweise dargestellt durch die allgemeine Formel [IX], und einem Trialkylphosphit, beispielsweise dargestellt durch die allgemeine Formel [X], oder Triphenylphosphin (PPh_3) ergibt Diphosphonsäureester oder Diphosphonium als das Synthese-Zwischenprodukt. Diese Umsetzung kann ohne Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittel (wie Xylol) mit einer Siedetemperatur höher als 120°C durchgeführt werden. Diese Reaktion kann ebenfalls in einem großen Überschuss von Trialkylphosphit unter normalem Druck für 30 Minuten bis 24 Stunden bei 120 bis 160°C durchgeführt werden.

Allgemeine Formel [IX]



(worin R^{72} und R^{73} beispielsweise Cyanogruppen darstellen, und X bezeichnet ein Halogenatom).

Allgemeine Formel [X]

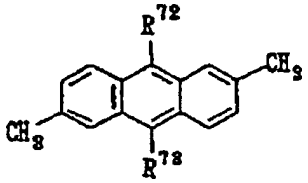
$P(OR^{74})_3$ oder $P(OR^{75})_3$

(worin R^{74} und R^{75} identisch oder verschieden sind, wobei jedes eine Kohlenasserstoffgruppe, insbesondere eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bezeichnet).

[0040] Die Arylhalogenidverbindung (bezeichnet als das Synthese-Zwischenprodukt 2 der vorliegenden Erfindung), dargestellt durch die obige allgemeine Formel [IX], kann als ein Synthese-Zwischenprodukt verwendet werden, um das Synthese-Zwischenprodukt 1 zu ergeben.

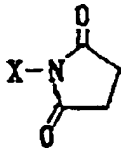
[0041] Das Synthese-Zwischenprodukt 2 kann erhalten werden durch Reaktion unter Bestrahlung einer Dimethylanthracenverbindung, dargestellt durch die nachfolgende allgemeine Formel [XI], mit einem N-halogenierten Succinmid, dargestellt durch die nachfolgende allgemeine Formel [XII]. Diese Umsetzung wird in einem Lösungsmittel, wie Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Benzol und Chlorbenzol, durchgeführt. Die Lichtquelle zur Bestrahlung umfasst eine Hochdruck-Quecksilberlampe, eine Xenonlampe, eine Halogenlampe, Sonnenlicht und eine Fluoreszenzlampe. Die Umsetzung kann unter normalem Druck für 30 Minuten bis 48 Stunden bei 20 bis 120°C durchgeführt werden.

Allgemeine Formel [XI]



(worin R^{72} und R^{73} beispielsweise Cyanogruppen darstellen).

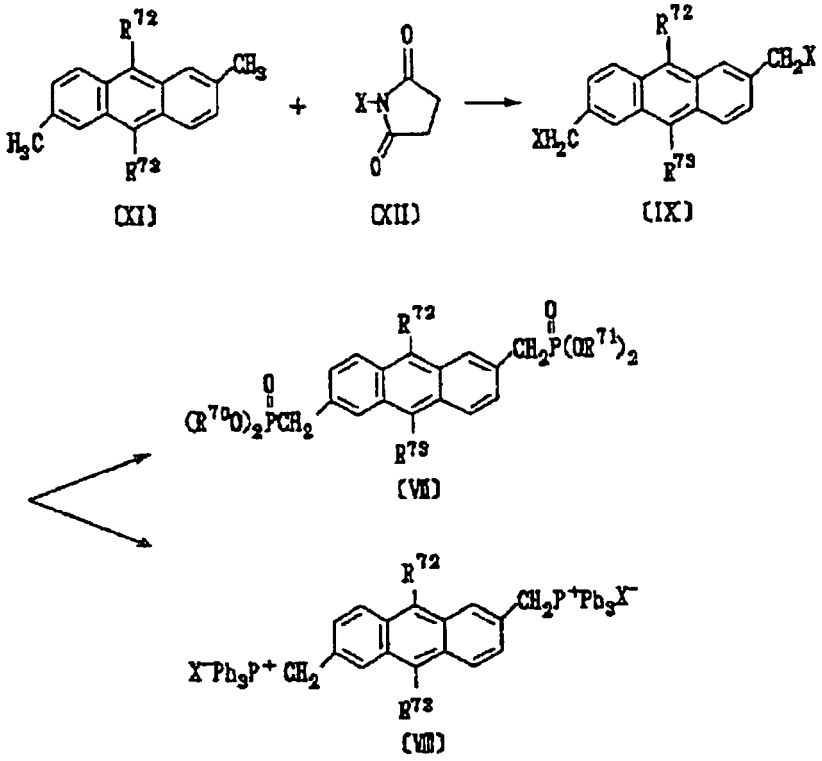
Allgemeine Formel [XII]



(worin X ein Halogenatom bezeichnet).

[0042] Die oben erwähnte Umsetzung, um die Synthese-Zwischenprodukte 1 und 2 zu ergeben, kann dargestellt werden durch das Reaktionsschema 2, wie folgt.

Reaktionsschema 2



[0043] Die Fig. 9 und Fig. 12 zeigen einige Beispiele des organischen Elektrolumineszenzelements (EL-Element), das die Verbindung der vorliegenden Erfindung als organisches Lumineszenzmaterial verwendet.

[0044] Fig. 9 zeigt ein organisches Elektrolumineszenzelement A vom Transmissions-Typ, das derart ausgelegt ist, dass die Kathode **3** das emittierte Licht **20** überträgt, oder das emittierte Licht **20** ist durch den Schutzfilm **4** sichtbar. Fig. 10 zeigt ein organisches Elektrolumineszenzelement B, das so ausgelegt ist, dass die Kathode **3** das emittierte Licht **20** reflektiert.

[0045] In den Fig. 9 und Fig. 10 bezeichnet das Bezugszeichen **1** ein Substrat, auf dem das organische Elektrolumineszenzelement gebildet wird. Das Substrat kann aus Glas, Kunststoffen und irgendwelchen anderen geeigneten Materialien gebildet sein. Im Falle, wo das organische Elektrolumineszenzelement in Kombination mit einem anderen Anzeigeelement verwendet wird, kann ein einzelnes Substrat gemeinsam für beide verwendet werden. Das Bezugszeichen **2** bezeichnet eine transparente Elektrode (Anode), die aus ITO (Indiumzinnoxid) oder SnO_2 hergestellt wird.

[0046] Das Bezugszeichen **5** bezeichnet eine organische Lumineszenzschicht, die die Verbindung der vorliegenden Erfindung als das Lumineszenzmaterial enthält. Die Lumineszenzschicht kann irgendeine bekannte Schichtstruktur zum Erhalt des emittierten Lichts **20** sein. Beispielsweise kann diese aus dünnen Filmen einer Loch-Transferschicht und einer Elektronentransferschicht gebildet werden. Eine oder beide dieser Schichten können mit anderen Dünnfilmen oder gemischt mit anderen Materialien, um die Ladungstransferleistungsfähigkeit zu verbessern, kombiniert werden. Zusätzlich, um die Lichtemissionsleistungsfähigkeit zu verbessern, kann ein Dünnfilm, hergestellt aus einem oder mehreren Fluoreszenzmaterialien zwischen die Loch-Transferschicht und die Elektronentransferschicht eingefügt sein. Alternativ können ein oder mehrere Fluoreszenzmaterialien in die Loch-Transferschicht oder die Elektronentransferschicht oder beide einbezogen sein. In diesem Fall kann die Schichtstruktur einen Dünnfilm enthalten, um den Loch-Transfer oder den Elektronentransfer zu kontrollieren, um die Lichtemissionseffizienz zu verbessern.

[0047] Wenn die Verbindung der vorliegenden Erfindung beide Funktionen von Elektronentransfer und Loch-Transfer aufweist, dann kann diese als die lichtemittierende Schicht verwendet werden, die ebenfalls als die Elektronentransferschicht fungiert, oder diese kann als die lichtemittierende Schicht verwendet werden, die ebenfalls als Loch-Transferschicht fungiert. Eine andere mögliche Struktur ist derart, dass die Verbindung der vorliegenden Erfindung die lichtemittierende Schicht bildet, die zwischen die Elektronentransferschicht und die Loch-Transferschicht eingefügt ist.

[0048] Im übrigen bezeichnet Bezugszeichen **3** in den Fig. 9 und Fig. 10 eine Kathode, die aus einem aktiven Metall (wie Li, Mg und Ca) und einem Metall (wie Ag, Al und In) in Form einer Legierung oder einem Laminat hergestellt wird. Im Falle eines organischen Elektrolumineszenzelements vom Transmissions-Typ kann die Kathodendicke geeigneterweise so eingestellt werden, dass die Kathode eine geeignete Lichttransmission, die für die individuellen Anwendungen geeignet ist, aufweist. Das Bezugszeichen **4** in den Fig. 9 und Fig. 10 bezeichnet eine Dichtungs-/Schutzschicht, die insgesamt das organische Elektrolumineszenzelement für die maximale Wirkung abdeckt. Ein geeignetes Material kann verwendet werden, um die hermetische Abdichtung sicher zu stellen. Das Bezugszeichen **8** bezeichnet eine Stromversorgung, um das Element zu betreiben.

[0049] Das oben erwähnte organische Lumineszenzelement weist eine organische Schicht auf, in der die Loch-Transferschicht und die Elektronentransferschicht eine oben auf die andere laminiert sind. Mit anderen Worten weist dies die Einzel-Heterostruktur auf. Die Loch-Transferschicht oder die Elektronentransferschicht können aus der Verbindung der vorliegenden Erfindung gebildet sein. Alternativ kann die organische Schicht die Doppel-Heterostruktur aufweisen, in der die Loch-Transferschicht, die Lumineszenzschicht und die Elektronentransferschicht nach einander laminiert sind. In diesem Fall kann die Lumineszenzschicht aus der Verbindung der vorliegenden Erfindung gebildet werden.

[0050] Fig. 11 zeigt ein organisches Elektrolumineszenzelement C einer Einzel-Heterostruktur (organisch laminierte Struktur). Dieses organische Elektrolumineszenzelement wird aus einem transparenten Substrat **1**, eine transparenten Anode **2**, einer organischen Schicht **5a** (bestehend aus einer Loch-Transferschicht **6** und einer Elektronentransferschicht **7**) und einer Kathode **3** gebildet, die nacheinander eine über der anderen laminiert sind. Die Schichtstruktur wird durch einen Schutzfilm **4** abgedichtet.

[0051] Die in Fig. 11 gezeigte Schichtstruktur hat kein Lumineszenzelement. In diesem Fall wird Licht **20** von gewünschter Wellenlänge aus der Grenzfläche zwischen der Loch-Transferschicht **6** und der Elektronentransferschicht **7** emittiert. Das emittierte Licht ist durch das Substrat **1** sichtbar.

[0052] Fig. 12 zeigt ein organisches Elektrolumineszenzelement D einer Doppel-Heterostruktur. Dieses organische Elektrolumineszenzelement wird aus einem transparenten Substrat **1**, einer transparenten Anode **2**, einer organischen Schicht **5b** (bestehend aus einer Loch-Transferschicht **10**, einer Lumineszenzschicht **11** und einer Elektronentransferschicht **12**) und einer Kathode **3** gebildet, die eine über der anderen nach einander laminiert sind. Die Schichtstruktur wird durch einen Schutzfilm **4** abgedichtet.

[0053] Dem in Fig. 12 gezeigte organische Elektrolumineszenzelement wurde Gleichstrom zugeführt, angelegt an die Anode **2** und die Kathode **3**. Dieser Gleichstrom verursacht, dass die Anode **2** Löcher injiziert, und die Kathode **3** Elektronen injiziert. Die injizierten Löcher erreichen die Lumineszenzschicht **11** durch die Loch-Transferschicht **10**, und die injizierten Elektronen erreichen die Lumineszenzschicht **11** durch die Elektronentransferschicht **12**. Die Elektronen/Loch-Rekombination findet in der Lumineszenzschicht **11** statt, wodurch Singlett-Exzitonen entstehen, die Licht gewünschter Wellenlänge emittieren.

[0054] In den oben erwähnten organischen Elektrolumineszenzelementen C und D kann das Substrat **1** aus irgendeinem transparenten Material, wie Glas und Kunststoff, gebildet werden. Dieses Substrat kann für ein weiteres Anzeigeelement, kombiniert mit dem Elektrolumineszenzelement, dienen. Dieses Substrat kann ebenfalls für die Elektrolumineszenzelemente mit Laminatstruktur (wie in den Fig. 11 und Fig. 12 gezeigt), die in Arrays angeordnet sind, dienen. Die Elemente C und D können vom Transmissions-Typ oder Reflexions-Typ sein.

[0055] Die Anode **2** ist eine transparente Elektrode, hergestellt aus ITO (Indiumzinnoxid) oder SnO_2. Angrenzend an die Anode **2** ist die Loch-Transferschicht **6** (oder **10**). Zwischen diesen kann ein Dünnfilm aus einer organischen Verbindung oder organometallischen Verbindung zur Verbesserung der Ladungsinjektionseffizienz eingefügt werden. In dem Fall, wo der Schutzfilm **4** aus einem elektrisch leitfähigen Material (wie Metall) hergestellt wird, kann die Anode **2** eine isolierende Schicht auf deren Seiten aufweisen.

[0056] Das organische Elektrolumineszenzelement C weist eine organische Schicht **5a** einer Laminatstruktur auf, die aus einer Loch-Transferschicht **6** und einer Elektronentransferschicht **7** gebildet wird. Eine oder beide dieser Schichten enthalten die Verbindung der vorliegenden Erfindung, die oben erwähnt wird, so dass sie Licht emittieren. Das organische Elektrolumineszenzelement D weist eine organische Schicht **5b** einer Laminatstruktur auf, die aus einer Loch-Transferschicht **10**, einer lichtemittierenden Schicht **11** (enthaltend die Verbindung der vorliegenden Erfindung) und einer Elektronentransferschicht **12** aufgebaut ist. Die Laminatstruktur kann verschiedenartig modifiziert werden. Beispielsweise kann eine oder beide der Loch-Transferschicht und der Elektronentransferschicht die lichtemittierende Schicht besitzen.

[0057] Es ist erwünscht, dass die Loch-Transferschicht **6** oder die Elektronentransferschicht **7** oder die lichtemittierende Schicht **11** insgesamt aus der Verbindung der vorliegenden Erfindung hergestellt wird. Alternativ können diese aus der Verbindung der vorliegenden Erfindung und einem Loch- oder Elektronentransfermaterial (wie einem aromatischen Amin und Pyrazolin) gebildet werden, die gleichzeitig einer Dampfabscheidung unterliegen. Die Loch-Transferschicht kann aus mehreren Loch-Transferschichten verschiedener Art aufgebaut sein, so dass diese verbesserte Loch-Transferleistungsfähigkeit aufweist.

[0058] Das organische Elektrolumineszenzelement C ermöglicht, dass die Elektronentransferschicht **7** Licht emittiert; jedoch ermöglicht diese ebenfalls, dass die Loch-Transferschicht **6** (oder deren Grenzfläche) Licht abhängig von der durch die Stromquelle **8** angelegten Spannung Licht emittiert. In ähnlicher Weise ermöglicht das organische Elektrolumineszenzelement D der Elektronentransferschicht **12** oder der Loch-Transferschicht **10** genauso wie der lichtemittierenden Schicht **11** Licht zu emittieren. Für ihre verbesserte lichtemittierende Leistungsfähigkeit sollten diese Elektrolumineszenzelemente bevorzugt von einer derartigen Struktur sein, dass die lichtemittierende Schicht **11** (die mindestens eine Art von Fluoresezenzmaterial enthält) zwischen der Loch-Transferschicht **10** und der Elektronentransferschicht **12** angeordnet ist. Alternativ können diese von einer derartigen Struktur sein, dass das Fluoreszenzmaterial in der Loch-Transferschicht oder der Elektronentransferschicht oder beiden enthalten ist. Für verbesserte Lichtemissionseffizienz in diesen Fällen kann das Elektrolumineszenzelement eine Dünnschicht aufweisen (Loch-blockierende Schicht oder Exziton-erzeugende Schicht), um den Transfer von Löchern oder Elektronen zu kontrollieren.

[0059] Die Kathode **3** kann ebenfalls aus einer Legierung von aktivem Metall (wie Li, Mg und Ca) und Metall (wie Ag, Al und In) gebildet werden. Alternativ kann diese ein Laminat dieser Metalle in Form eines Dünnfilms sein. Die Kathode kann hinsichtlich der Dicke und des Materials gemäß der beabsichtigten Verwendung des Elektrolumineszenzelements variieren.

[0060] Die Schutzschicht **4** fungiert als ein Abdichtungsfilm. Dieser sollte das organische Elektrolumineszenzelement zur Verbesserung der Elektroneninjektionseffizienz und Lichtemissionseffizienz vollständig abdecken. Es kann aus irgendeinem Material (wie Aluminium, Gold und Chrom in Form von Metall oder Legierung) gebildet werden, solange dieses hermetische Abdichtung liefert.

[0061] Die oben erwähnten organischen Elektrolumineszenzelemente werden in der Regel direkt mit Strom versorgt. Jedoch können diese ebenfalls mit pulsierendem oder alternierendem Strom versorgt werden. Die Stärke von Strom und Spannung ist nicht besonders begrenzt, solange diese nicht groß genug ist, das Element zu zerstören. Effiziente Lichtemission mit minimaler elektrischer Energie ist im Hinblick auf den Stromverbrauch und die Lebensdauer der organischen Elektrolumineszenzelemente erwünscht.

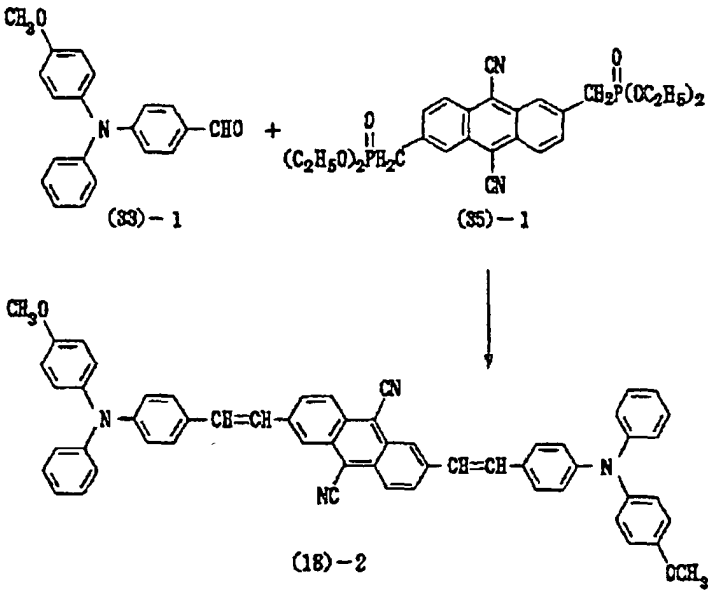
[0062] Fig. 13 ist ein schematisches Diagramm, das die Struktur einer flachen Anzeige, zusammengesetzt aus den organischen Elektrolumineszenzelementen, zeigt. Im Falle einer vollfarbigen Anzeige wird zwischen die Kathode **3** und die Anode **2** eine organische Schicht **5** (**5a**, **5b**) eingefügt, die drei Hauptfarben – Rot (R), Grün (G) und Blau (B) – emittiert. Die Kathoden **3** und die Anoden **2** sind in rechten Winkeln zu einander angeordnet. Sie sind mit dem Lumineszenz-Signalkreis **14** und dem Kontrollkreis **15**, der Schieberegister enthält, verbunden, so dass diese einen spezifischen Pixel bei der Überschneidung der Kathode **3** und der Anode **2** auswählen und eine Signalspannung einsetzen, um die organische Schicht Licht emittieren zu lassen.

[0063] Die in Fig. 13 gezeigte Anzeige ist die eines einfachen Matrix-Typs (8 × 3 RGB). Diese hat ein Laminat **5**, angeordnet zwischen der Kathode **3** und der Anode **2**. Dieses Laminat ist aus mindestens einer: der Loch-Transferschicht, der lichtemittierenden Schicht oder der Elektronentransferschicht, aufgebaut (siehe Fig. 11 und Fig. 12). Die Kathoden und Anoden sind in Streifen gestaltet und kreuzen einander im rechten Winkel, so dass sie eine Matrix bilden. Sie werden nach einander durch die Kontrollkreisläufe **15** und **14**, enthaltend Schieberegister, mit Signalspannung versorgt, so dass sie an ihrer Überschneidung Licht emittieren. EL-Elemente, aufgebaut in dieser Art und Weise, können als Anzeigen für Buchstaben und Codes verwendet werden. Sie können ebenfalls als bildreproduzierende Einheit verwendet werden. Zusätzlich können sie einen flachen Fest-Mehrfarben- oder Vollfarben-Anzeigebildschirm bilden, wenn jedes Muster, bestehend aus Kathoden und Anoden, individuell für rote, grüne und blaue Farben angeordnet ist.

[0064] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele, die nicht zur Beschränkung des Umfangs gedacht sind, in größeren Einzelheiten beschrieben.

Beispiel 1

(Synthese einer Bis(aminostyryl)anthracenverbindung, dargestellt durch die Strukturformel (18)-2)



[0065] In einem Reaktor wurden 13,1 mMol Natriumhydrid (in Mineralöl) gegeben. Dieses wurde in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) unter einer Stickstoffatmosphäre suspendiert. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurden zum Reaktor 120 ml einer Lösung, enthaltend 2,19 mMol Diphosphonsäureester (dargestellt durch die Strukturformel (35)-1) in 1:1-gemischtem Lösungsmittel aus wasserfreiem Tetrahydrofuran und was-

serfreiem Dimethylformamid zugetropft. In den Reaktor wurden weiterhin 30 ml einer Lösung von 4-[N-Phenyl-N-(4-methoxyphenyl)amino]benzaldehyd (dargestellt durch die Strukturformel (33)-1) in wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Die Reaktanten wurden für 7 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer kleinen Menge Eis abgeschreckt, mit gesättigter wässeriger Lösung Natriumchlorid gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

[0066] Das Reaktionsprodukt wurde durch Silikagelchromatographie (WAKO-Gel C-300, Tetrahydrofuran:Hexan = 1:8) gereinigt und dann aus gemischtem Lösungsmittel aus Aceton-Hexan umkristallisiert. Somit wurde die gewünschte Bis(aminostyryl)anthracenverbindung (dargestellt durch die Strukturformel (18)-2) in Form von roten Kristallen erhalten (0,257 g).

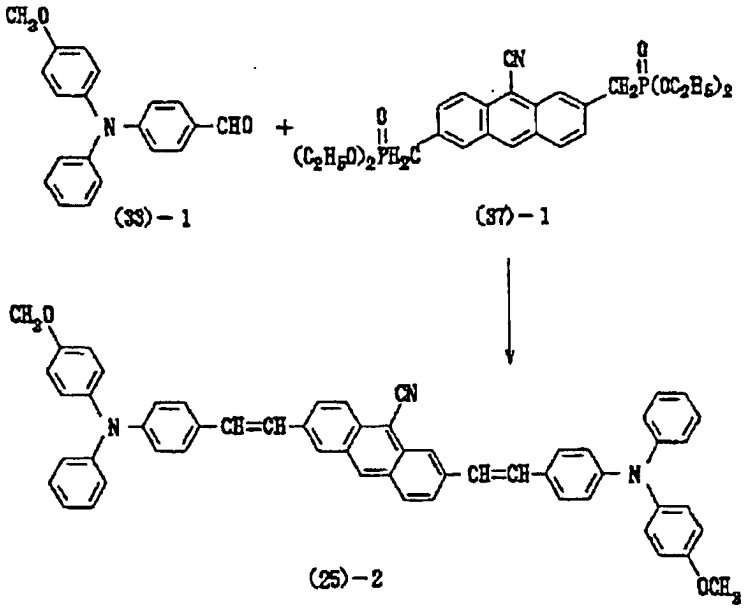
[0067] Diese Verbindung wurde durch ^{1}H-NMR und FAB-MS identifiziert. (14% Ausbeute)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)
3,83 (6H, s), 6,87 (4H, d), 6,90 (4H, m), 7,12 (8H, d), 7,18–7,39 (4H, m), 7,45 (4H, d), 8,04 (2H, d), 8,32 (4H, s), 8,40 (2H, d).

[0068] Diese Verbindung ergibt ein ^{1}H-NMR-Spektrum, wie in Fig. 1 gezeigt. (TSM im Spektrum gibt den Peak aufgrund von Trimethylsilan als Referenzsubstanz, zugegeben zum Messzeitpunkt, an. Dasselbe gilt nachfolgend.) Diese Verbindung hat einen Glasübergangspunkt von 150°C und einen Schmelzpunkt von 321°C.

[0069] Diese Verbindung ergibt eine Toluol-Lösung, die eine maximale sichtbare Absorption bei 566 nm und eine maximale Fluoreszenz-Wellenlänge bei 645 nm aufweist.

Beispiel 2

(Synthese einer Bis(aminostyryl)anthracenverbindung, dargestellt durch die Strukturformel (25)-2)



[0070] In einem Reaktor wurden 10,0 mMol Natriumhydrid (in Mineralöl) gegeben. Dieses wurde in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) unter einer Stickstoffatmosphäre suspendiert. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurden zum Reaktor 20 ml einer Lösung, enthaltend 1,10 mMol Diphosphonsäureester (dargestellt durch die Strukturformel (37)-1) in wasserfreies Tetrahydrofuran zugetropft. Das Rühren wurde für 1 Stunde fortgesetzt. In den Reaktor wurden weiterhin 20 ml einer Lösung, enthaltend 0,600 g (2,64 mMol) 4-[N-Phenyl-N-(4-methoxyphenyl)amino]benzaldehyd (dargestellt durch die Strukturformel (33)-1) in wasserfreiem Tetrahydrofuran zugetropft. Die Reaktanten wurden für 24 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer kleinen Menge an Eis abgeschreckt, mit einer gesättigten wässerigen Lösung Natriumchloridchlorid gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

[0071] Das Reaktionsprodukt wurde durch Silikagelchromatographie (WAKO-Gel C-300, Tetrahydrofuran:Hexan = 2:3) gereinigt und dann aus gemischtem Lösungsmittel aus Aceton-Hexan umkristallisiert. Somit wurde

die gewünschte Bis(aminostyryl)anthracenverbindung (dargestellt durch die Strukturformel (25)-2) in Form von roten Kristallen erhalten (0,228 g).

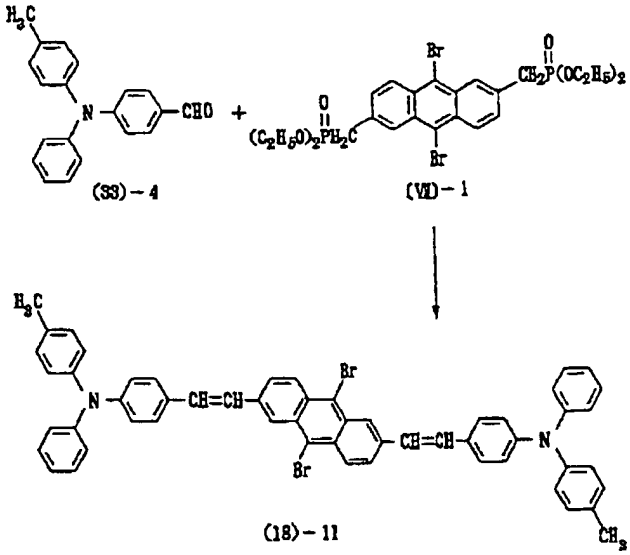
[0072] Diese Verbindung wurde durch ^{1}H-NMR und FAB-MS identifiziert. (26% Ausbeute)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)
3,83 (6H, s), 6,87 (4H, d), 7,03 (6H, m), 7,14 (8H, d), 7,18–7,35 (2H, d), 7,44 (4H, m), 7,83 (1H, d), 7,95–8,01 (3H, m), 8,28 (1H, s), 8,33 (1H, d), 8,51 (1H, s).

[0073] Diese Verbindung ergibt ein ^{1}H-NMR-Spektrum, wie in Fig. 2 gezeigt. Diese Verbindung hat einen Glasübergangspunkt von 124°C und einen Schmelzpunkt von 215°C.

[0074] Diese Verbindung ergibt eine Toluol-Lösung, die eine maximale sichtbare Absorption bei 490 nm und eine maximale Fluoreszenz-Wellenlänge bei 610 nm aufweist.

Beispiel 3

(Synthese einer Bis(aminostyryl)anthracenverbindung, dargestellt durch die Strukturformel (18)-11)



[0075] In einem Reaktor wurden 8,24 mMol Natriumhydrid (in Mineralöl) gegeben. Dieses wurde in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) unter einer Stickstoffatmosphäre suspendiert. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurden zum Reaktor 50 ml einer Lösung, enthaltend 0,824 mMol Diphosphonsäureester (dargestellt durch die Strukturformel [VII]-1) in wasserfreiem Tetrahydrofuran zugetropft. Das Rühren wurde für 30 Minuten fortgesetzt. In den Reaktor wurden weiterhin 20 ml einer Lösung von 0,668 g (2,32 mMol) 4-[N-Phenyl-N-(4-toluyl)amino]benzaldehyd (dargestellt durch die Strukturformel (33)-4) in wasserfreiem Tetrahydrofuran zugetropft. Die Reaktanten wurden für 40 Stunden bei 50°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer kleinen Menge Eis abgeschreckt, mit gesättigter wässeriger Lösung Natriumchlorid gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

[0076] Das Reaktionsprodukt wurde durch Silikagelchromatographie (WAKO-Gel C-300, Tetrahydrofuran:Hexan = 1:2) gereinigt und dann aus Aceton-Hexan umkristallisiert. Somit wurde die gewünschte Bis(aminostyryl)anthracenverbindung (dargestellt durch die Strukturformel (18)-11) in Form von rotbraunen Kristallen erhalten (0,174 g).

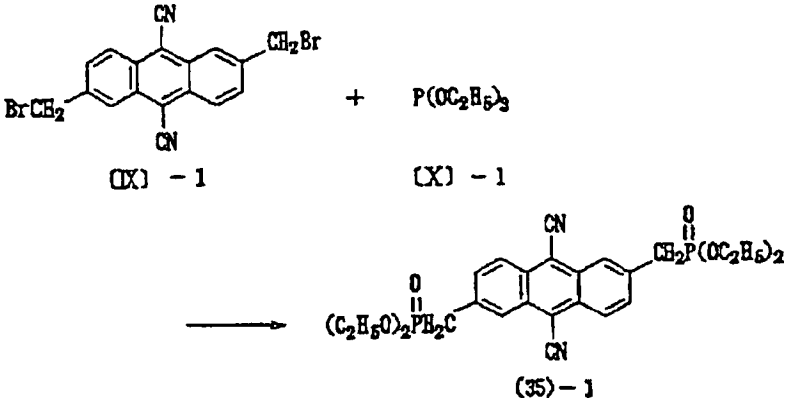
[0077] Diese Verbindung wurde durch ^{1}H-NMR und FAB-MS identifiziert. (23% Ausbeute)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)
2,35 (6H, s), 7,02–7,15 (16H, m), 7,25 (2H, d), 7,46 (4H, d), 7,89 (2H, d) 8,43 (2H, s), 8,53 (2H, d).

[0078] Diese Verbindung ergibt ein ^{1}H-NMR-Spektrum, wie in Fig. 3 gezeigt.

[0079] Diese Verbindung ergibt eine Toluol-Lösung, die eine maximale sichtbare Absorption bei 478 nm und eine maximale Fluoreszenz-Wellenlänge bei 575 nm aufweist.

Beispiel 4

(Synthese eines Diphosphonsäureesters, dargestellt durch die Strukturformel (35)-1)



[0080] In 150 ml Xylol wurden 0,854 g (2,06 mMol) von 2,6-Di(brommethyl)anthracen-9,10-dicarbonitril (dargestellt durch die Strukturformel [IX]-1) suspendiert. Zur Suspension wurden tropfenweise 5,00 g (20,0 mMol) Triethylphosphit (dargestellt durch die Strukturformel [X]-1) zugegeben. Die Reaktanten wurden für 15 Stunden bei 125°C gerührt.

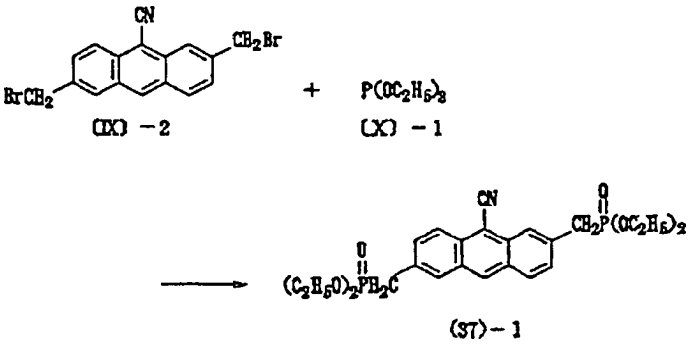
[0081] Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit zugegebenen 100 ml Hexan ließ man die Lösung zur Ausfällung stehen. Die Niederschläge wurden abfiltriert und wiederholt mit Hexan gewaschen. Somit wurde der gewünschte Diphosphonsäureester (dargestellt durch die Strukturformel (35)-1) in Form von gelben Kristallen (1,03 g) erhalten.

[0082] Diese Verbindung wurde durch ^{1}H-NMR und FAB-MS (78% Ausbeute) identifiziert.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)
1,29 (12H, t), 3,45 (4H, d), 4,11 (8H, q), 7,82 (2H, d), 8,36 (2H, s), 8,46 (2H, d).

[0083] Diese Verbindung ergab ein ^{1}H-NMR-Spektrum wie in Fig. 4 gezeigt.

Beispiel 5

(Synthese eines Diphosphonsäureesters, dargestellt durch die Strukturformel (37)-1)



[0084] In 10 ml Xylol wurden 0,428 g (1,10 mMol) von 2,6-Di(brommethyl)anthracen-9-dicarbonitril (dargestellt durch die Strukturformel [IX]-2) suspendiert. Zur Suspension wurden tropfenweise 0,870 g (5,24 mMol) Triethylphosphit (dargestellt durch die Strukturformel [X]-1) zugegeben. Die Reaktanten wurden für 5 Stunden bei 125°C gerührt.

[0085] Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit zugegebenen 10 ml Hexan ließ man die Lösung zur Ausfällung stehen. Die Niederschläge wurden abfiltriert und wiederholt mit Hexan gewaschen. Somit wurde der gewünschte Diphosphonsäureester (dargestellt durch die Strukturformel (37)-1) in Form von gelben Kristallen erhalten.

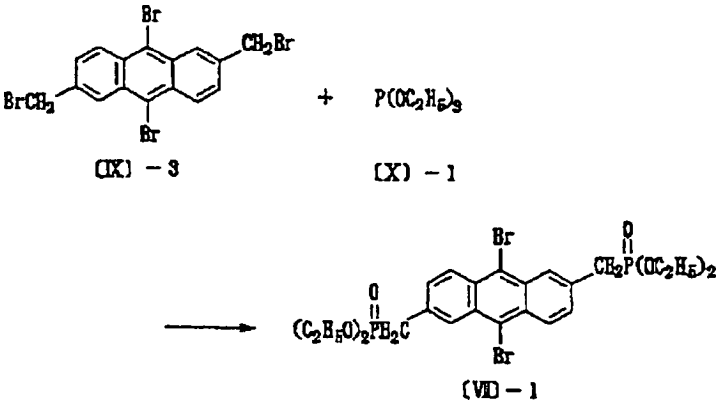
[0086] Diese Verbindung wurde durch ^{1}H-NMR und FAB-MS (99% Ausbeute) identifiziert.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)
1,27 (12H, m), 3,40 (4H, m), 4,07 (8H, m), 7,61 (1H, d), 7,68 (1H, d), 7,99–8,06 (2H, m), 8,26 (1H, s), 8,37 (1H, d), 8,61 (1H, s).

[0087] Diese Verbindung ergab ein ^{1}H-NMR-Spektrum wie in Fig. 5 gezeigt.

Beispiel 6

(Synthese eines Diphosphonsäureesters, dargestellt durch die Strukturformel [VII]-1)



[0088] In 25 ml Xylol wurden 0,430 mg (0,824 mMol) von 2,6-Di(brommethyl)anthracen-9,10-dibromanthracen (dargestellt durch die Strukturformel [IX]-3) suspendiert. Zur Suspension wurden tropfenweise 1,45 g (8,75 mMol) Triethylphosphit (dargestellt durch die Strukturformel [X]-1) zugegeben. Die Reaktanten wurden für 10 Stunden bei 125°C gerührt.

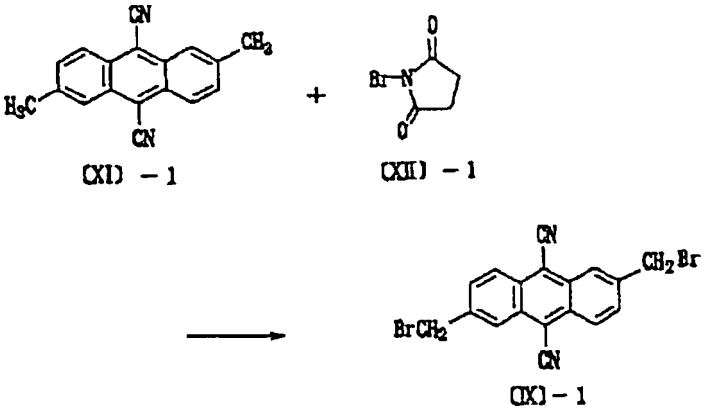
[0089] Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit zugegebenen 10 ml Hexan ließ man die Lösung zur Ausfällung stehen. Die Niederschläge wurden abfiltriert und wiederholt mit Hexan gewaschen. Somit wurde der gewünschte Diphosphonsäureester (dargestellt durch die Strukturformel [VII]-1) in Form von gelben Kristallen erhalten.

[0090] Diese Verbindung wurde durch ^{1}H-NMR und FAB-MS (99% Ausbeute) identifiziert.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)
1,29 (12H, t), 3,43 (4H, d), 4,08 (8H, q), 7,61 (2H, d), 8,45 (2H, s), 8,53 (2H, d).

[0091] Diese Verbindung ergab ein ^{1}H-NMR-Spektrum wie in Fig. 6 gezeigt.

Beispiel 7

(Synthese von 2,6-Di(brommethyl)anthracen-9,10-dicarbonitril, dargestellt durch die Strukturformel [IX]-1)



[0092] In 400 ml Chloroform wurden 1,50 g (5,85 mMol) 2,6-Dimethylanthracen-9,10-dicarbonitril (dargestellt durch die Strukturformel [XI]-1) gelöst. Während die Atmosphäre mit Stickstoff ersetzt wurde, wurden in den Reaktor 18,0 g (101 mMol) N-Bromsuccinimid (dargestellt durch die Strukturformel [XII]-1) unter Rückfluss in

Portionen (6 Mal bei Intervallen von 12 Stunden) zugegeben.

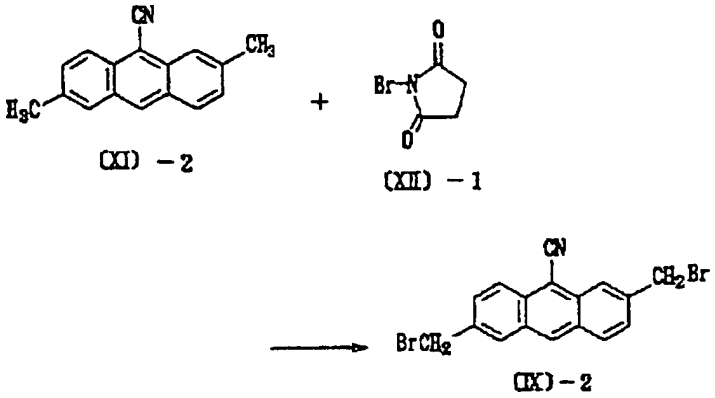
[0093] Die Reaktionslösung wurde konzentriert und das Konzentrat durch Aluminiumoxid-Chromatographie (aktiviertes Aluminiumoxid, 300 mesh, Chloroform) gereinigt. Die resultierenden Niederschläge wurden abfiltriert und wiederholt mit Hexan gewaschen. Somit wurde das gewünschte 2,6-Di(brommethyl)anthracen-9,10-dicarbonitril (dargestellt durch die Strukturformel [IX]-1) in Form von gelben Kristallen (1,76 g) erhalten.

[0094] Diese Verbindung wurden durch ^{1}H-NMR und FAB-MS (73% Ausbeute) identifiziert.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)
4,73 (4H, s), 7,90 (2H, d), 8,45–8,53 (4H, m).

[0095] Diese Verbindung ergab ein ^{1}H-NMR-Spektrum wie in Fig. 7 gezeigt.

Beispiel 8

(Synthese von 2,6-Di(brommethyl)anthracen-9-carbonitril, dargestellt durch die Strukturformel [IX]-2)



[0096] In 100 ml Chloroform wurden 0,650 g (2,81 mMol) 2,6-Dimethylanthracen-9-carbonitril (dargestellt durch die Strukturformel [XI]-2) gelöst. Während die Atmosphäre mit Stickstoff ersetzt wurde, wurden in den Reaktor 7,50 g (42,2 mMol) N-Bromsuccinimid (dargestellt durch die Strukturformel [XII]-1) unter Rückfluss in Portionen (6 Mal bei Intervallen von 12 Stunden) zugegeben.

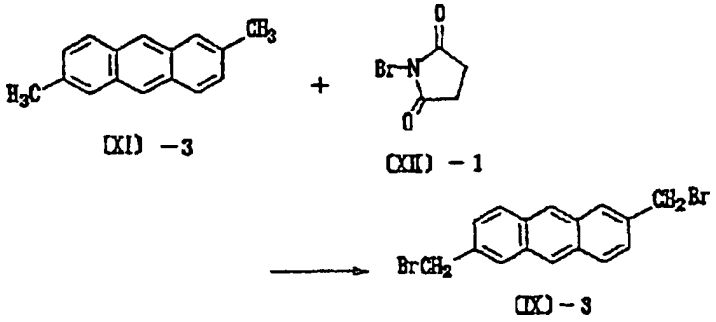
[0097] Die Reaktionslösung wurde konzentriert und das Konzentrat durch Silikagelchromatographie (WAKO-Gel, C-300, Tetrahydrofuran:Hexan = 1:4) gereinigt. Die resultierenden Niederschläge wurden abfiltriert und wiederholt mit Hexan gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Somit wurde das gewünschte 2,6-Di(brommethyl)anthracen-9-carbonitril (dargestellt durch die Strukturformel [IX]-2) in Form von gelben Kristallen (0,470 g) erhalten.

[0098] Diese Verbindung wurden durch ^{1}H-NMR und FAB-MS (43% Ausbeute) identifiziert.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)
4,70 (2H, s), 7,64 (1H, d), 7,75 (1H, d), 8,05–8,10 (2H, m), 8,38–8,44 (2H, m), 8,63 (1H, m).

[0099] Diese Verbindung ergab ein ^{1}H-NMR-Spektrum wie in Fig. 8 gezeigt.

Referenzbeispiel 9

(Synthese von 2,6-Di(brommethyl)anthracen, dargestellt durch die Strukturformel [IX]-3)



[XI] -3 [XII] -1 [IX] -3

[0100] In 100 ml Chloroform wurden 0,500 g (2,42 mMol) 2,6-Dimethylanthracen (dargestellt durch die Strukturformel [XI]-3) gelöst. Während deren Atmosphäre mit Stickstoff ersetzt wurde, wurden in den Reaktor 6,45 g (36,3 mMol) N-Bromsuccinimid (dargestellt durch die Strukturformel [XII]-1) unter Rückfluss in Portionen (zweimal in Intervallen von 24 Stunden) zugegeben.

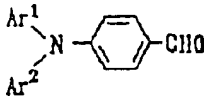
[0101] Die Reaktionslösung wurde konzentriert und die resultierenden Niederschläge abfiltriert und wiederholt mit Hexan gewaschen und aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Somit wurde das gewünschte 2,6-Di(brommethyl)anthracen in Form von gelben Kristallen (0,430 g) erhalten.

[0102] Diese Verbindung wurde durch ^{1}H-NMR und FAB-MS identifiziert (34% Ausbeute).

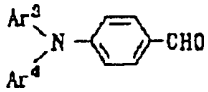
[0103] Die erfindungsgemäß hergestellte Verbindung emittiert intensives gelbes bis rotes Licht, abhängig von den hier eingeführten Substituentengruppen. Daher ist diese als organisches lichtemittierendes Material verwendbar. Diese hat einen hohen Glasübergangspunkt und einen hohen Schmelzpunkt, so dass diese hinsichtlich der Wärmebeständigkeit und elektrischen, thermischen und chemischen Stabilität überragend ist. Diese kann ohne weiteres in einem amorphen Glaszustand hergestellt werden. Diese ist sublimierbar und kann daher in einem gleichmäßigen amorphen Film durch Vakuumabescheidung gebildet werden. Diese kann effizient durch herkömmliche Verfahren über ein Synthese-Zwischenprodukt hergestellt werden.

Patentansprüche

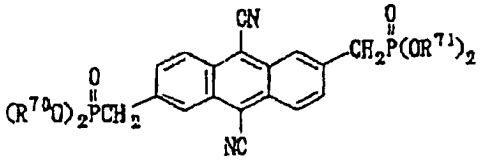
1. Verfahren zur Herstellung einer Bis(aminostyryl)anthracen-Verbindung, wobei das Verfahren umfasst: Kondensieren mindestens einer Species von 4-(N,N-Diarylamino)benzaldehyd, dargestellt durch die nachfolgenden allgemeinen Formeln (33) oder (34), mit Diphosphonsäureester, dargestellt durch die nachfolgende allgemeine Formel (35), oder Diphosphonium, dargestellt durch die nachfolgende allgemeine Formel 36:
Allgemeine Formel (33)



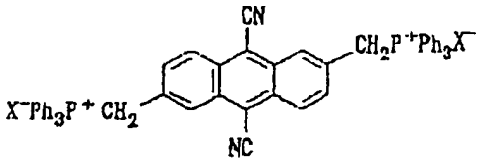
Allgemeine Formel (34)



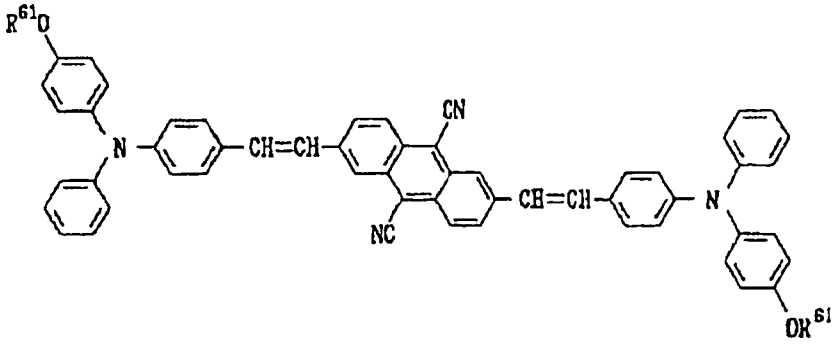
Allgemeine Formel (35)



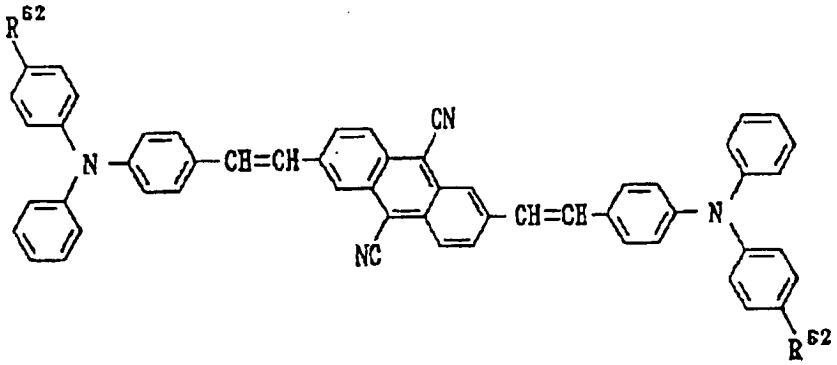
Allgemeine Formel (36)



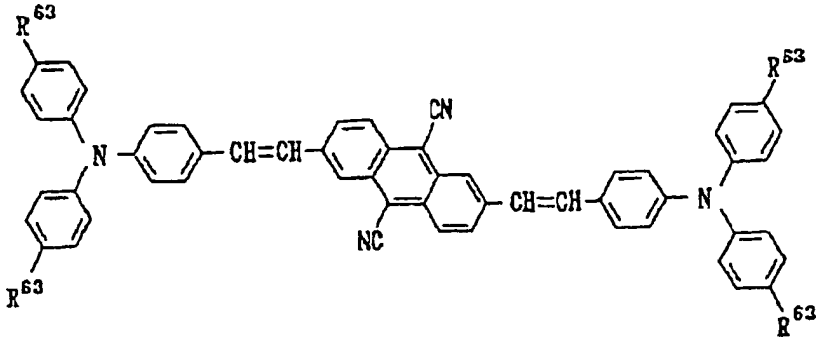
(worin Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4 gleich oder verschieden sind und jeweils eine Arylgruppe, die einen Substituenten haben kann, bezeichnen,
R^{70} und R^{71} gleich oder verschieden sind und jeweils eine Kohlenwasserstoffgruppe bezeichnen und
X ein Halogenatom bezeichnet,
wobei das Verfahren eine Bis(aminostyryl)anthracen-Verbindung, dargestellt durch die nachfolgenden allgemeinen Formeln (13), (14), (15), (16), (17), (17') oder (17''), liefert:
Allgemeine Formel (13)



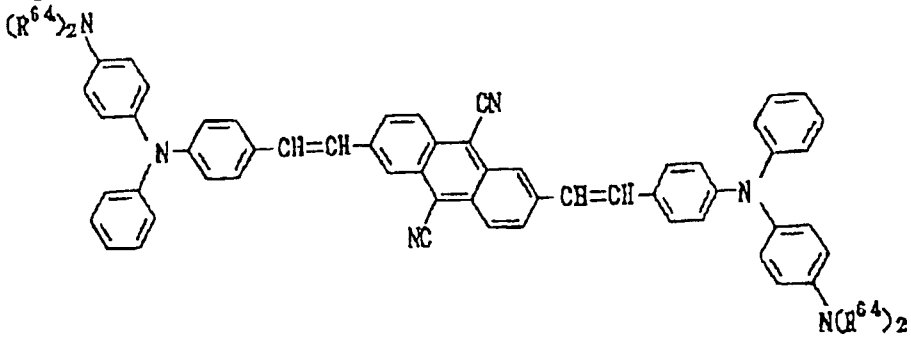
(worin R^{61} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)
Allgemeine Formel (14)



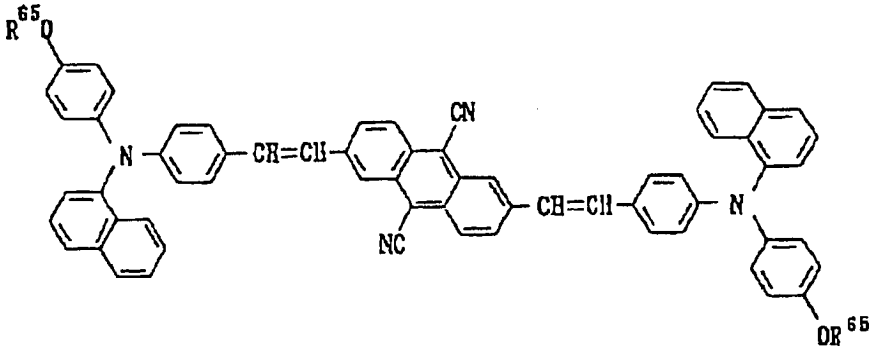
(worin R^{62} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)
Allgemeine Formel (15)



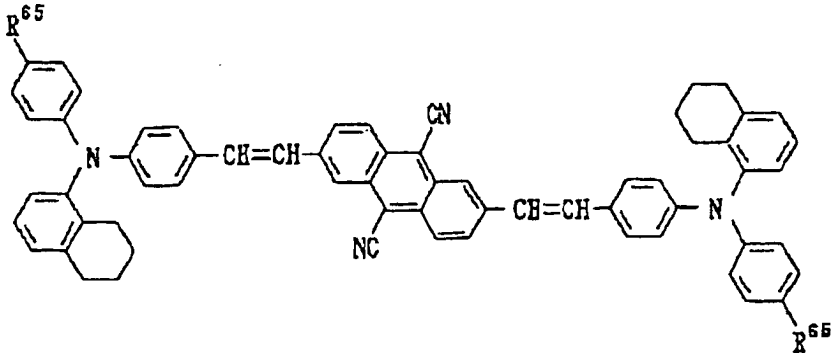
(worin R^{63} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe oder Kohlenwasserstoffoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)
Allgemeine Formel (16)



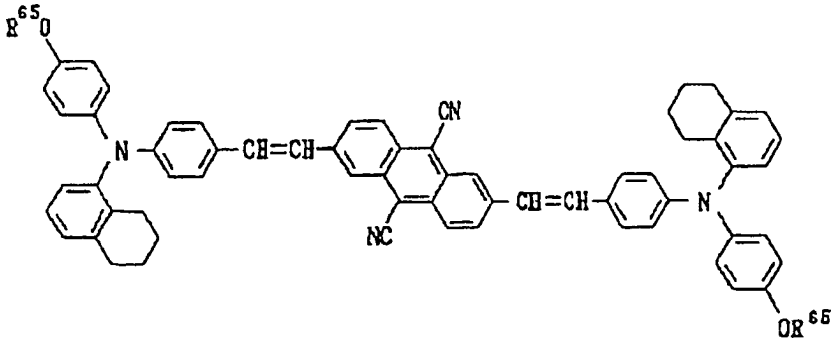
(worin R^{64} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)
Allgemeine Formel (17)



(worin R^{65} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)
Allgemeine Formel (17')



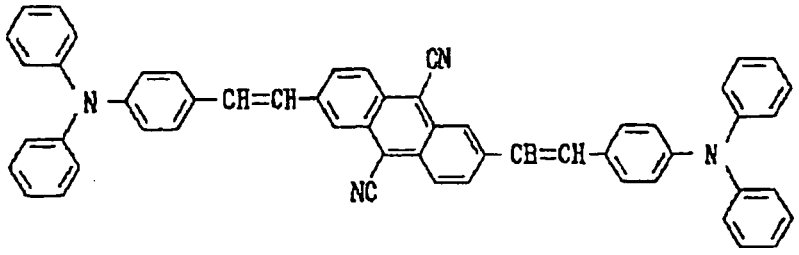
(worin R^{65} ein Wasserstoffatom oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)
Allgemeine Formel (17")



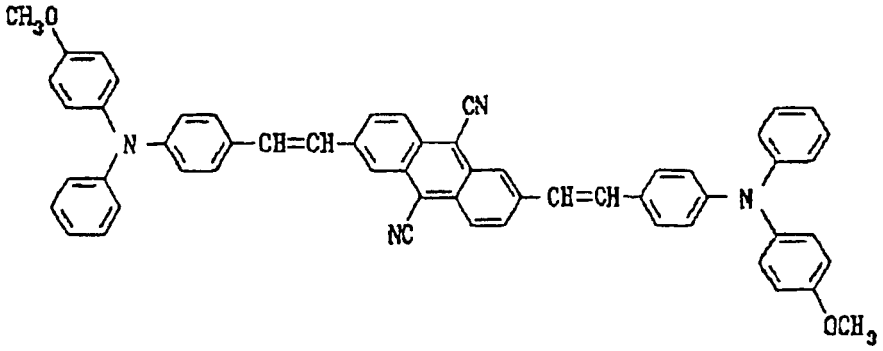
(worin R^{65} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet).

2. Verfahren zur Herstellung einer Bis(aminostyryl)anthracen-Verbindung nach Anspruch 1, worin das Verfahren eine Bis(aminostyryl)anthracen-Verbindung, dargestellt durch die nachfolgenden Strukturformeln (18)-1, (18)-2, (18)-2', (18)-3, (18)-4, (18)-5, (18)-7, (18)-8, (18)-9, (18)-10, (18)-10', (18)-10'' oder (18)-11, liefert:

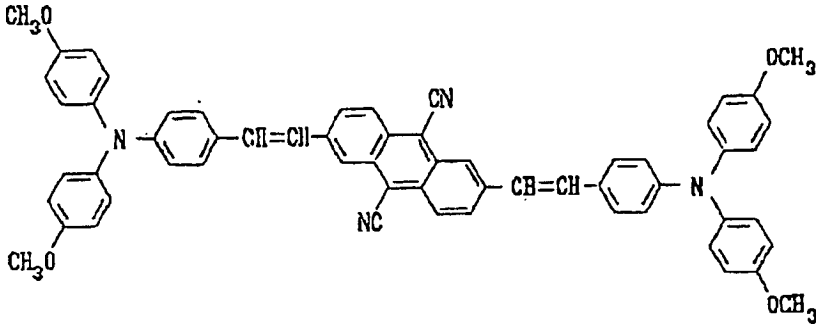
Strukturformel (18)-1



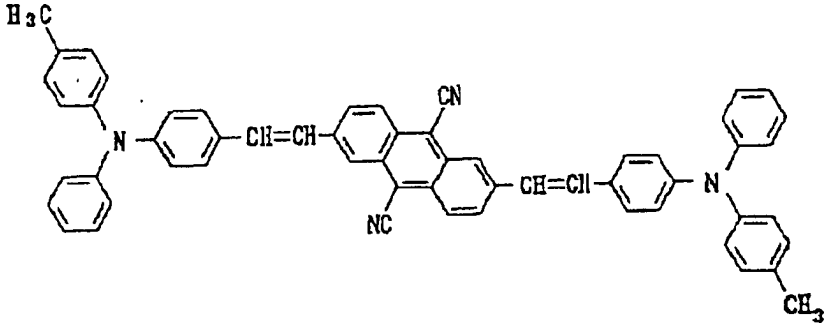
Strukturformel (18)-2



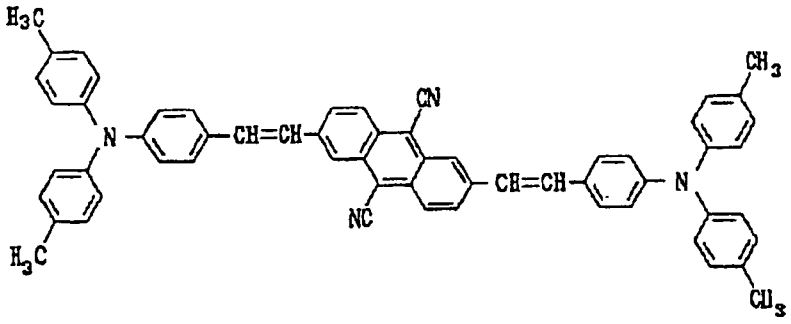
Strukturformel (18)-2'



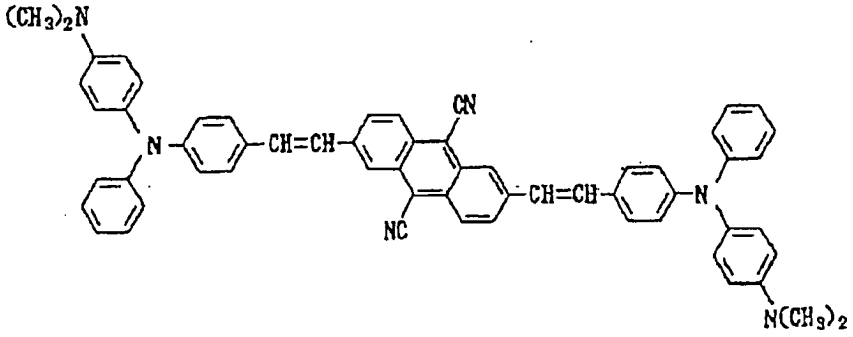
Strukturformel (18)-3



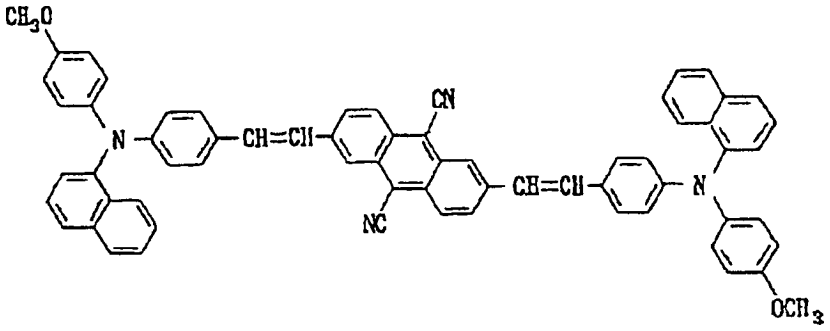
Strukturformel (18)-4



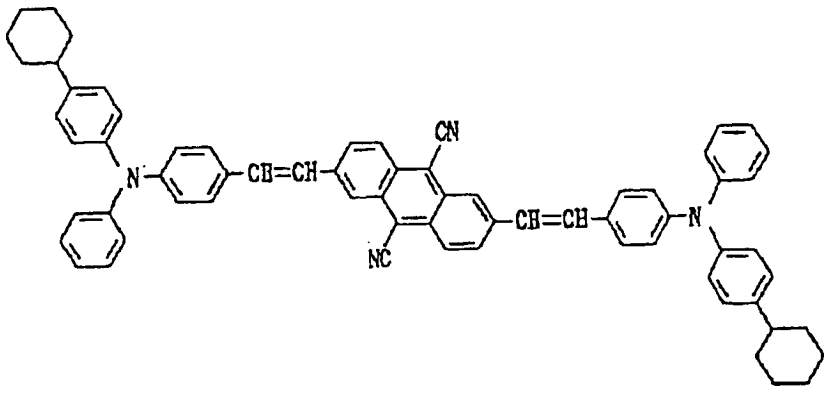
Strukturformel (18)-5



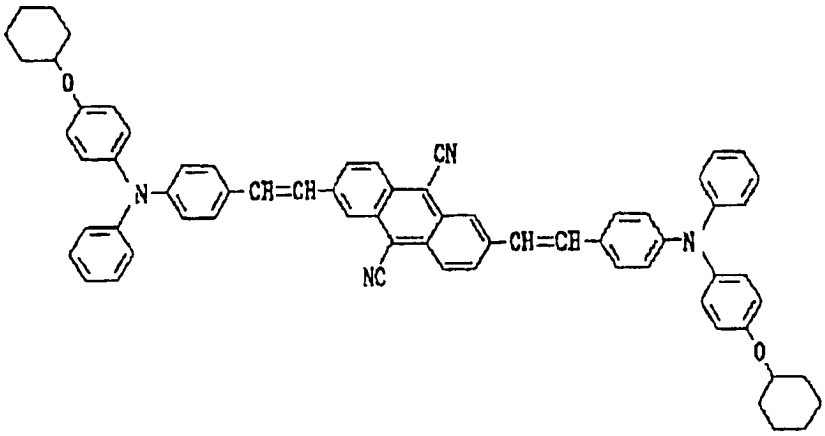
Strukturformel (18)-7



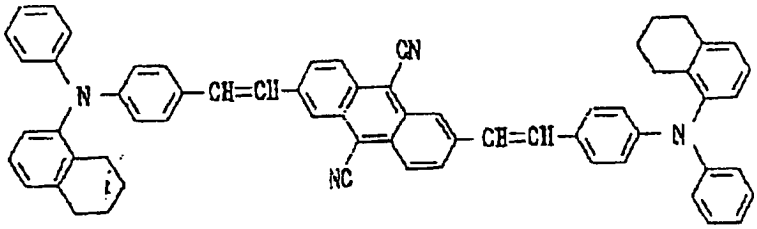
Strukturformel (18)-8



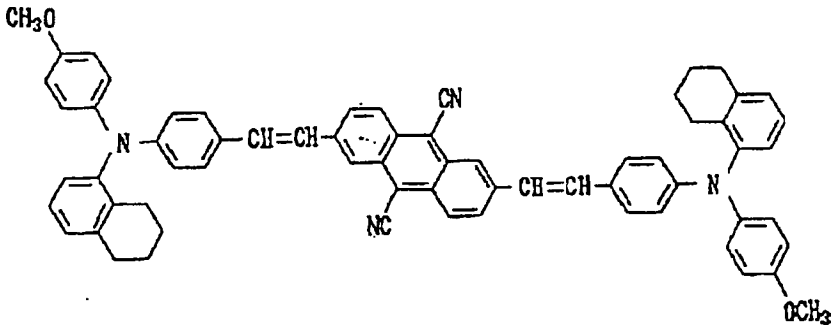
Strukturformel (18)-9



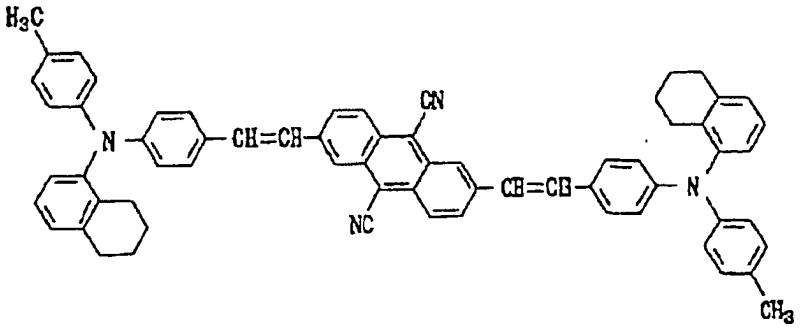
Strukturformel (18)-10



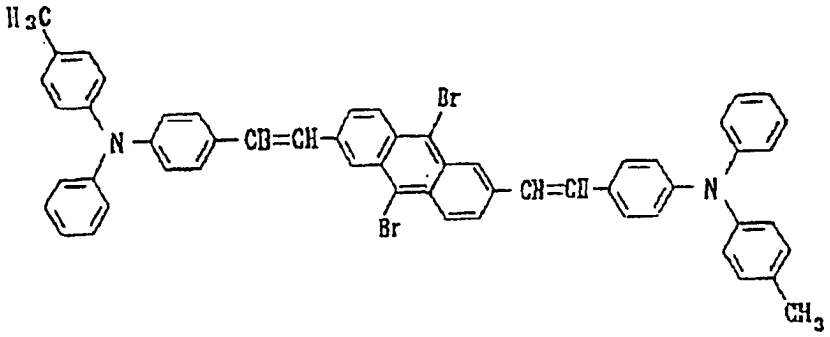
Strukturformel (18)-10'



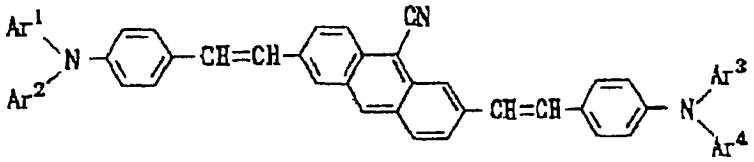
Strukturformel (18)-10''



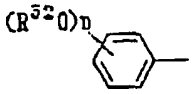
Strukturformel (18)-11



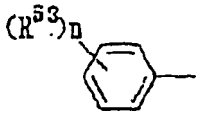
3. Verfahren zur Herstellung einer Bis(aminostyryl)anthracen-Verbindung, wobei die Bis(aminostyryl)anthracen-Verbindung dargestellt wird durch die nachfolgende allgemeine Formel (19):
Allgemeine Formel (19)



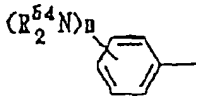
(worin Ar^1, Ar^2, Ar^3 und Ar^4 gleich oder verschieden sind und jeweils eine Arylgruppe, die einen Substituenten haben kann, bezeichnen, und wenn ein Substituent vorhanden ist, die Arylgruppe eine ist, die ausgewählt ist aus den Arylgruppen, dargestellt durch die nachfolgenden allgemeinen Formeln (7), (8), (9), (10), (11), (12), (12') oder (12''):
Allgemeine Formel (7)



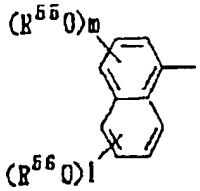
Allgemeine Formel (8)



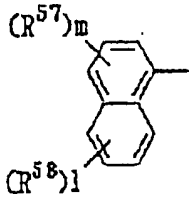
Allgemeine Formel (9)



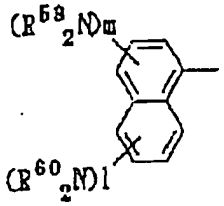
Allgemeine Formel (10)



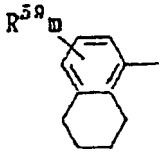
Allgemeine Formel (11)



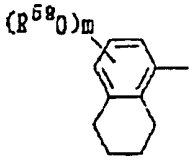
Allgemeine Formel (12)



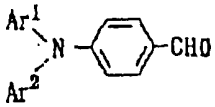
Allgemeine Formel (12')



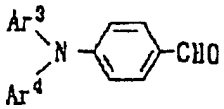
Allgemeine Formel (12")



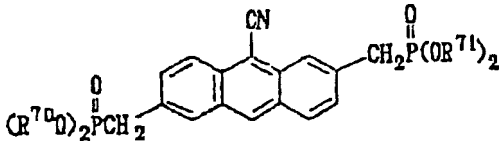
(worin R^{52}, R^{53} und R^{54} jeweils eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit ein oder mehr Kohlenstoffatomen bezeichnen; R^{55}, R^{56}, R^{57}, R^{58}, R^{59} und R^{60} gleich oder verschieden sind und jeweils eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit ein oder mehr Kohlenstoffatomen darstellen; n eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist; m eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist; und 1 eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist),
wobei das Verfahren umfasst: Kondensieren mindestens einer Spezies von 4-(N,N-Diarylamino)benzaldehyd, dargestellt durch die nachfolgenden allgemeinen Formeln (33) oder (34), mit Diphosphonsäureester, dargestellt durch die nachfolgende allgemeine Formel (37), oder Diphosphonium, dargestellt durch die nachfolgende allgemeine Formel (38):
Allgemeine Formel (33)



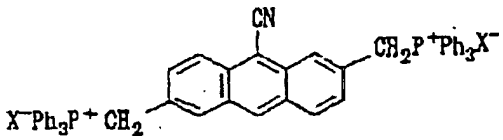
Allgemeine Formel (34)



Allgemeine Formel (37)



Allgemeine Formel (38)

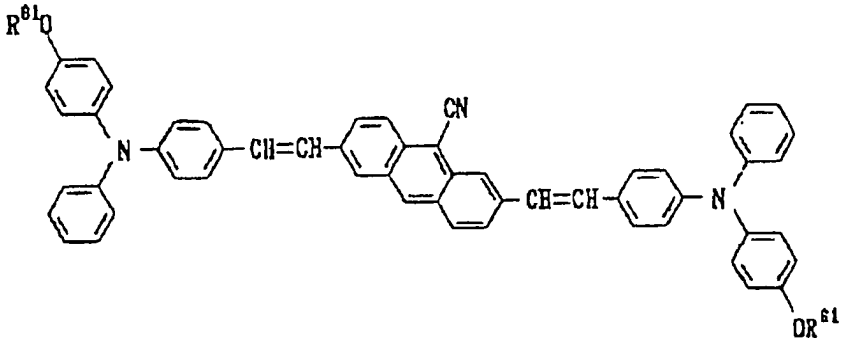


(worin Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4, R^{70}, R^{71} und X wie oben definiert sind).

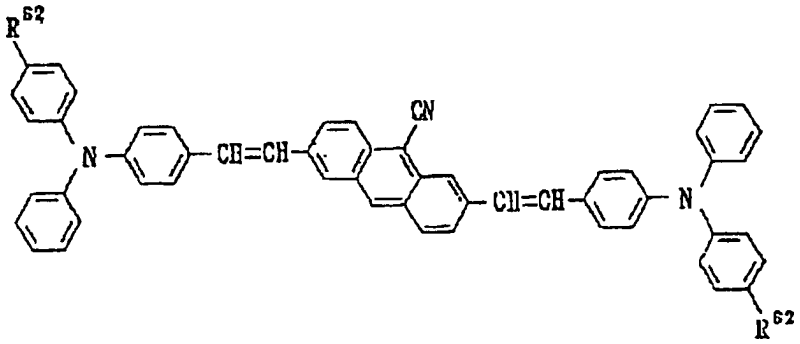
4. Verfahren zur Herstellung einer Bis(aminostyryl)anthracene-Verbindung nach Anspruch 3, worin R^{70} und R^{71} jeweils eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bezeichnet.

5. Verfahren zur Herstellung einer Bis(aminostyryl)anthracene-Verbindung nach Anspruch 3, worin R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55}, R^{56}, R^{57}, R^{58}, R^{59} und R^{60} jeweils 0 bis 6 Kohlenstoffatome besitzen.

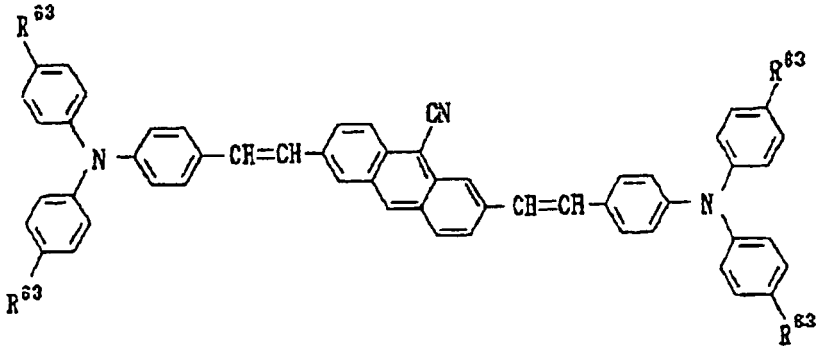
6. Verfahren zur Herstellung einer Bis(aminostyryl)anthracen-Verbindung nach Anspruch 3, worin das Verfahren eine Bis(aminostyryl)anthracen-Verbindung, dargestellt durch die nachfolgenden Strukturformeln (20), (21), (22), (23), (24), (24') oder (24''), liefert:
Allgemeine Formel (20)



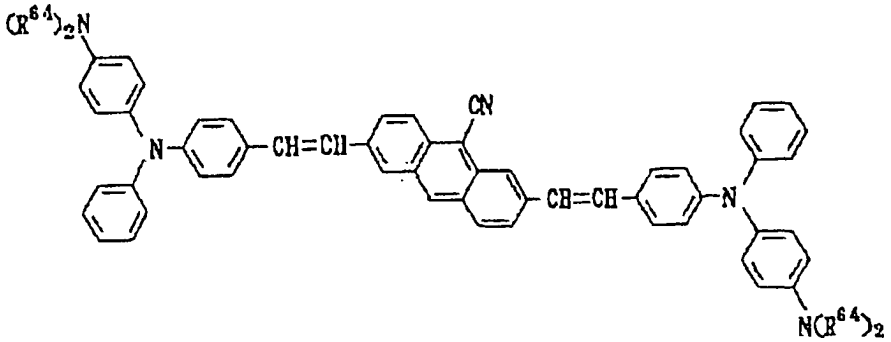
(worin R^{61} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)
Allgemeine Formel (21)



(worin R^{62} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)
Allgemeine Formel (22)

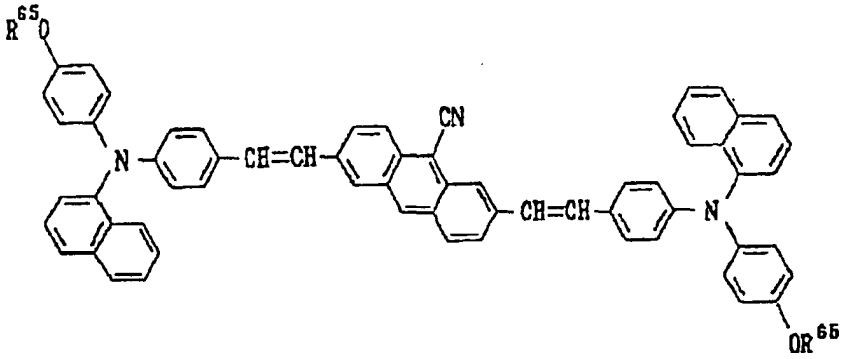


(worin R^{63} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe oder Kohlenwasserstoffoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)
Allgemeine Formel (23)



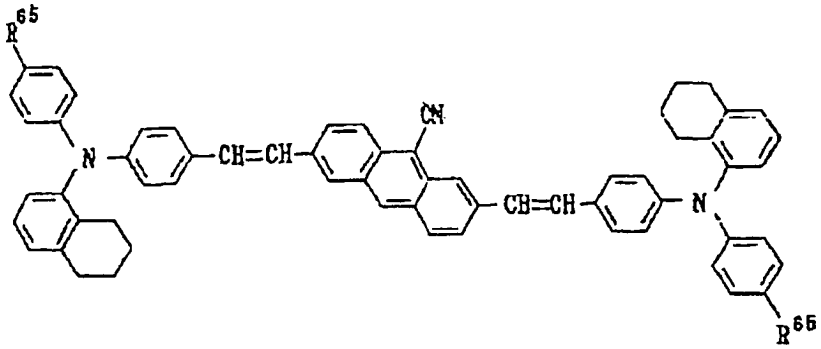
(worin R^{64} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

Allgemeine Formel (24)



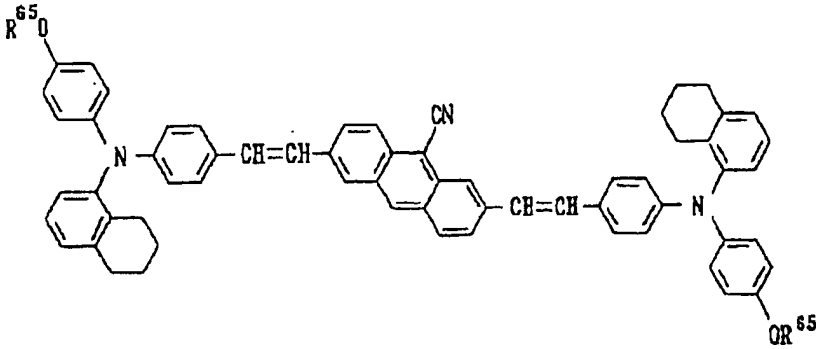
(worin R^{65} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

Allgemeine Formel (24')



(worin R^{65} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet)

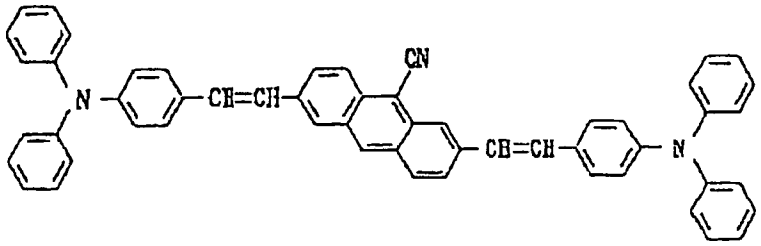
Allgemeine Formel (24'')



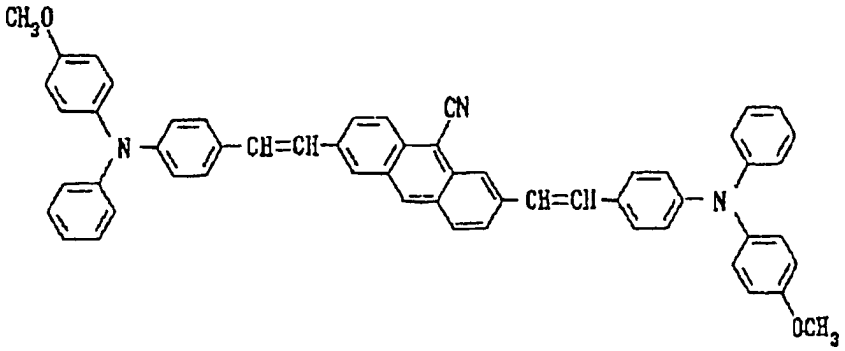
(worin R^{65} eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet).

7. Verfahren zur Herstellung einer Bis(aminostyryl)anthracen-Verbindung nach Anspruch 3, worin das Verfahren eine Bis(aminostyryl)anthracen-Verbindung, dargestellt durch die nachfolgenden Strukturformeln (25)-1, (25)-2, (25)-2', (25)-3, (25)-4 (25)-5, (25)-6, (25)-6', (25)-7, (25)-8, (25)-9, (25)-10, (25)-10', (25)-10'' oder (25)-11, liefert:

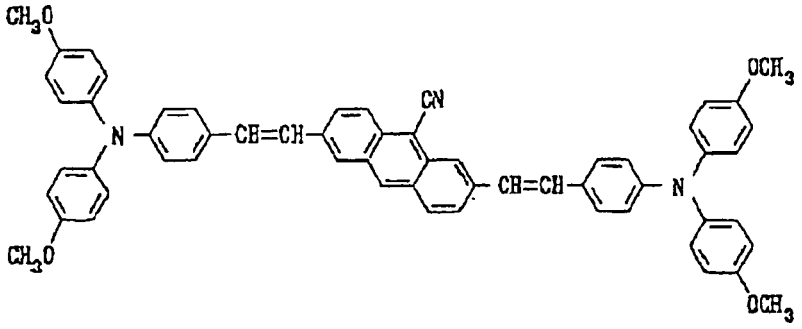
Strukturformel (25)-1



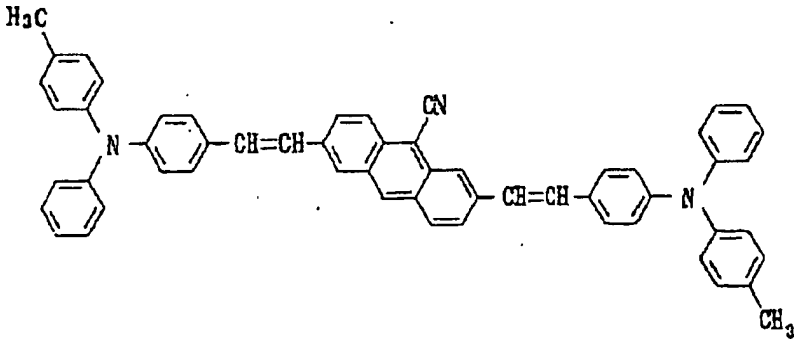
Strukturformel (25)-2



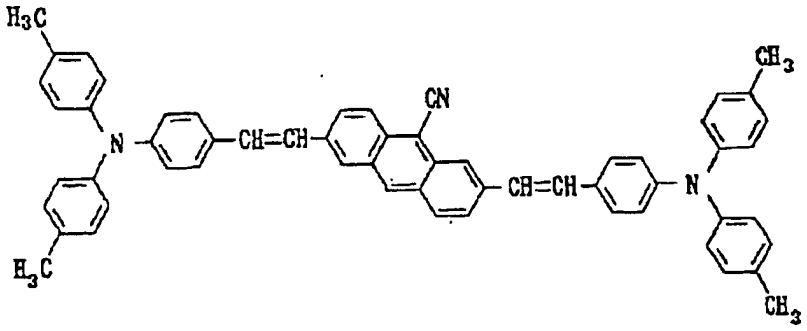
Strukturformel (25)-2'



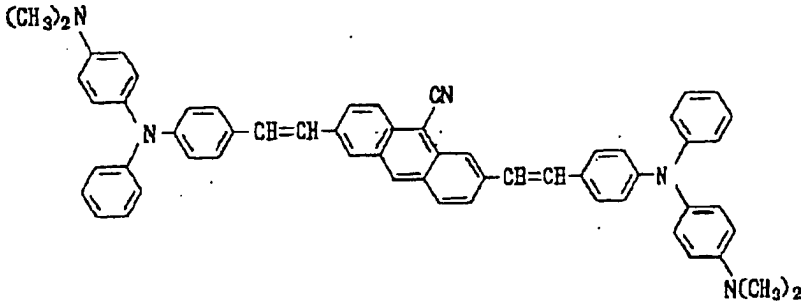
Strukturformel (25)-3



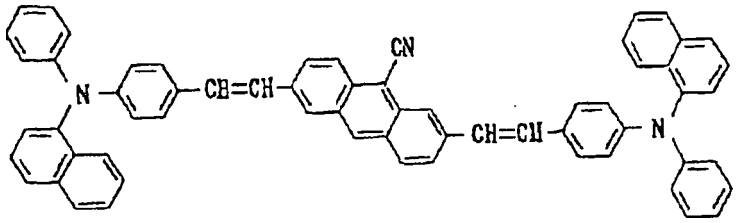
Strukturformel (25)-4



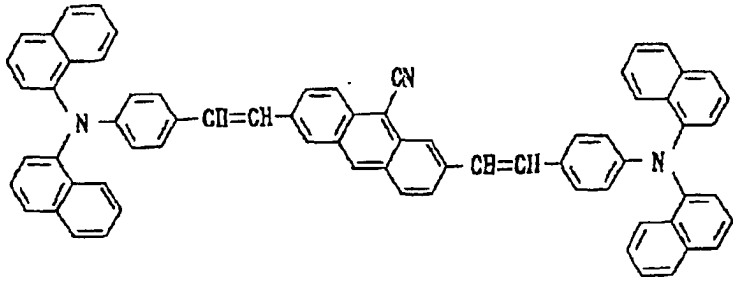
Strukturformel (25)-5



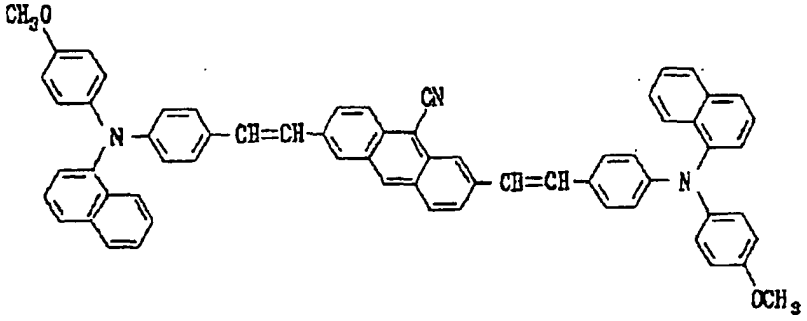
Strukturformel (25)-6



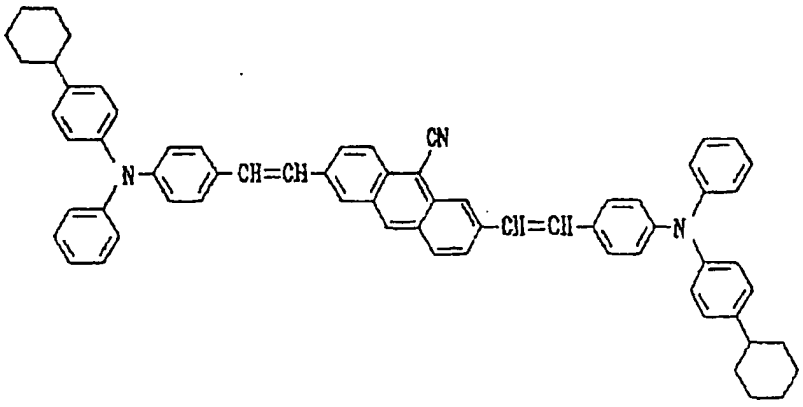
Strukturformel (25)-6'



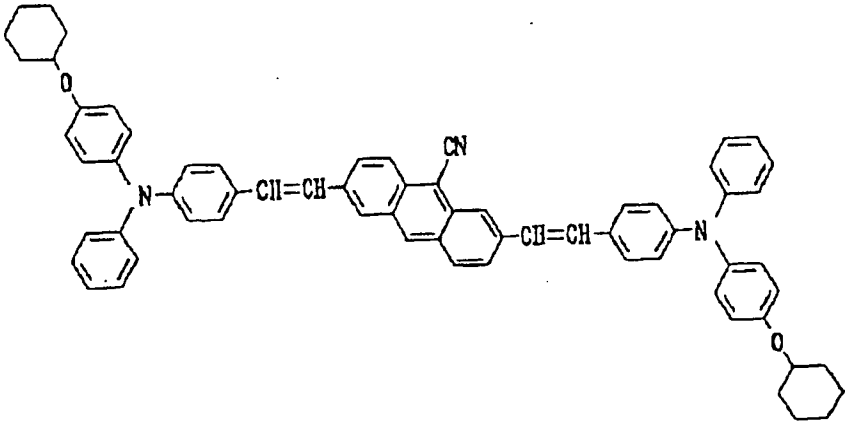
Strukturformel (25)-7



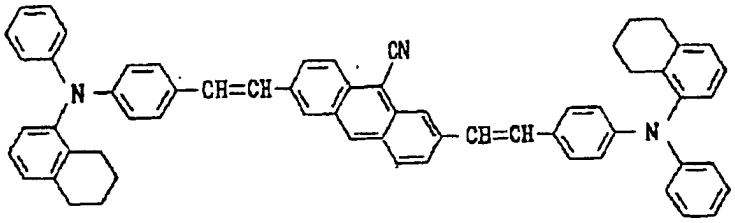
Strukturformel (25)-8



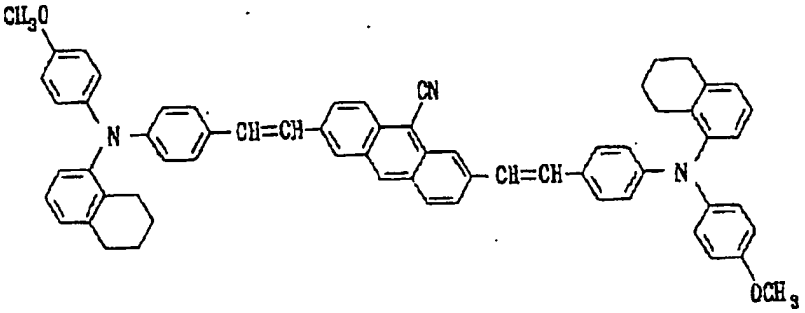
Strukturformel (25)-9



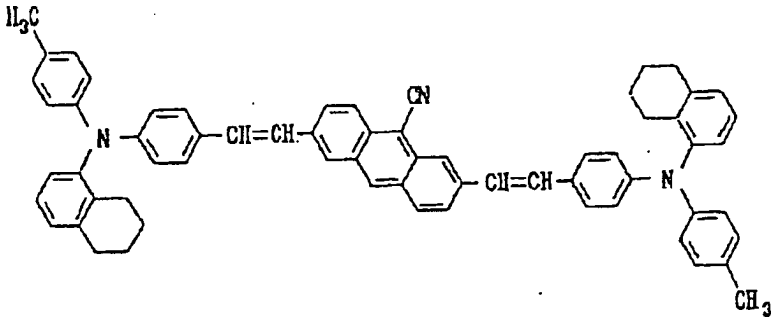
Strukturformel (25)-10



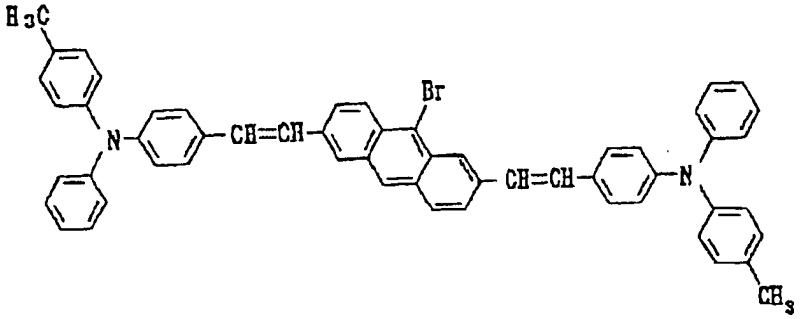
Strukturformel (25)-10'



Strukturformel (25)-10''



Strukturformel (25)-11



Es folgen 11 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

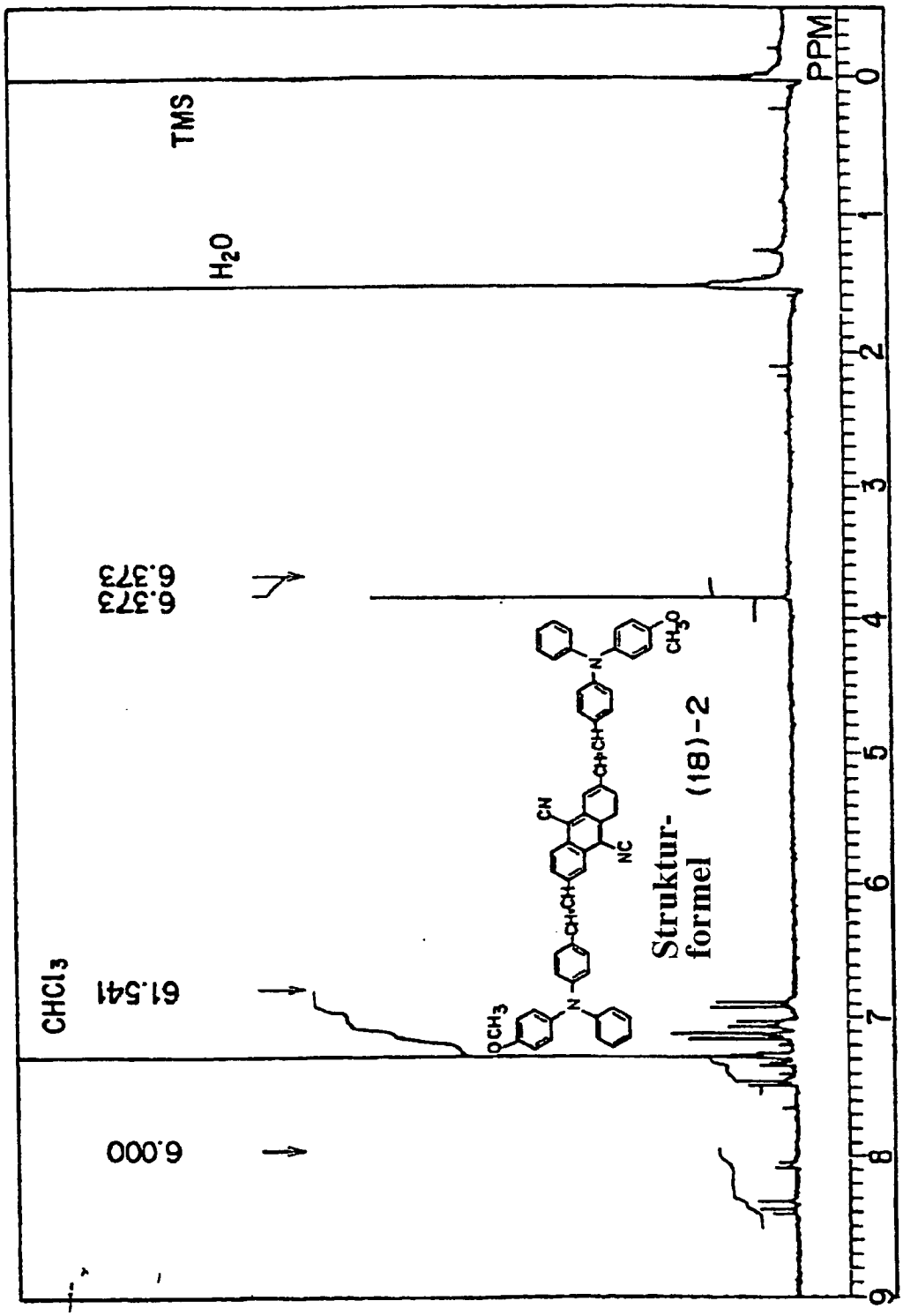


FIG. 2

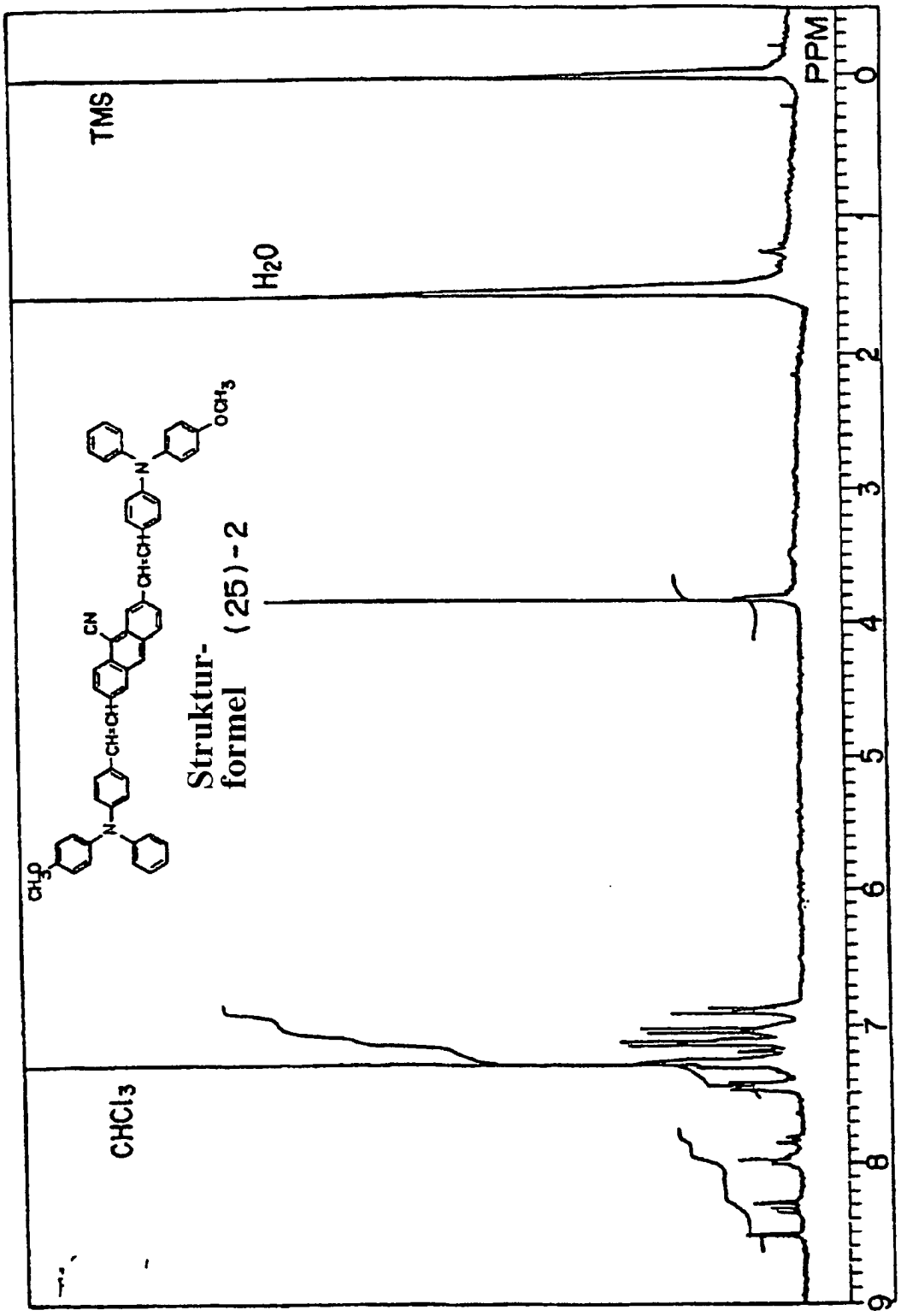

TMS
H2O
CHCl3
PPM
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Struktur-
formel (25)-2
CN
OCH3
CH3O

FIG. 3

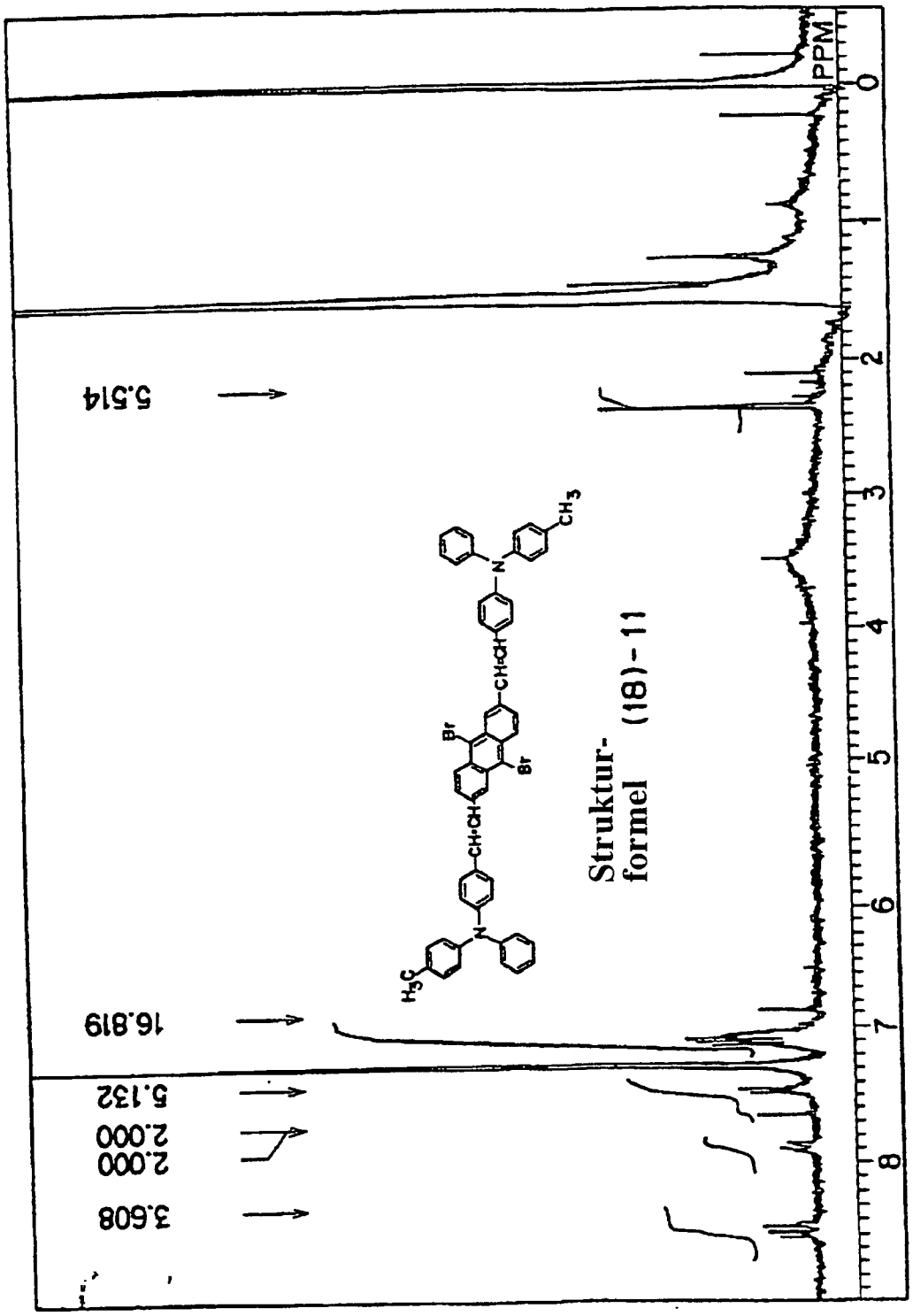

5.514
16.819
5.132
2.000
2.000
3.608
Struktur-
formel (18)-11
PPM
0
1
2
3
4
5
6
7
8

FIG.4

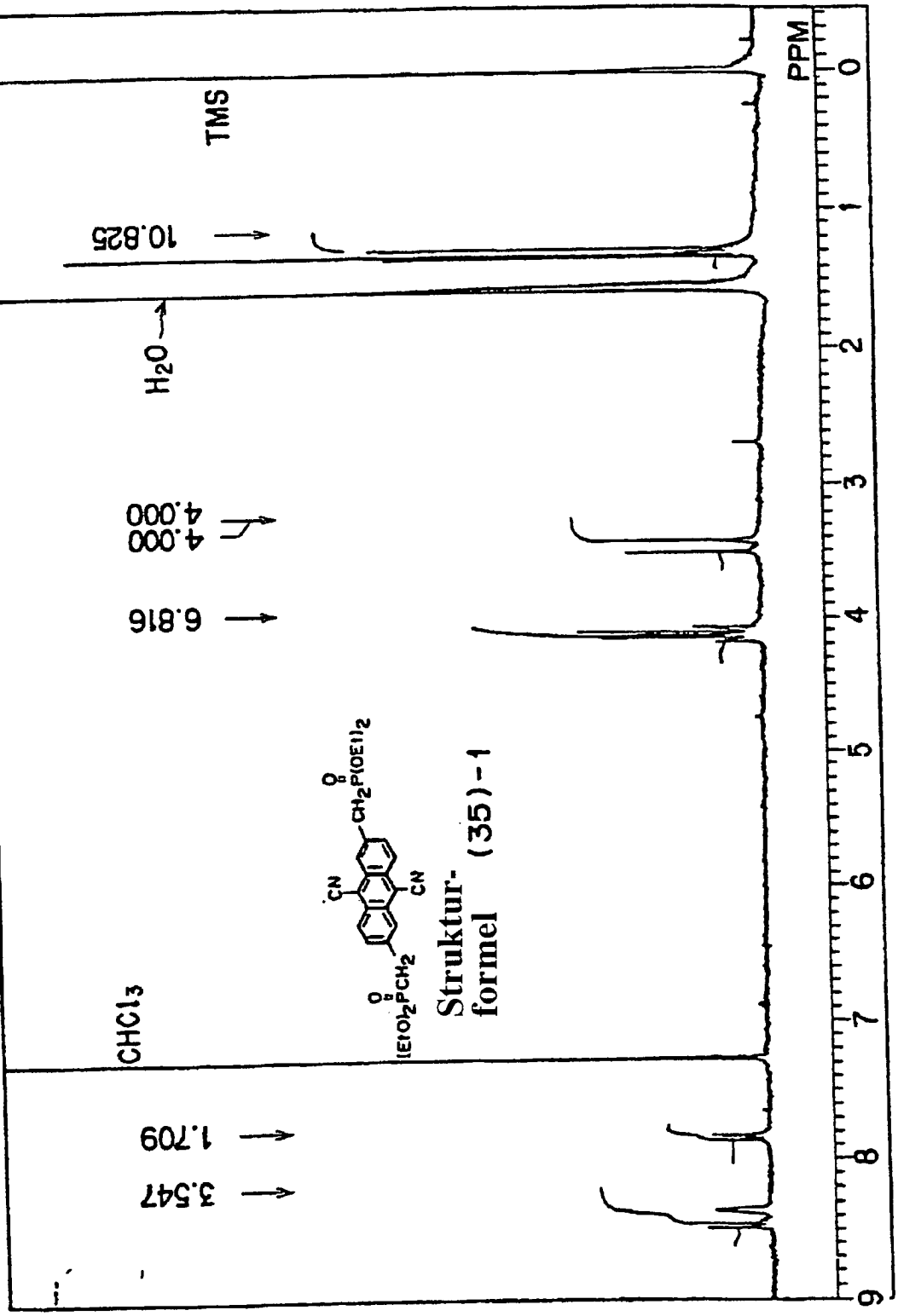

PPM
TMS
10.825
H2O
4.000
4.000
6.816
CHCl3
1.709
3.547
Struktur-
formel (35)-1

FIG.5

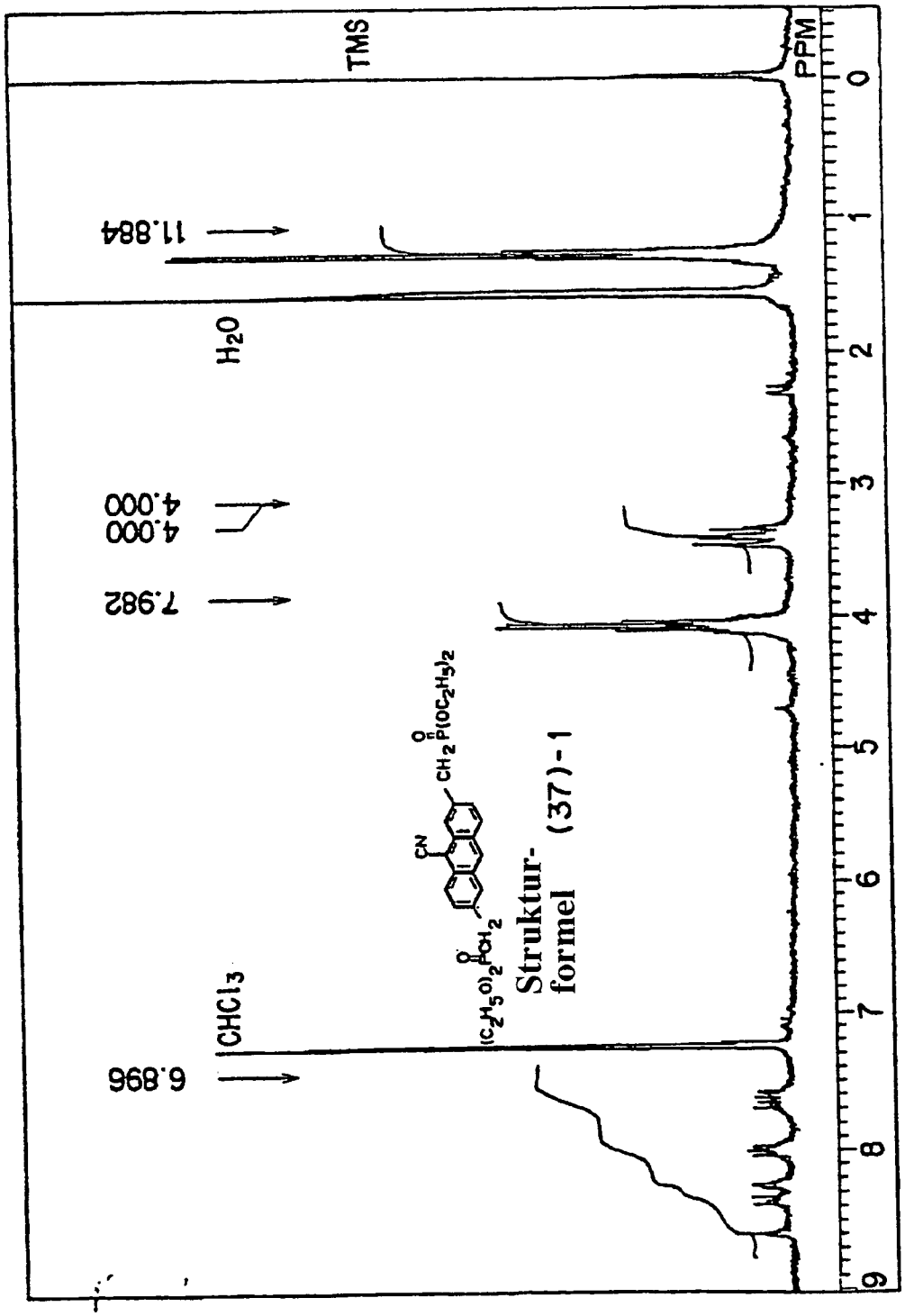

TMS
PPM
11.884
H2O
4.000
4.000
7.982
CHCl3
6.896
Struktur-
formel (37)-1

FIG.6

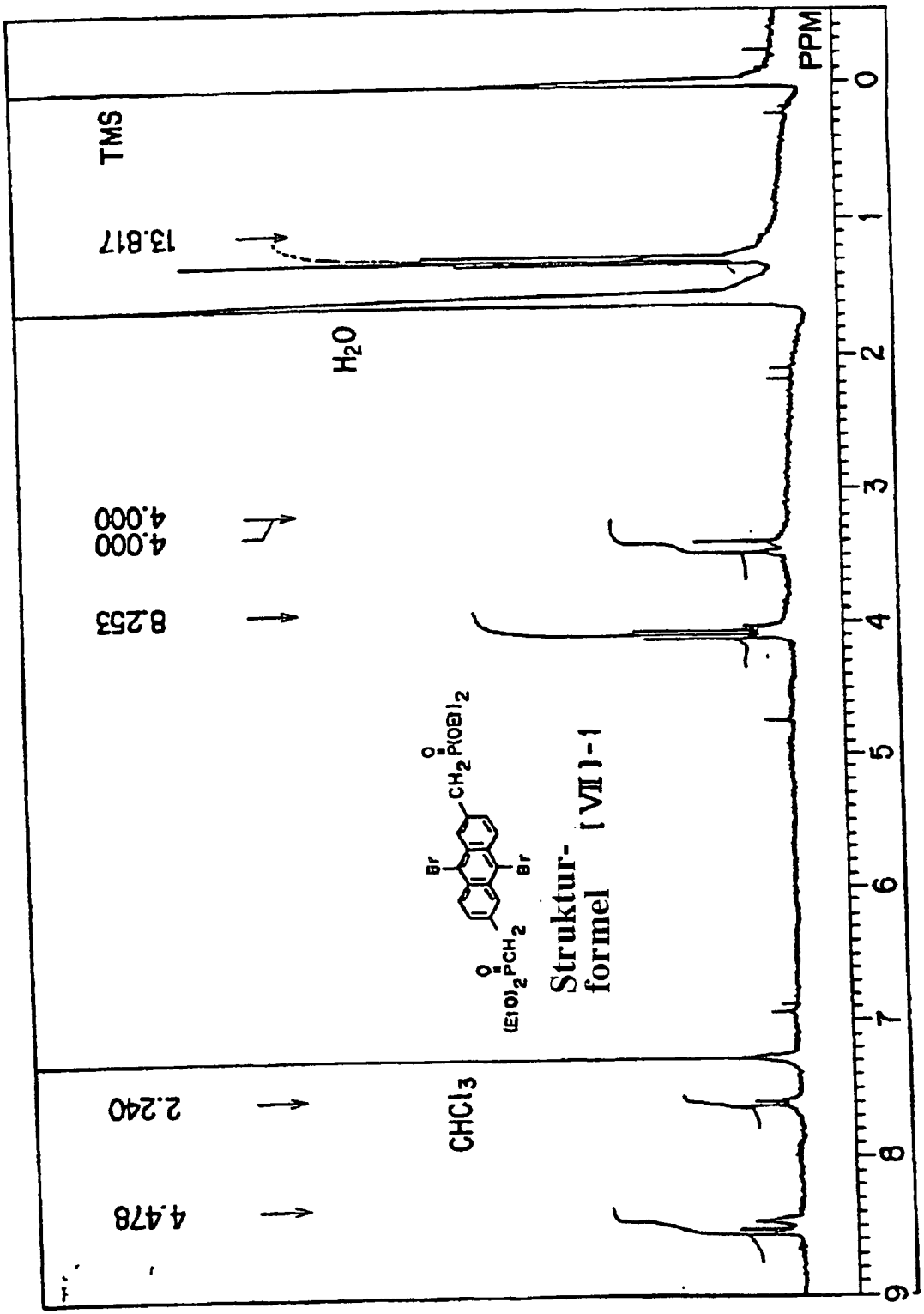

PPM
TMS
13.817
H2O
4.000
4.000
8.253
Struktur-
formel [VII]-1
CHCl3
2.240
4.478

FIG.7

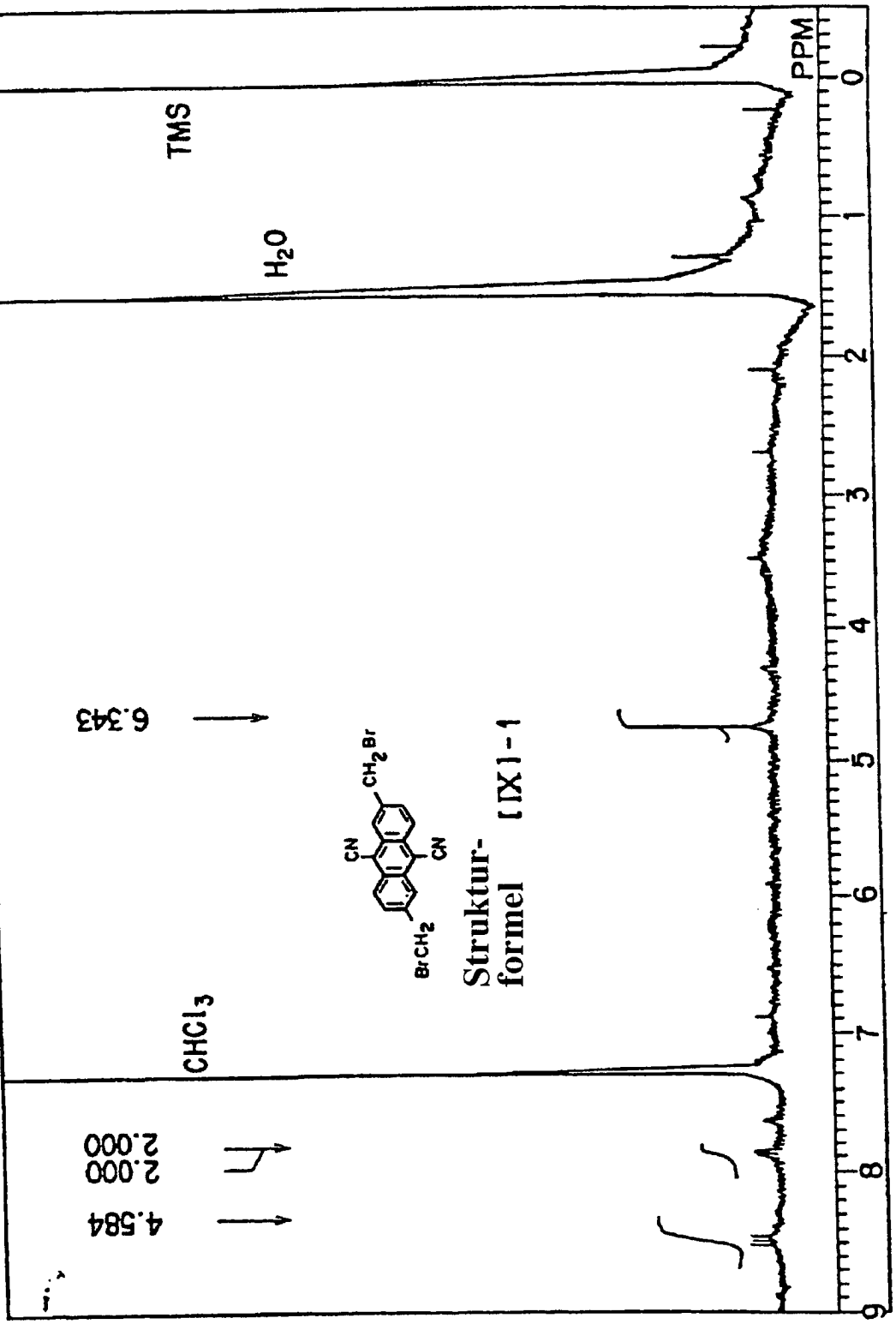

PPM
TMS
H_2O
$CHCl_3$
6.343
4.584
2.000
2.000
Struktur-
formel [IX]-1
CN
CN
CH_2Br
$BrCH_2$

FIG.8

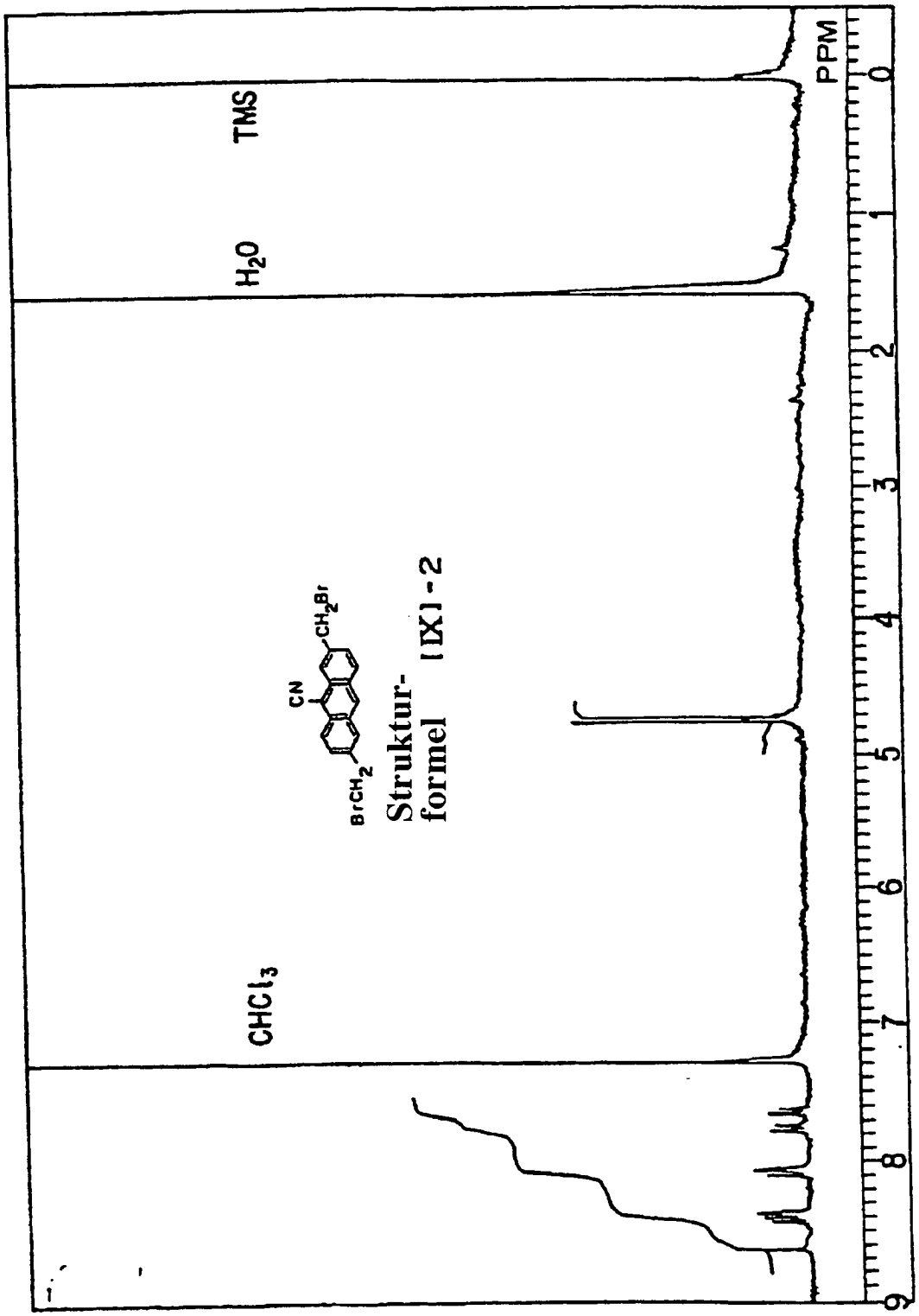

CHCl3
H2O
TMS
PPM
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Strukturformel [IX1-2]
CN
CH2Br
BrCH2

FIG. 9

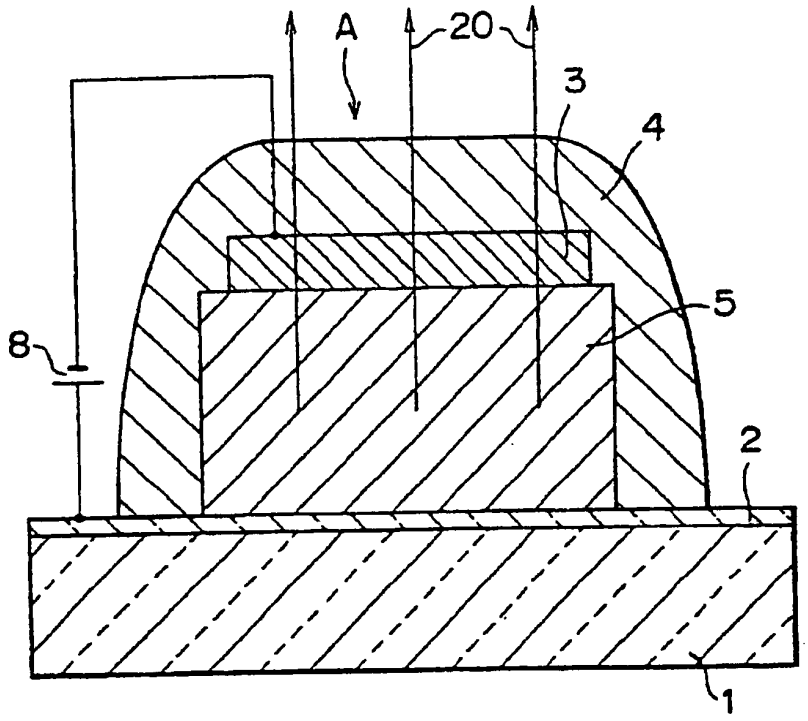


FIG. 10

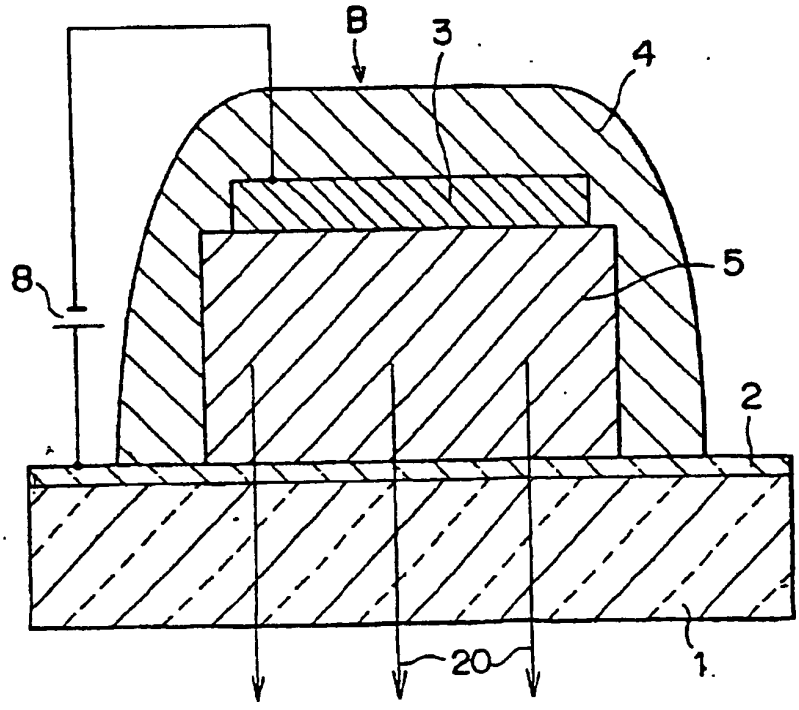


FIG. 11

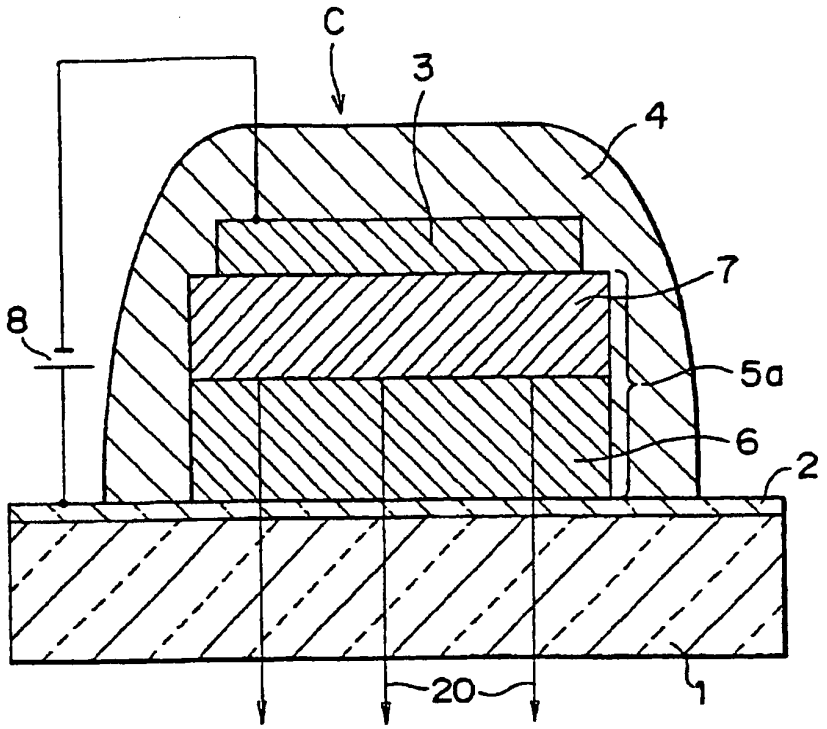


FIG. 12

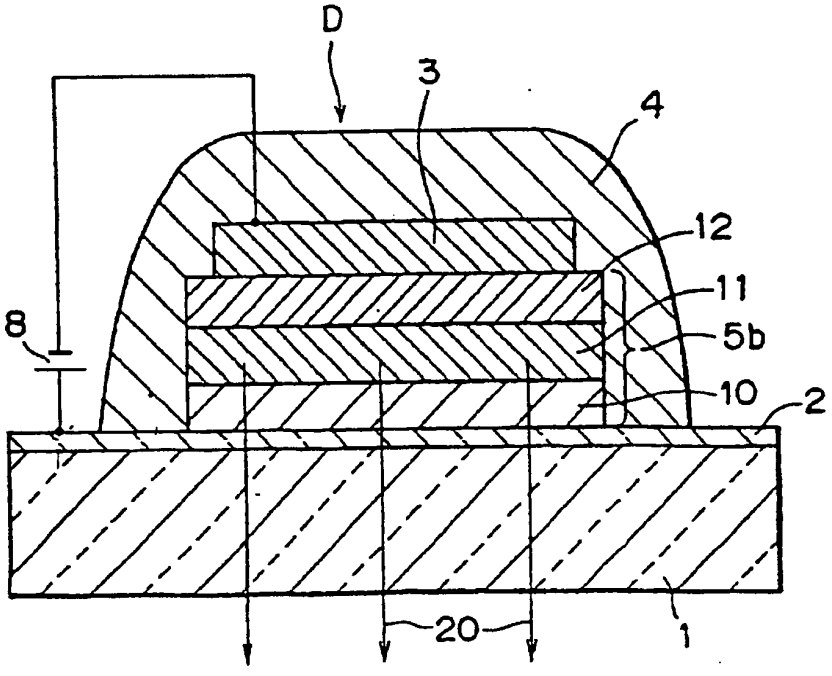
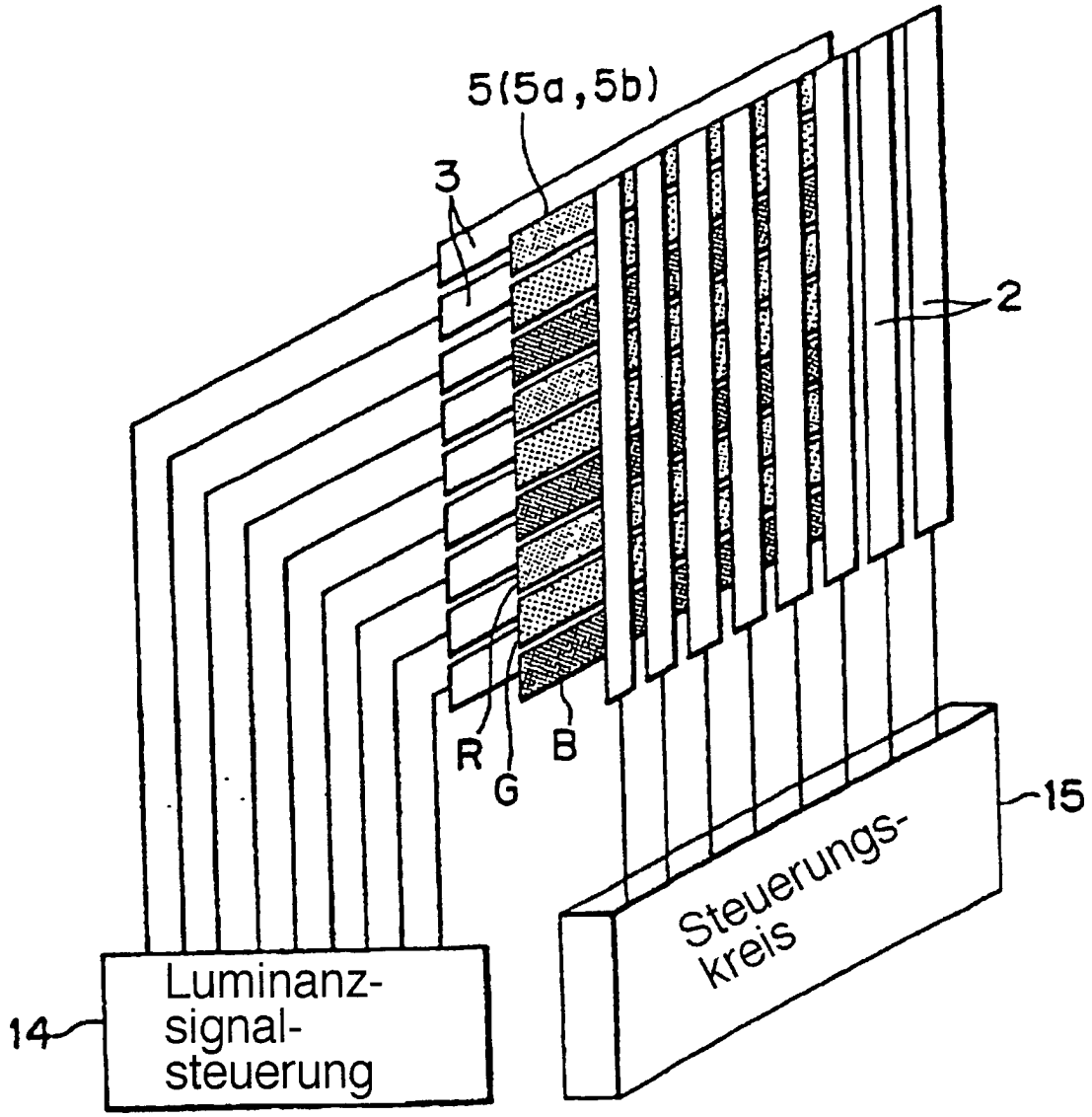


FIG. 13


5(5a,5b)
3
2
R
G
B
15
Steuerungs-
kreis
14
Luminanz-
signal-
steuerung