

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
13. März 2014 (13.03.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/037077 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 211/61 (2006.01) **C09K 11/06** (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01) **H05B 33/14** (2006.01)
C07D 307/91 (2006.01) **C09K 19/30** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/002343

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. August 2013 (06.08.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12006239.3 4. September 2012 (04.09.2012) EP

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

(72) Erfinder: **HEIL, Holger**; Hallgartenstrasse 61, 60389
Frankfurt am Main (DE). **RODRIGUEZ, Lara-Isabel**;
Pallaswiesenstrasse 44, 64293 Darmstadt (DE). **ECKES,**
Fabrice; Pallaswiesenstrasse 44, 64293 Darmstadt (DE).
KAUFHOLD, Oliver; Ludwig-Quessel-Weg 5, 64297
Darmstadt (DE). **GERHARD, Anja**; Im Bruehl 101,
63329 Egelsbach (DE). **RIEDMUELLER, Stefan**;
Reichelstrasse 10, 60431 Frankfurt am Main (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2014/037077 A1

(54) Title: CONNECTIONS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung : VERBINDUNGEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to connections which are suitable for use in electronic devices, preferably organic electroluminescence devices.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen, welche sich zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, eignen.

Verbindungen für elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbindung, die Verwendung der Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung, sowie eine elektronische Vorrichtung enthaltend die Verbindung.

5

Es ist aktuell von Interesse, Verbindungen zu entwickeln, mit denen verbesserte Eigenschaften der elektronischen Vorrichtungen in einem oder mehreren relevanten Punkten erzielt werden können, wie beispielsweise Leistungseffizienz, Lebensdauer oder Farbkoordinaten des emittierten Lichts.

10

Unter dem Begriff elektronische Vorrichtung werden gemäß der vorliegenden Erfindung allgemein elektronische Vorrichtungen verstanden, welche organische Materialien enthalten. Insbesondere werden darunter verstanden organische integrierte Schaltungen (OICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische Dünnschichttransistoren (OTFTs), organische lichtemittierende Transistoren (OLETs), organische Solarzellen (OSCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (OFQDs), organische lichtemittierende elektrochemische Zellen (OLECs), organische Laserdioden (O-Laser) und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

15

20

Von besonderem Interesse ist die Bereitstellung von Verbindungen zur Verwendung in den zuletzt genannten, als OLEDs bezeichneten elektronischen Vorrichtungen. Der allgemeine Aufbau sowie das Funktionsprinzip von OLEDs ist dem Fachmann bekannt und unter anderem in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136 beschrieben.

25

Betreffend die Leistungsdaten von OLEDs sind noch weitere Verbesserungen erforderlich, insbesondere in Hinblick auf eine breite kommerzielle Verwendung, beispielsweise in Displays oder als Lichtquellen. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der OLEDs sowie die realisierten Farbwerte. Insbesondere bei blau emittierenden

30

35

OLEDs besteht Verbesserungspotential bezüglich der Lebensdauer der Vorrichtungen.

5 Von großer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die Wahl der Verbindung, welche als Dotand bzw. als emittierende Verbindung in der OLED eingesetzt wird.

10 Im Stand der Technik sind hierzu eine Vielzahl an Verbindungen bekannt, insbesondere Arylamine mit einer oder mehreren kondensierten Arylgruppen.

15 Beispielhaft sind hier die in WO 2008/006449 und WO 2010/012328 offenbarten Verbindungen zu nennen, welche auf einem Indenofluoren-Gerüst beruhen, bei dem eine der Phenylgruppen zu einer größeren Arylgruppe erweitert ist, beispielsweise zu einer Naphthyl- oder einer Pyrenylgruppe. Die Verbindungen weisen zusätzlich eine Aminogruppe auf, welche eine wahlweise substituierte Diphenylaminogruppe darstellt.

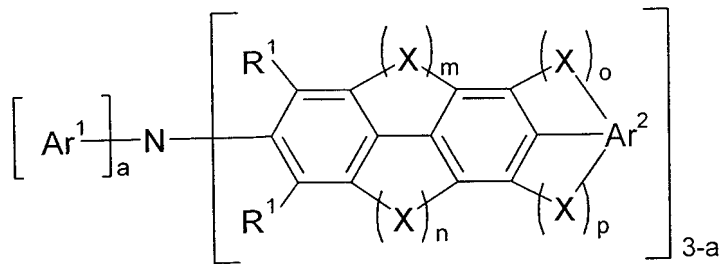
20 Die in den oben genannten Anmeldungen offenbarten Verbindungen sind zwar wertvolle funktionelle Verbindungen, sie sind jedoch noch nicht optimal für die Verwendung als tiefblaue Emitter in OLEDs geeignet. Insbesondere gibt es aufgrund der immer weiter steigenden Anforderungen kontinuierlichen Verbesserungsbedarf in Bezug auf zentrale Device-Parameter wie Leistungseffizienz und Lebensdauer.

25 Die im Folgenden definierte neue Verbindung löst diese technische Aufgabe.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung der Formel (I), (II) oder (III)

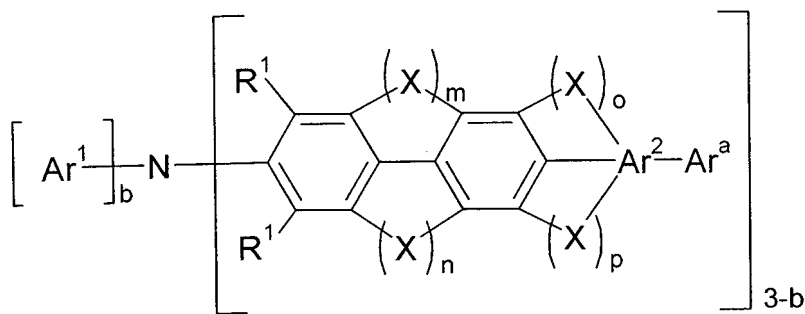
35

5



Formel (I)

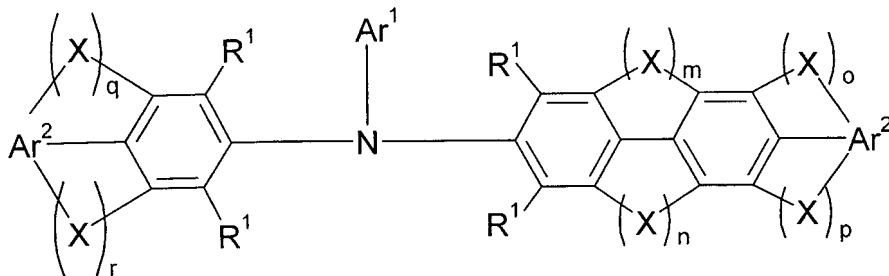
10



15

Formel (II)

20



25

Formel (III),

wobei gilt:

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

Ar² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 10 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

35

- Ar^a ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;
- 5 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R², CN, Si(R²)₃, N(R²)₂, NO₂, P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben
- 10 genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, C=O, C=S, C=NR², -C(=O)O-, -C(=O)NR²-, NR², P(=O)(R²), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei
- 15 ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere
- 20 Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;
- 25 R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R³, CN, Si(R³)₃, N(R³)₂, NO₂, P(=O)(R³)₂, S(=O)R³, S(=O)₂R³, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben
- 30 genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R³C=CR³-, -C≡C-
- 35 , Si(R³)₂, C=O, C=S, C=NR³, -C(=O)O-, -C(=O)NR³-, NR³,

5 P(=O)(R³), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R² miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

10

R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R³ miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

15

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden BR¹, C(R¹)₂, C(R¹)₂-C(R¹)₂, Si(R¹)₂, Si(R¹)₂-Si(R¹)₂, C=O, C=NR¹, C=C(R¹)₂, C(=O)N(R¹), O, S, S=O, SO₂, NR¹, PR¹ oder P(=O)R¹;

20

a ist gleich 0 oder 1;

b ist gleich 0, 1 oder 2;

25

m, n, o, p, q und r sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1; wobei im Fall, dass sie 0 sind, an den betreffenden Positionen, an die die entsprechende Gruppe X bindet, stattdessen eine Gruppe R¹ gebunden ist;

30

wobei die Summe von m und n gleich 1 oder 2 ist, und die Summe von o und p gleich 1 oder 2 ist, und die Summe von q und r gleich 1 oder 2 ist.

35

Die Verbindung eignet sich hervorragend zur Verwendung in OLEDs. Insbesondere eignet sie sich zur Verwendung als tiefblau emittierende

Emitterverbindung. Insbesondere führt sie bei Verwendung in OLEDs zu einer Verbesserung in Bezug auf die Lebensdauer der Vorrichtungen und/oder die Leistungseffizienz.

5 Im Folgenden sind allgemeine Begriffsdefinitionen aufgeführt, die im Rahmen der vorliegenden Anmeldung gelten.

10 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 aromatische Ringatome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und S. Dies stellt die grundlegende Definition dar. Werden in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung andere Bevorzugungen angegeben, beispielsweise bezüglich der Zahl der aromatischen Ringatome oder der enthaltenen Heteroatome, so gelten diese.

15 Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin oder Thiophen, oder ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus, beispielsweise Naphthalin, Phenanthren, 20 Chinolin oder Carbazol verstanden. Ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen bzw. heteroaromatischen Cyclen.

25 Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und die über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, 30 Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, 35 Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin,

Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol,
Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol,
Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol,
Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol,
Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin,
5 Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-
Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol,
1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-
Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin,
Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin,
10 Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Unter einer Aryloxygruppe gemäß der Definition der vorliegenden
Erfindung wird eine Arylgruppe, wie oben definiert, verstanden, welche
über ein Sauerstoffatom gebunden ist. Eine analoge Definition gilt für
15 Heteroaryloxygruppen.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-
Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne
dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen
20 mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind
bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen
oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein
System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder
Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder
25 Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt
weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -
hybridisiertes C-, Si-, N- oder O-Atom, ein sp^2 -hybridisiertes C- oder N-
Atom oder ein sp -hybridisiertes C-Atom, verbunden sein können. So sollen
beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfluoren,
30 Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im
Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen
zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder
cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder durch eine Silylgruppe
verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr
35 Aryl- oder Heteroarylgruppen über Einfachbindungen miteinander

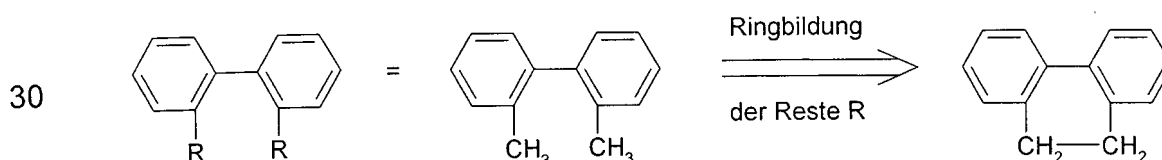
verknüpft sind, als aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden, wie beispielsweise Systeme wie Biphenyl, Terphenyl oder Diphenyltriazin.

5 Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60
aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben
definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am
Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere
Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin,
10 Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren,
Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren,
Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Quaterphenyl, Fluoren,
Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis-
oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen,
15 Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen,
Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol,
Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin,
Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin,
Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol,
Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazin-
20 imidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol,
Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzo-
thiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin,
1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-
Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin,
25 Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-
carbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-
Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-
Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-
Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-
30 Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol
oder Kombinationen dieser Gruppen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen
Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen
35 Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkinygruppe

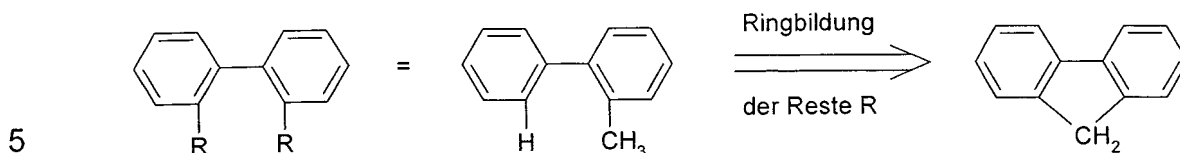
mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

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



35 Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die

Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet. Dies soll durch das folgende Schema verdeutlicht werden:



10 Ar^1 ist bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Ar^1 ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

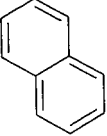
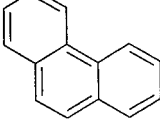
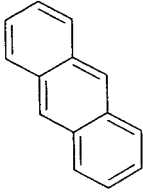
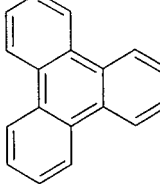
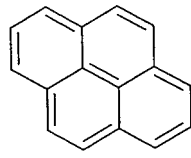
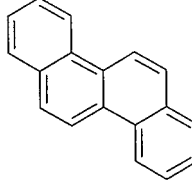
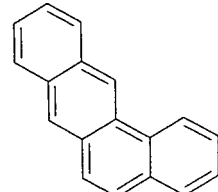
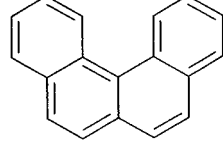
15 Weiterhin bevorzugt ist Ar^1 eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 16 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert ist.

20 Ganz besonders bevorzugt ist Ar^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Pyrenyl, Triphenylenyl, Chrysenyl, Biphenyl, Terphenyl, Fluorenyl, Spirobifluorenyl, Carbazolyl, Dibenzofuranyl, Dibenzothiophenyl oder Silafluorenyl, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

25 Weiterhin bevorzugt ist Ar^1 bei jedem Auftreten in einer Formel gleich gewählt.

30 Ar^2 ist bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus einer Arylgruppe mit 10 bis 22 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, besonders bevorzugt aus einer Arylgruppe mit 10 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

35 Ganz besonders bevorzugt ist Ar^2 gewählt aus den folgenden Gruppen der Formeln (Ar^2 -a) bis (Ar^2 -h):

		
5	Formel (Ar ² -a)	Formel (Ar ² -b)
		
10	Formel (Ar ² -c)	Formel (Ar ² -d)
		
15	Formel (Ar ² -e)	Formel (Ar ² -f)
		
20	Formel (Ar ² -g)	Formel (Ar ² -h)

wobei die Anbindungspositionen an den Rest der Formel an beliebigen Positionen vorliegen können und wobei die Gruppen mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein können. Bevorzugt wird dabei durch die Brücke X mit Ar² und der Phenylgruppe ein Fünf- oder ein Sechsring aufgespannt, besonders bevorzugt ein Fünfring.

Weiterhin bevorzugt ist Ar² bei jedem Auftreten gleich gewählt.

Für die Verbindungen der Formel (III) ist es bevorzugt, dass die Gruppe Ar² mit einer oder mehreren Gruppen R¹ substituiert ist, die gewählt sind aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist die in Formel (III) links

stehende Gruppe Ar^2 mit einer oder mehreren Gruppen R^1 substituiert, die gewählt sind aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann. Besonders bevorzugt sind als Substituenten R^1 der Gruppe Ar^2 , insbesondere der linken Gruppe Ar^2 in Formel (III), Aryl- oder Heteroarylgruppen mit 6 bis 16 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.

Die Gruppe Ar^a ist bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, ganz besonders bevorzugt 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, wobei Ar^a mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass Ar^a eine Arylgruppe mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt 6 bis 14 aromatischen Ringatomen und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 aromatischen Ringatomen darstellt, wobei Ar^a mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

Weiterhin bevorzugt ist Ar^a bei jedem Auftreten gleich gewählt.

Die Gruppe X ist bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, $Si(R^1)_2-Si(R^1)_2$, O, S, NR^1 oder PR^1 . Besonders bevorzugt ist X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$ oder $Si(R^1)_2$, ganz besonders bevorzugt $C(R^1)_2$.

Bevorzugt ist R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, $Si(R^2)_3$, $N(R^2)_2$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^2C=CR^2-$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $-NR^2-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^2-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder

heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^1 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

- 5 Besonders bevorzugt ist R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN, $Si(R^2)_3$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, wobei die Alkylgruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können und wobei in den Alkylgruppen eine
- 10 oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^2C=CR^2-$, $Si(R^2)_2$, C=O oder $-O-$ ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 16 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann.
- 15 Bevorzugt ist R^1 , welches an Gruppen X, insbesondere Gruppen X, die $C(R^1)_2$ darstellen, gebunden ist, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können, und aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 6 bis 12
- 20 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können. Dabei können zwei Reste R^1 , welche an dieselbe Gruppe X, insbesondere bei Gruppen X, die $C(R^1)_2$ darstellen, gebunden sind, miteinander einen Ring bilden.
- 25 Bevorzugt ist R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können und wobei in den
- 30 oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^3C=CR^3-$, $Si(R^3)_2$, C=O, C=NR³, $-NR^3-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^3-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann,

wobei zwei oder mehr Reste R^2 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

5 Besonders bevorzugt ist R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, wobei die Alkylgruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können und wobei in den Alkylgruppen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^3C=CR^3-$, $Si(R^3)_2$, $C=O$ oder $-O-$ ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 16 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass a gleich 1 ist.

15 Weiterhin ist es bevorzugt, dass b gleich 2 ist.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Summe aus m und n gleich 1 ist.

20 Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Summe aus o und p gleich 1 ist.

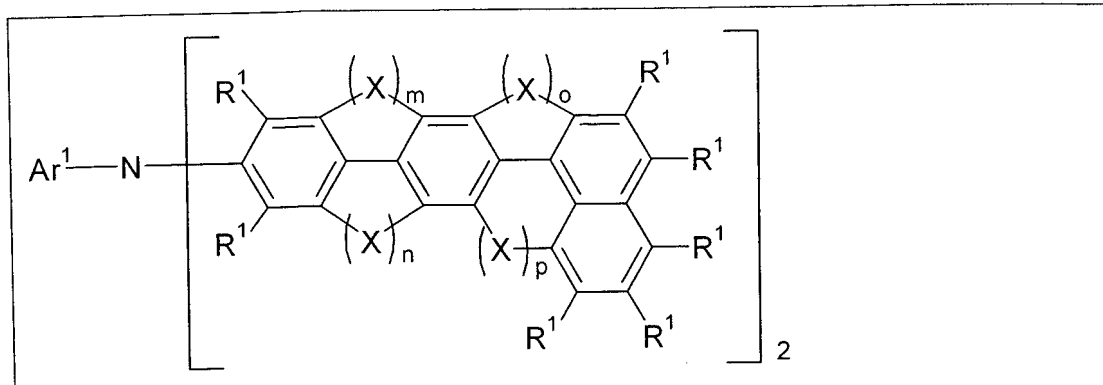
Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Summe aus q und r gleich 1 ist.

25 Weiterhin bevorzugt ist es, dass m und p gleich 1 sind und n und o gleich 0.

Weiterhin bevorzugt ist es, dass n und o gleich 1 sind und m und p gleich 0.

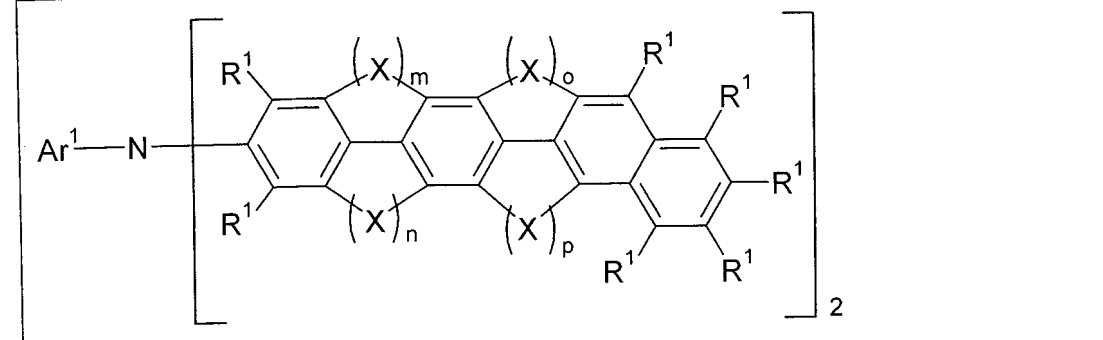
30 Bevorzugte Ausführungsformen von Formel (I) entsprechen den folgenden Formeln (I-1) bis (I-12):

5



Formel (I-1)

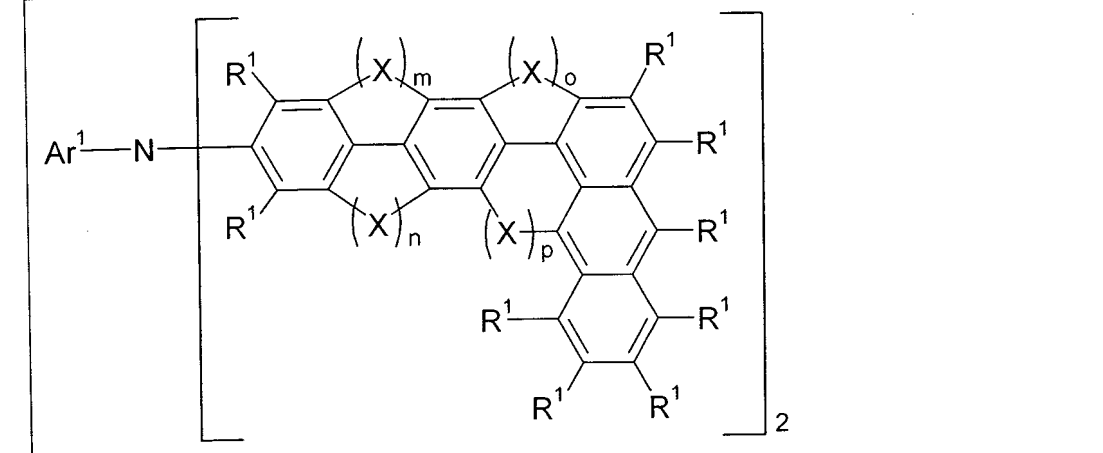
10



15

Formel (I-2)

20



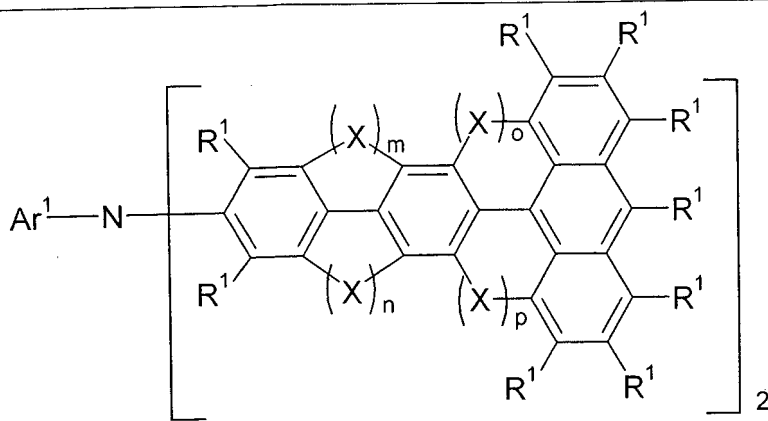
25

Formel (I-3)

30

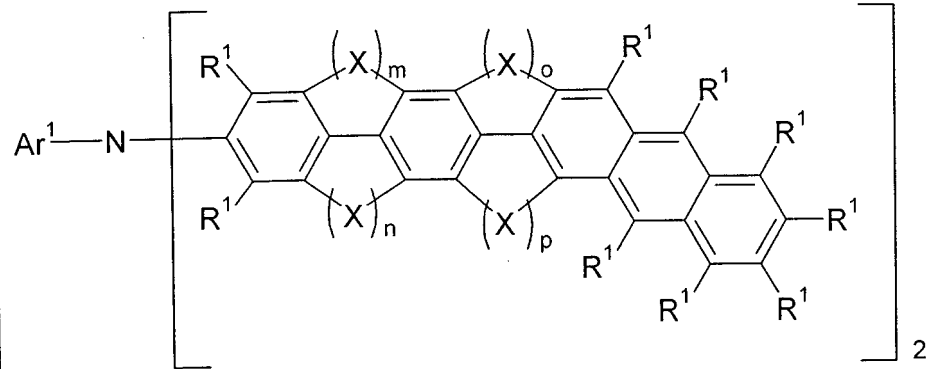
35

5



Formel (I-4)

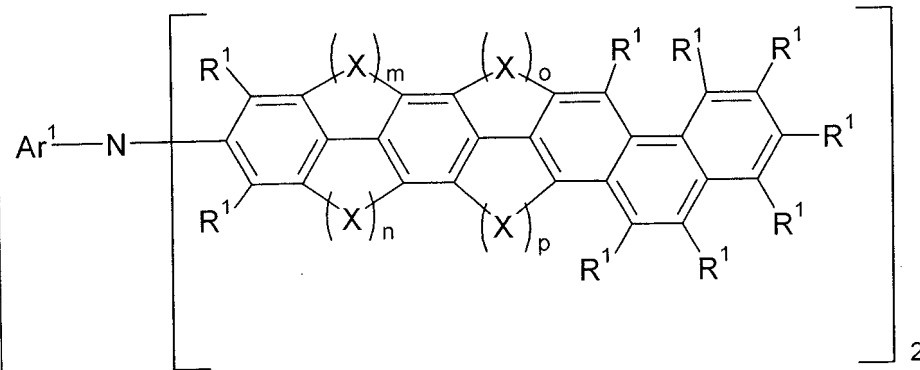
10



15

Formel (I-5)

20



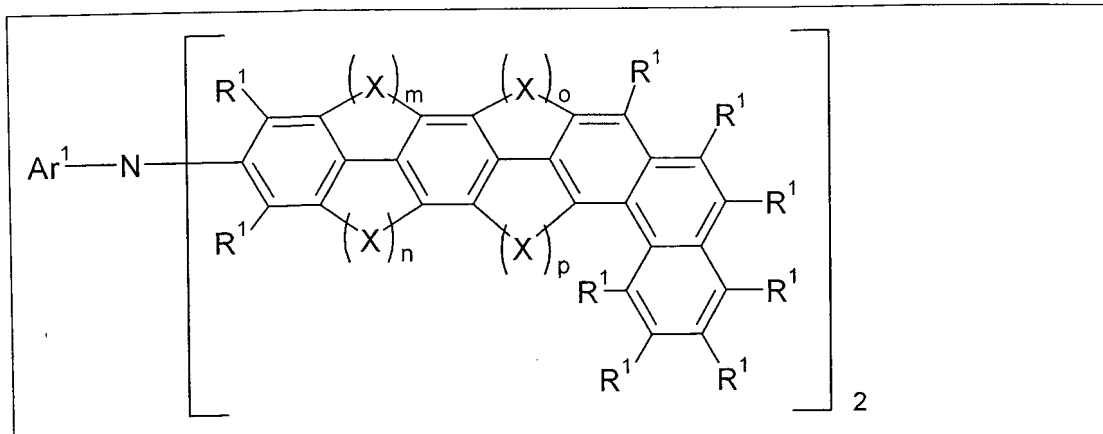
25

Formel (I-6)

30

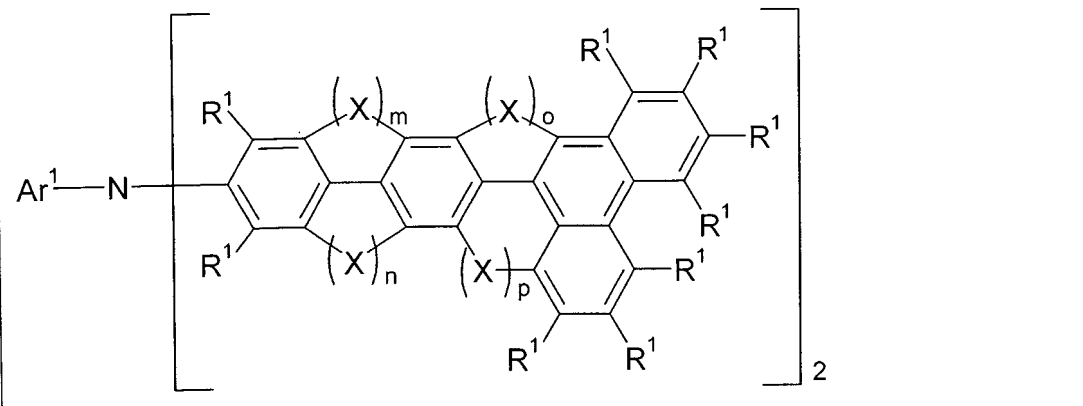
35

5



Formel (I-7)

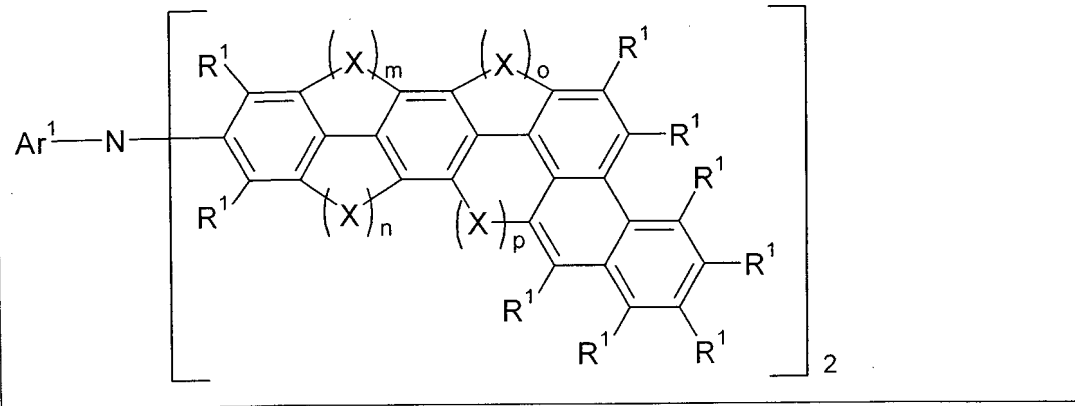
10



15

Formel (I-8)

20



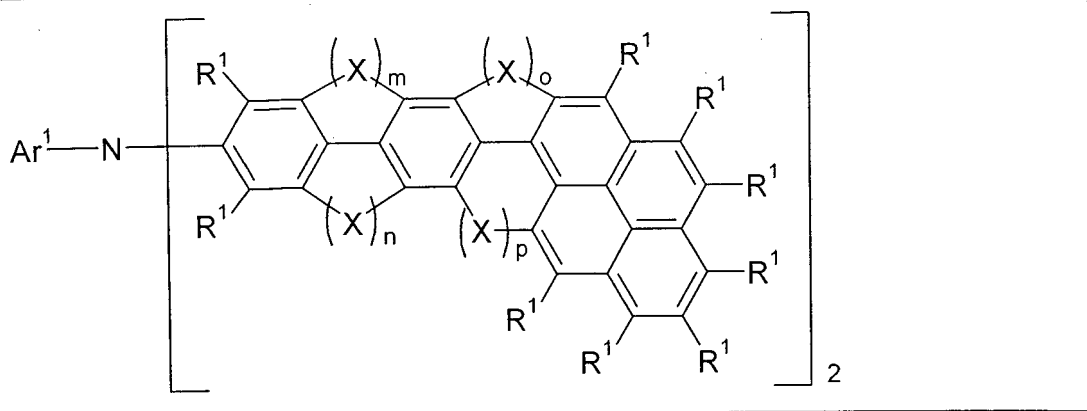
25

Formel (I-9)

30

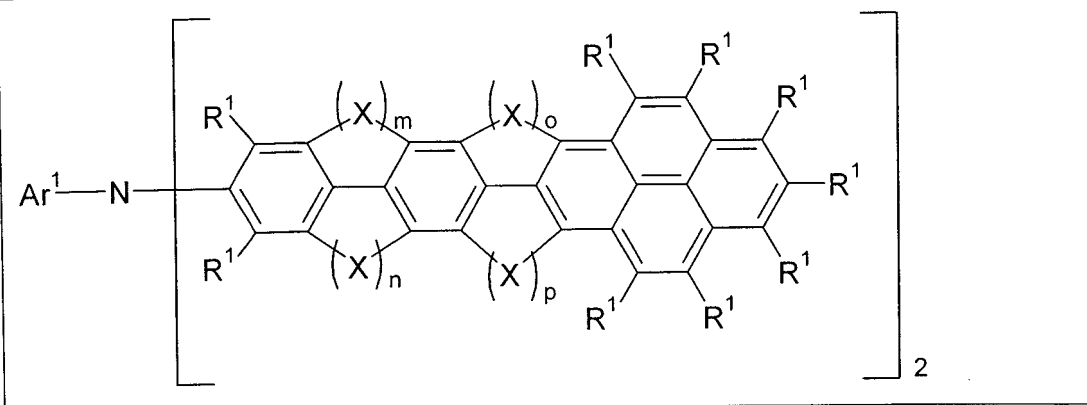
35

5



Formel (I-10)

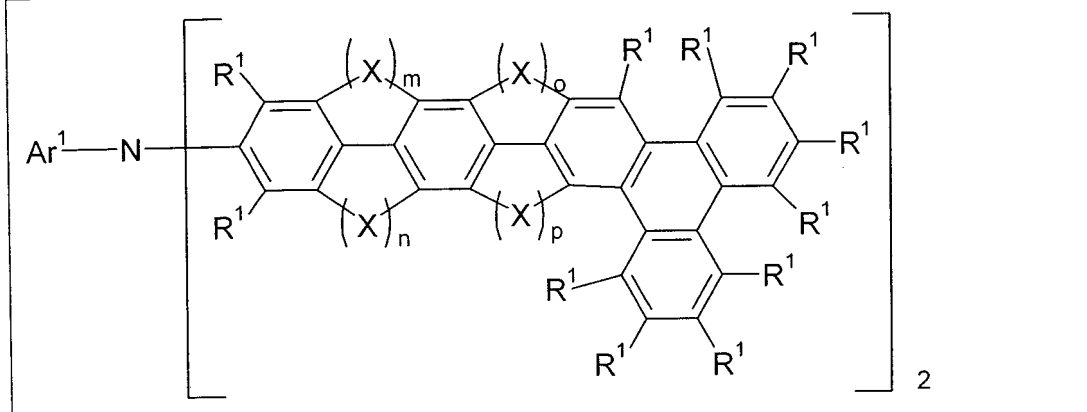
10



15

Formel (I-11)

20



25

Formel (I-12)

30

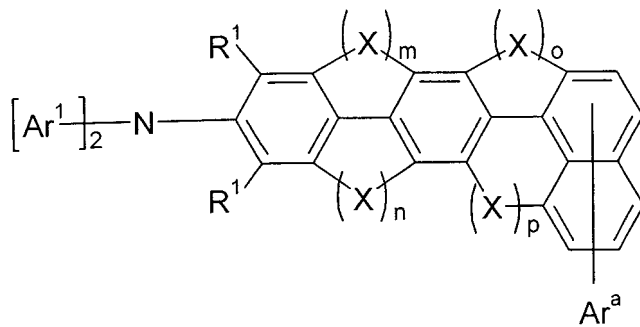
wobei die auftretenden Symbole und Indices wie oben definiert sind. Es gelten bevorzugt die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen der Symbole und Indices.

35

Es ist für die obenstehenden Formeln bevorzugt, wenn m und p gleich 1 ist und n und o gleich 0 ist. Alternativ ist es für obenstehende Formeln bevorzugt, wenn n und o gleich 1 ist und m und p gleich 0 ist.

5 Bevorzugte Ausführungsformen von Formel (II) entsprechen den folgenden Formeln (II-1) bis (II-12):

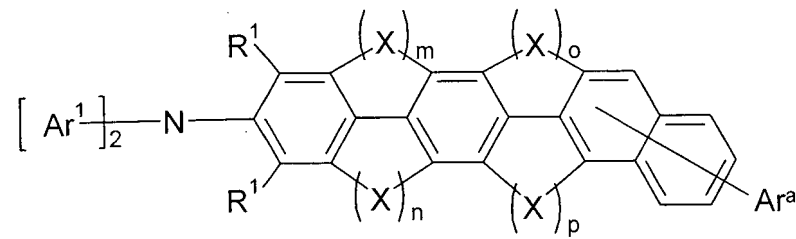
10



15

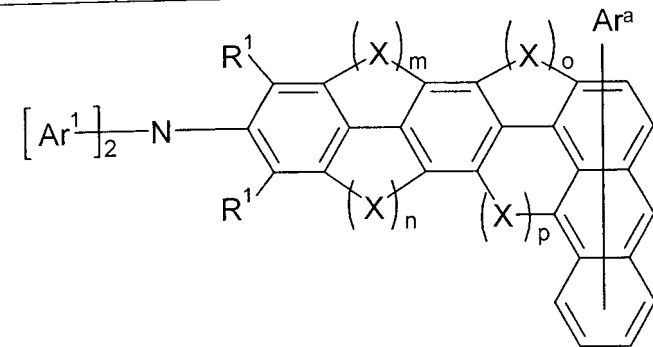
Formel (II-1)

20



25

Formel (II-2)

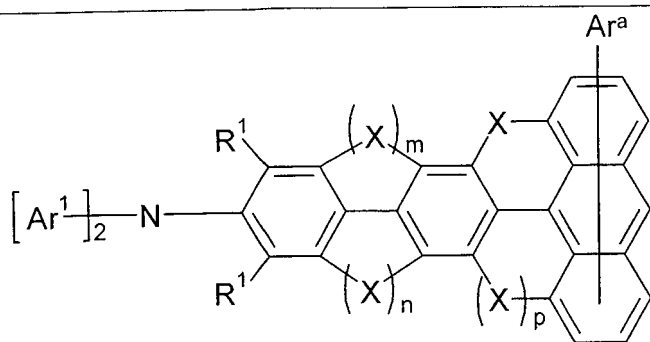


30

Formel (II-3)

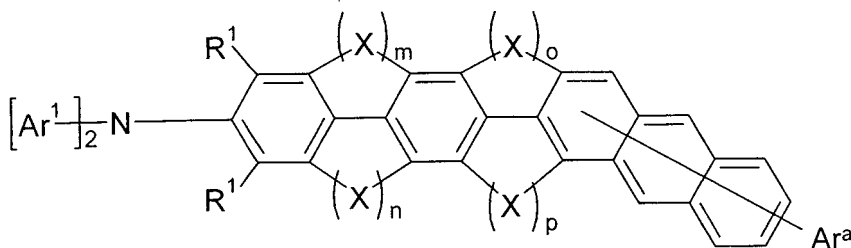
35

5



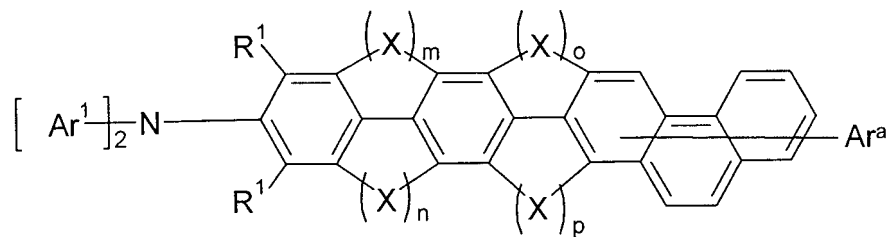
Formel (II-4)

10



Formel (II-5)

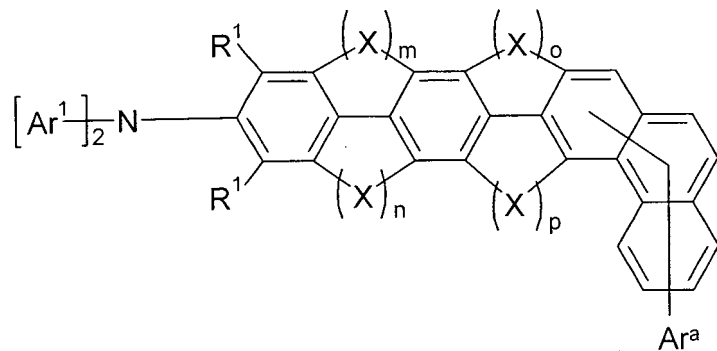
15



20

Formel (II-6)

25

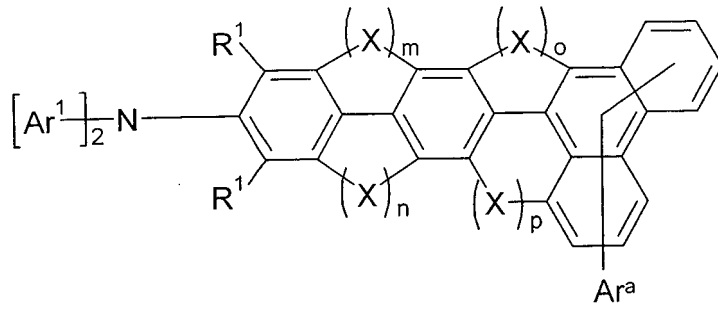


30

Formel (II-7)

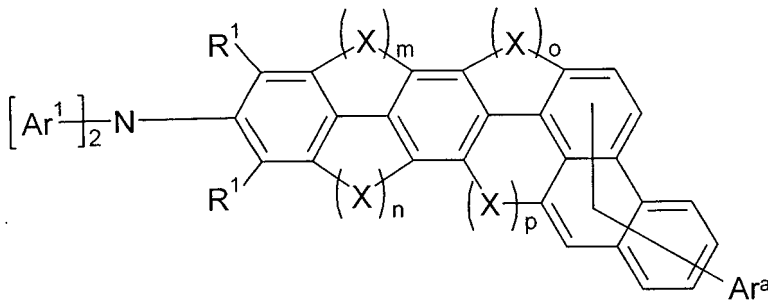
35

5



Formel (II-8)

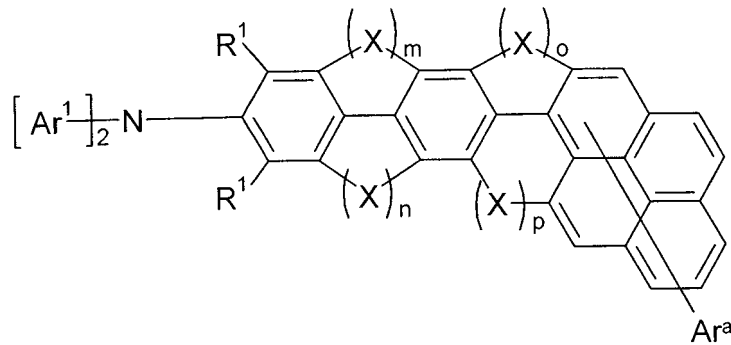
10



15

Formel (II-9)

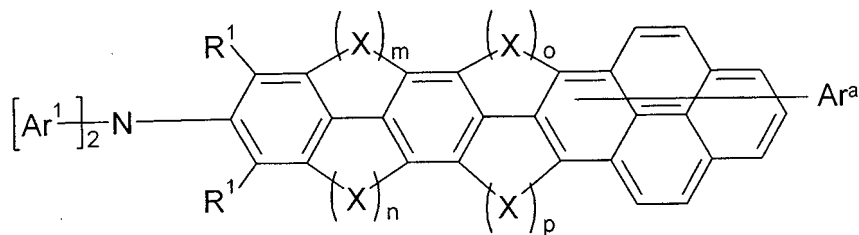
20



25

Formel (II-10)

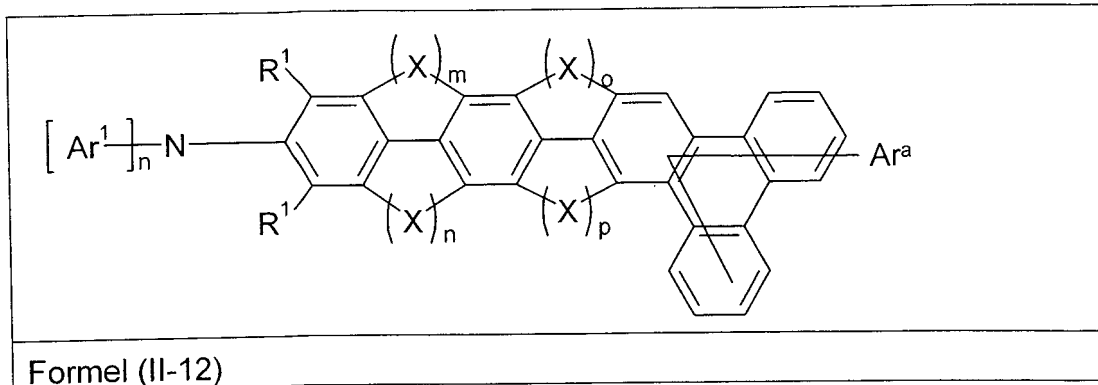
30



Formel (II-11)

35

5



10

wobei die auftretenden Symbole und Indices wie oben definiert sind und wobei Ar^a an jeder beliebigen freien Position an der endständigen Arylgruppe binden kann und wobei die endständige Arylgruppe an den anderen freien Positionen jeweils mit Gruppen R¹ substituiert sein kann.

15

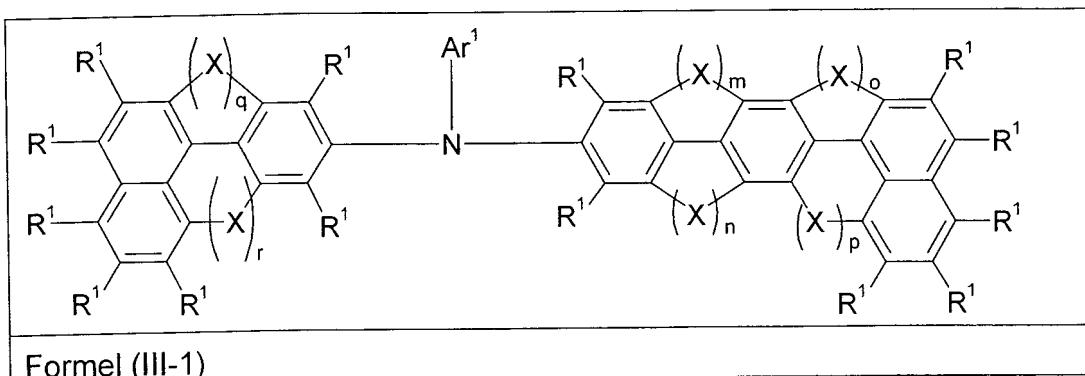
Es gelten bevorzugt die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen der Symbole und Indices, insbesondere die für Ar^a.

20

Es ist für die obenstehenden Formeln bevorzugt, wenn m und p gleich 1 ist und n und o gleich 0 ist. Alternativ ist es für obenstehende Formeln bevorzugt, wenn n und o gleich 1 ist und m und p gleich 0 ist.

Bevorzugte Ausführungsformen von Formel (III) entsprechen den folgenden Formeln (III-1) bis (III-4):

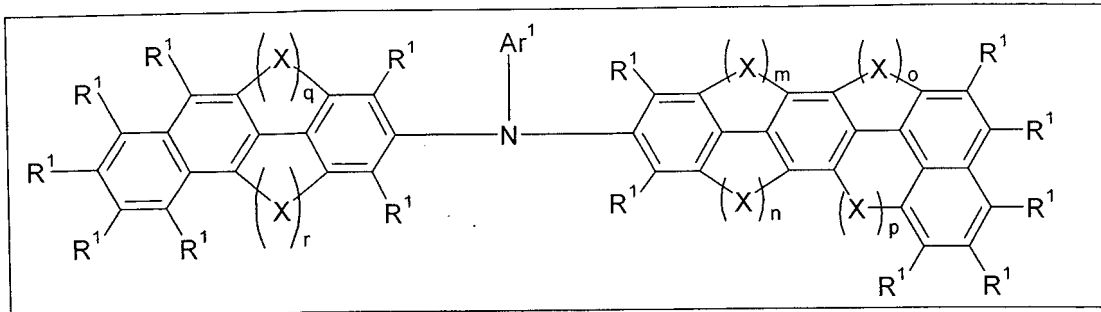
25



30

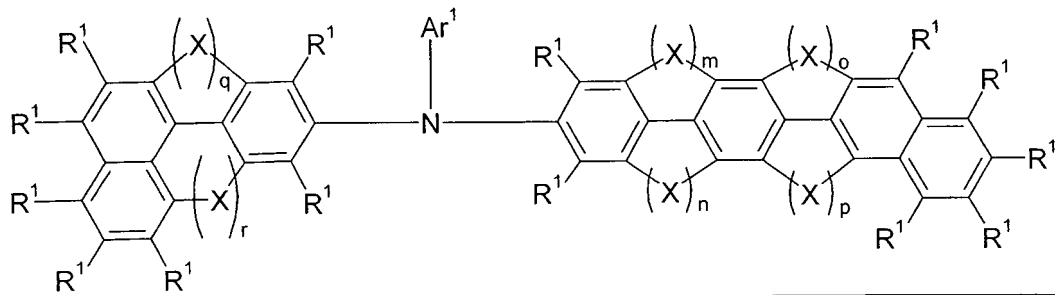
35

5



Formel (III-2)

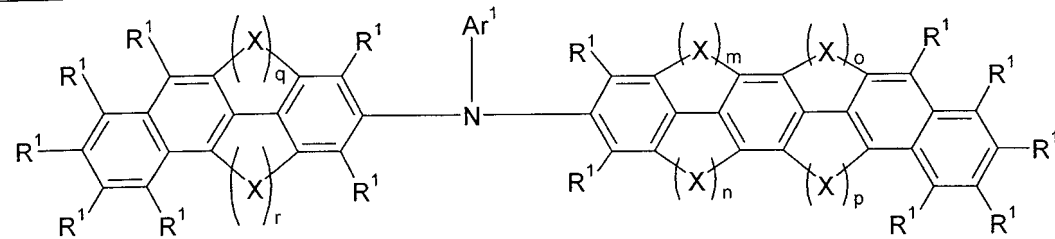
10



15

Formel (III-3)

20



Formel (III-4),

25

wobei die auftretenden Symbole und Indices wie oben definiert sind. Es gelten bevorzugt die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen der Symbole und Indices.

Besonders bevorzugt ist unter den abgebildeten Formeln (III-1) bis (III-4) Formel (III-1).

30

Es ist für die obenstehenden Formeln bevorzugt, wenn m und p gleich 1 ist und n und o gleich 0 ist. Alternativ ist es für obenstehende Formeln bevorzugt, wenn n und o gleich 1 ist und m und p gleich 0 ist. Weiterhin ist es für obenstehende Formeln bevorzugt, dass q gleich 0 ist und r gleich 1 ist. Alternativ ist es für obenstehende Formeln bevorzugt, dass q gleich 1 ist und r gleich 0 ist.

35

- Weiterhin ist es für die obenstehenden Formeln bevorzugt, dass mindestens eine der abgebildeten Gruppe R^1 , bevorzugt mindestens eine der Gruppen R^1 an der Einheit links vom Stickstoffatom, gewählt ist aus
- 5 aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können, besonders bevorzugt aus Aryl- oder Heteroarylgruppen mit 6 bis 16 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.
- 10 Besonders bevorzugt entsprechen Verbindungen der Formel (I) und (II) den folgenden Formeln:

Formel	Grundkörper	Ar^1 (wahlweise substituiert mit einem oder mehreren R^1)	Ar^a (wahlweise substituiert mit einem oder mehreren R^1)	m	n	o	p
(I-1-1)	Formel (I-1)	Phenyl	-	1	0	1	0
("-2)	"	"	-	1	0	0	1
("-3)	"	"	-	0	1	1	0
20 ("-4)	"	"	-	0	1	0	1
("-5)	"	Naphthyl	-	1	0	1	0
("-6)	"	"	-	1	0	0	1
("-7)	"	"	-	0	1	1	0
("-8)	"	"	-	0	1	0	1
25 ("-9)	"	Fluorenyl	-	1	0	1	0
("-10)	"	"	-	1	0	0	1
("-11)	"	"	-	0	1	1	0
("-12)	"	"	-	0	1	0	1
30 ("-13)	"	Dibenzofuranyl	-	1	0	1	0
("-14)	"	"	-	1	0	0	1
("-15)	"	"	-	0	1	1	0
("-16)	"	"	-	0	1	0	1
35 ("-17)	"	Dibenzothiophenyl	-	1	0	1	0
("-18)	"	"	-	1	0	0	1

	(“-19)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-20)	“	“	-	0	1	0	1
	(I-2-1)	Formel (I-2)	Phenyl	-	1	0	1	0
	(“-2)	“	“	-	1	0	0	1
5	(“-3)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-4)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-5)	“	Naphthyl	-	1	0	1	0
	(“-6)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-7)	“	“	-	0	1	1	0
10	(“-8)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-9)	“	Fluorenyl	-	1	0	1	0
	(“-10)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-11)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-12)	“	“	-	0	1	0	1
15	(“-13)	“	Dibenzofuranyl	-	1	0	1	0
	(“-14)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-15)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-16)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-17)	“	Dibenzothiophenyl	-	1	0	1	0
20	(“-18)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-19)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-20)	“	“	-	0	1	0	1
	(I-3-1)	Formel (I-3)	Phenyl	-	1	0	1	0
	(“-2)	“	“	-	1	0	0	1
25	(“-3)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-4)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-5)	“	Naphthyl	-	1	0	1	0
	(“-6)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-7)	“	“	-	0	1	1	0
30	(“-8)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-9)	“	Fluorenyl	-	1	0	1	0
	(“-10)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-11)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-12)	“	“	-	0	1	0	1
35	(“-13)	“	Dibenzofuranyl	-	1	0	1	0

	("-14)	"	"	-	1	0	0	1
	("-15)	"	"	-	0	1	1	0
	("-16)	"	"	-	0	1	0	1
	("-17)	"	Dibenzothiophenyl	-	1	0	1	0
5	("-18)	"	"	-	1	0	0	1
	("-19)	"	"	-	0	1	1	0
	("-20)	"	"	-	0	1	0	1
	(I-4-1)	Formel (I-4)	Phenyl	-	1	0	1	0
	("-2)	"	"	-	1	0	0	1
10	("-3)	"	"	-	0	1	1	0
	("-4)	"	"	-	0	1	0	1
	("-5)	"	Naphthyl	-	1	0	1	0
	("-6)	"	"	-	1	0	0	1
	("-7)	"	"	-	0	1	1	0
15	("-8)	"	"	-	0	1	0	1
	("-9)	"	Fluorenyl	-	1	0	1	0
	("-10)	"	"	-	1	0	0	1
	("-11)	"	"	-	0	1	1	0
	("-12)	"	"	-	0	1	0	1
20	("-13)	"	Dibenzofuranyl	-	1	0	1	0
	("-14)	"	"	-	1	0	0	1
	("-15)	"	"	-	0	1	1	0
	("-16)	"	"	-	0	1	0	1
	("-17)	"	Dibenzothiophenyl	-	1	0	1	0
25	("-18)	"	"	-	1	0	0	1
	("-19)	"	"	-	0	1	1	0
	("-20)	"	"	-	0	1	0	1
	(I-5-1)	Formel (I-5)	Phenyl	-	1	0	1	0
	("-2)	"	"	-	1	0	0	1
30	("-3)	"	"	-	0	1	1	0
	("-4)	"	"	-	0	1	0	1
	("-5)	"	Naphthyl	-	1	0	1	0
	("-6)	"	"	-	1	0	0	1
	("-7)	"	"	-	0	1	1	0
35	("-8)	"	"	-	0	1	0	1

	("-9)	"	Fluorenyl	-	1	0	1	0
	("-10)	"	"	-	1	0	0	1
	("-11)	"	"	-	0	1	1	0
	("-12)	"	"	-	0	1	0	1
5	("-13)	"	Dibenzofuranyl	-	1	0	1	0
	("-14)	"	"	-	1	0	0	1
	("-15)	"	"	-	0	1	1	0
	("-16)	"	"	-	0	1	0	1
	("-17)	"	Dibenzothiophenyl	-	1	0	1	0
10	("-18)	"	"	-	1	0	0	1
	("-19)	"	"	-	0	1	1	0
	("-20)	"	"	-	0	1	0	1
	(I-6-1)	Formel (I-6)	Phenyl	-	1	0	1	0
	("-2)	"	"	-	1	0	0	1
15	("-3)	"	"	-	0	1	1	0
	("-4)	"	"	-	0	1	0	1
	("-5)	"	Naphthyl	-	1	0	1	0
	("-6)	"	"	-	1	0	0	1
	("-7)	"	"	-	0	1	1	0
20	("-8)	"	"	-	0	1	0	1
	("-9)	"	Fluorenyl	-	1	0	1	0
	("-10)	"	"	-	1	0	0	1
	("-11)	"	"	-	0	1	1	0
	("-12)	"	"	-	0	1	0	1
25	("-13)	"	Dibenzofuranyl	-	1	0	1	0
	("-14)	"	"	-	1	0	0	1
	("-15)	"	"	-	0	1	1	0
	("-16)	"	"	-	0	1	0	1
	("-17)	"	Dibenzothiophenyl	-	1	0	1	0
30	("-18)	"	"	-	1	0	0	1
	("-19)	"	"	-	0	1	1	0
	("-20)	"	"	-	0	1	0	1
	(I-7-1)	Formel (I-7)	Phenyl	-	1	0	1	0
	("-2)	"	"	-	1	0	0	1
35	("-3)	"	"	-	0	1	1	0

	(“-4)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-5)	“	Naphthyl	-	1	0	1	0
	(“-6)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-7)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-8)	“	“	-	0	1	0	1
5	(“-9)	“	Fluorenyl	-	1	0	1	0
	(“-10)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-11)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-12)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-13)	“	Dibenzofuranyl	-	1	0	1	0
10	(“-14)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-15)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-16)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-17)	“	Dibenzothiophenyl	-	1	0	1	0
	(“-18)	“	“	-	1	0	0	1
15	(“-19)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-20)	“	“	-	0	1	0	1
	(I-8-I)	Formel (I-8)	Phenyl	-	1	0	1	0
	(“-2)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-3)	“	“	-	0	1	1	0
20	(“-4)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-5)	“	Naphthyl	-	1	0	1	0
	(“-6)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-7)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-8)	“	“	-	0	1	0	1
25	(“-9)	“	Fluorenyl	-	1	0	1	0
	(“-10)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-11)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-12)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-13)	“	Dibenzofuranyl	-	1	0	1	0
30	(“-14)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-15)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-16)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-17)	“	Dibenzothiophenyl	-	1	0	1	0
35	(“-18)	“	“	-	1	0	0	1

- 29 -

	("-19)	"	"	-	0	1	1	0
	("-20)	"	"	-	0	1	0	1
	(I-9-1)	Formel (I-9)	Phenyl	-	1	0	1	0
	("-2)	"	"	-	1	0	0	1
5	("-3)	"	"	-	0	1	1	0
	("-4)	"	"	-	0	1	0	1
	("-5)	"	Naphthyl	-	1	0	1	0
	("-6)	"	"	-	1	0	0	1
	("-7)	"	"	-	0	1	1	0
10	("-8)	"	"	-	0	1	0	1
	("-9)	"	Fluorenyl	-	1	0	1	0
	("-10)	"	"	-	1	0	0	1
	("-11)	"	"	-	0	1	1	0
	("-12)	"	"	-	0	1	0	1
15	("-13)	"	Dibenzofuranyl	-	1	0	1	0
	("-14)	"	"	-	1	0	0	1
	("-15)	"	"	-	0	1	1	0
	("-16)	"	"	-	0	1	0	1
	("-17)	"	Dibenzothiophenyl	-	1	0	1	0
20	("-18)	"	"	-	1	0	0	1
	("-19)	"	"	-	0	1	1	0
	("-20)	"	"	-	0	1	0	1
	(I-10-1)	Formel (I-10)	Phenyl	-	1	0	1	0
	("-2)	"	"	-	1	0	0	1
25	("-3)	"	"	-	0	1	1	0
	("-4)	"	"	-	0	1	0	1
	("-5)	"	Naphthyl	-	1	0	1	0
	("-6)	"	"	-	1	0	0	1
	("-7)	"	"	-	0	1	1	0
30	("-8)	"	"	-	0	1	0	1
	("-9)	"	Fluorenyl	-	1	0	1	0
	("-10)	"	"	-	1	0	0	1
	("-11)	"	"	-	0	1	1	0
	("-12)	"	"	-	0	1	0	1
35	("-13)	"	Dibenzofuranyl	-	1	0	1	0

	(“-14)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-15)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-16)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-17)	“	Dibenzothiophenyl	-	1	0	1	0
5	(“-18)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-19)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-20)	“	“	-	0	1	0	1
	(I-11-1)	Formel (I-11)	Phenyl	-	1	0	1	0
	(“-2)	“	“	-	1	0	0	1
10	(“-3)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-4)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-5)	“	Naphthyl	-	1	0	1	0
	(“-6)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-7)	“	“	-	0	1	1	0
15	(“-8)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-9)	“	Fluorenyl	-	1	0	1	0
	(“-10)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-11)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-12)	“	“	-	0	1	0	1
20	(“-13)	“	Dibenzofuranyl	-	1	0	1	0
	(“-14)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-15)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-16)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-17)	“	Dibenzothiophenyl	-	1	0	1	0
25	(“-18)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-19)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-20)	“	“	-	0	1	0	1
	(I-12-1)	Formel (I-12)	Phenyl	-	1	0	1	0
	(“-2)	“	“	-	1	0	0	1
30	(“-3)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-4)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-5)	“	Naphthyl	-	1	0	1	0
	(“-6)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-7)	“	“	-	0	1	1	0
35	(“-8)	“	“	-	0	1	0	1

	(“-9)	“	Fluorenyl	-	1	0	1	0
	(“-10)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-11)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-12)	“	“	-	0	1	0	1
5	(“-13)	“	Dibenzofuranyl	-	1	0	1	0
	(“-14)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-15)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-16)	“	“	-	0	1	0	1
	(“-17)	“	Dibenzothiophenyl	-	1	0	1	0
10	(“-18)	“	“	-	1	0	0	1
	(“-19)	“	“	-	0	1	1	0
	(“-20)	“	“	-	0	1	0	1
	(II-1-1)	Formel (II-1)	Phenyl	Phenyl	1	0	1	0
	(“-2)	“	“	“	1	0	0	1
15	(“-3)	“	“	“	0	1	1	0
	(“-4)	“	“	“	0	1	0	1
	(“-5)	“	“	Naphthyl	1	0	1	0
	(“-6)	“	“	“	1	0	0	1
	(“-7)	“	“	“	0	1	1	0
20	(“-8)	“	“	“	0	1	0	1
	(“-9)	“	Naphthyl	Phenyl	1	0	1	0
	(“-10)	“	“	“	1	0	0	1
	(“-11)	“	“	“	0	1	1	0
	(“-12)	“	“	“	0	1	0	1
25	(“-13)	“	“	Naphthyl	1	0	1	0
	(“-14)	“	“	“	1	0	0	1
	(“-15)	“	“	“	0	1	1	0
	(“-16)	“	“	“	0	1	0	1
	(“-17)	“	Fluorenyl	Phenyl	1	0	1	0
30	(“-18)	“	“	“	1	0	0	1
	(“-19)	“	“	“	0	1	1	0
	(“-20)	“	“	“	0	1	0	1
	(“-21)	“	“	Naphthyl	1	0	1	0
	(“-22)	“	“	“	1	0	0	1
35	(“-23)	“	“	“	0	1	1	0

	("-24)	"	"	"	0	1	0	1
	("-25)	"	Dibenzofuranyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-26)	"	"	"	1	0	0	1
	("-27)	"	"	"	0	1	1	0
	("-28)	"	"	"	0	1	0	1
5	("-29)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-30)	"	"	"	1	0	0	1
	("-31)	"	"	"	0	1	1	0
	("-32)	"	"	"	0	1	0	1
10	("-33)	"	Dibenzothiophenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-34)	"	"	"	1	0	0	1
	("-35)	"	"	"	0	1	1	0
	("-36)	"	"	"	0	1	0	1
	("-37)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
15	("-38)	"	"	"	1	0	0	1
	("-39)	"	"	"	0	1	1	0
	("-40)	"	"	"	0	1	0	1
	(II-2-1)	Formel (II-2)	Phenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-2)	"	"	"	1	0	0	1
20	("-3)	"	"	"	0	1	1	0
	("-4)	"	"	"	0	1	0	1
	("-5)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-6)	"	"	"	1	0	0	1
	("-7)	"	"	"	0	1	1	0
25	("-8)	"	"	"	0	1	0	1
	("-9)	"	Naphthyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-10)	"	"	"	1	0	0	1
	("-11)	"	"	"	0	1	1	0
	("-12)	"	"	"	0	1	0	1
30	("-13)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-14)	"	"	"	1	0	0	1
	("-15)	"	"	"	0	1	1	0
	("-16)	"	"	"	0	1	0	1
	("-17)	"	Fluorenyl	Phenyl	1	0	1	0
35	("-18)	"	"	"	1	0	0	1

	("-19)	"	"	"	0	1	1	0
	("-20)	"	"	"	0	1	0	1
	("-21)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-22)	"	"	"	1	0	0	1
	("-23)	"	"	"	0	1	1	0
5	("-24)	"	"	"	0	1	0	1
	("-25)	"	Dibenzofuranyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-26)	"	"	"	1	0	0	1
	("-27)	"	"	"	0	1	1	0
	("-28)	"	"	"	0	1	0	1
10	("-29)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-30)	"	"	"	1	0	0	1
	("-31)	"	"	"	0	1	1	0
	("-32)	"	"	"	0	1	0	1
	("-33)	"	Dibenzothiophenyl	Phenyl	1	0	1	0
15	("-34)	"	"	"	1	0	0	1
	("-35)	"	"	"	0	1	1	0
	("-36)	"	"	"	0	1	0	1
	("-37)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-38)	"	"	"	1	0	0	1
20	("-39)	"	"	"	0	1	1	0
	("-40)	"	"	"	0	1	0	1
	(II-3-1)	Formel (II-3)	Phenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-2)	"	"	"	1	0	0	1
25	("-3)	"	"	"	0	1	1	0
	("-4)	"	"	"	0	1	0	1
	("-5)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-6)	"	"	"	1	0	0	1
	("-7)	"	"	"	0	1	1	0
	("-8)	"	"	"	0	1	0	1
30	("-9)	"	Naphthyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-10)	"	"	"	1	0	0	1
	("-11)	"	"	"	0	1	1	0
	("-12)	"	"	"	0	1	0	1
35	("-13)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0

	("-14)	"	"	"	1	0	0	1
	("-15)	"	"	"	0	1	1	0
	("-16)	"	"	"	0	1	0	1
	("-17)	"	Fluorenyl	Phenyl	1	0	1	0
5	("-18)	"	"	"	1	0	0	1
	("-19)	"	"	"	0	1	1	0
	("-20)	"	"	"	0	1	0	1
	("-21)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-22)	"	"	"	1	0	0	1
10	("-23)	"	"	"	0	1	1	0
	("-24)	"	"	"	0	1	0	1
	("-25)	"	Dibenzofuranyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-26)	"	"	"	1	0	0	1
	("-27)	"	"	"	0	1	1	0
15	("-28)	"	"	"	0	1	0	1
	("-29)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-30)	"	"	"	1	0	0	1
	("-31)	"	"	"	0	1	1	0
	("-32)	"	"	"	0	1	0	1
20	("-33)	"	Dibenzothiophenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-34)	"	"	"	1	0	0	1
	("-35)	"	"	"	0	1	1	0
	("-36)	"	"	"	0	1	0	1
	("-37)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
25	("-38)	"	"	"	1	0	0	1
	("-39)	"	"	"	0	1	1	0
	("-40)	"	"	"	0	1	0	1
	(II-4-1)	Formel (II-4)	Phenyl	Phenyl	1	0	1	0
30	("-2)	"	"	"	1	0	0	1
	("-3)	"	"	"	0	1	1	0
	("-4)	"	"	"	0	1	0	1
	("-5)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-6)	"	"	"	1	0	0	1
	("-7)	"	"	"	0	1	1	0
35	("-8)	"	"	"	0	1	0	1

	("-9)	"	Naphthyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-10)	"	"	"	1	0	0	1
	("-11)	"	"	"	0	1	1	0
	("-12)	"	"	"	0	1	0	1
5	("-13)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-14)	"	"	"	1	0	0	1
	("-15)	"	"	"	0	1	1	0
	("-16)	"	"	"	0	1	0	1
	("-17)	"	Fluorenyl	Phenyl	1	0	1	0
10	("-18)	"	"	"	1	0	0	1
	("-19)	"	"	"	0	1	1	0
	("-20)	"	"	"	0	1	0	1
	("-21)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-22)	"	"	"	1	0	0	1
15	("-23)	"	"	"	0	1	1	0
	("-24)	"	"	"	0	1	0	1
	("-25)	"	Dibenzofuranyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-26)	"	"	"	1	0	0	1
	("-27)	"	"	"	0	1	1	0
20	("-28)	"	"	"	0	1	0	1
	("-29)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-30)	"	"	"	1	0	0	1
	("-31)	"	"	"	0	1	1	0
	("-32)	"	"	"	0	1	0	1
25	("-33)	"	Dibenzothiophenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-34)	"	"	"	1	0	0	1
	("-35)	"	"	"	0	1	1	0
	("-36)	"	"	"	0	1	0	1
	("-37)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
30	("-38)	"	"	"	1	0	0	1
	("-39)	"	"	"	0	1	1	0
	("-40)	"	"	"	0	1	0	1
	(II-5-1)	Formel (II-5)	Phenyl	Phenyl	1	0	1	0
35	("-2)	"	"	"	1	0	0	1
	("-3)	"	"	"	0	1	1	0

	("-4)	"	"	0	1	0	1
	("-5)	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-6)	"	"	1	0	0	1
	("-7)	"	"	0	1	1	0
	("-8)	"	"	0	1	0	1
5	("-9)	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-10)	"	"	1	0	0	1
	("-11)	"	"	0	1	1	0
	("-12)	"	"	0	1	0	1
10	("-13)	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-14)	"	"	1	0	0	1
	("-15)	"	"	0	1	1	0
	("-16)	"	"	0	1	0	1
	("-17)	"	Fluorenyl	1	0	1	0
15	("-18)	"	"	1	0	0	1
	("-19)	"	"	0	1	1	0
	("-20)	"	"	0	1	0	1
	("-21)	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-22)	"	"	1	0	0	1
20	("-23)	"	"	0	1	1	0
	("-24)	"	"	0	1	0	1
	("-25)	"	Dibenzofuranyl	1	0	1	0
	("-26)	"	"	1	0	0	1
	("-27)	"	"	0	1	1	0
25	("-28)	"	"	0	1	0	1
	("-29)	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-30)	"	"	1	0	0	1
	("-31)	"	"	0	1	1	0
	("-32)	"	"	0	1	0	1
30	("-33)	"	Dibenzothiophenyl	1	0	1	0
	("-34)	"	"	1	0	0	1
	("-35)	"	"	0	1	1	0
	("-36)	"	"	0	1	0	1
	("-37)	"	Naphthyl	1	0	1	0
35	("-38)	"	"	1	0	0	1

	(“-39)	“	“	“	0	1	1	0
	(“-40)	“	“	“	0	1	0	1
	(II-6-1)	Formel (II-6)	Phenyl	Phenyl	1	0	1	0
	(“-2)	“	“	“	1	0	0	1
	(“-3)	“	“	“	0	1	1	0
5	(“-4)	“	“	“	0	1	0	1
	(“-5)	“	“	Naphthyl	1	0	1	0
	(“-6)	“	“	“	1	0	0	1
	(“-7)	“	“	“	0	1	1	0
	(“-8)	“	“	“	0	1	0	1
10	(“-9)	“	Naphthyl	Phenyl	1	0	1	0
	(“-10)	“	“	“	1	0	0	1
	(“-11)	“	“	“	0	1	1	0
	(“-12)	“	“	“	0	1	0	1
	(“-13)	“	“	Naphthyl	1	0	1	0
15	(“-14)	“	“	“	1	0	0	1
	(“-15)	“	“	“	0	1	1	0
	(“-16)	“	“	“	0	1	0	1
	(“-17)	“	Fluorenyl	Phenyl	1	0	1	0
	(“-18)	“	“	“	1	0	0	1
20	(“-19)	“	“	“	0	1	1	0
	(“-20)	“	“	“	0	1	0	1
	(“-21)	“	“	Naphthyl	1	0	1	0
	(“-22)	“	“	“	1	0	0	1
	(“-23)	“	“	“	0	1	1	0
25	(“-24)	“	“	“	0	1	0	1
	(“-25)	“	Dibenzofuranyl	Phenyl	1	0	1	0
	(“-26)	“	“	“	1	0	0	1
	(“-27)	“	“	“	0	1	1	0
	(“-28)	“	“	“	0	1	0	1
30	(“-29)	“	“	Naphthyl	1	0	1	0
	(“-30)	“	“	“	1	0	0	1
	(“-31)	“	“	“	0	1	1	0
	(“-32)	“	“	“	0	1	0	1
35	(“-33)	“	Dibenzothiophenyl	Phenyl	1	0	1	0

	("-34)	"	"	"	1	0	0	1
	("-35)	"	"	"	0	1	1	0
	("-36)	"	"	"	0	1	0	1
	("-37)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-38)	"	"	"	1	0	0	1
5	("-39)	"	"	"	0	1	1	0
	("-40)	"	"	"	0	1	0	1
	(II-7-1)	Formel (II-7)	Phenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-2)	"	"	"	1	0	0	1
	("-3)	"	"	"	0	1	1	0
10	("-4)	"	"	"	0	1	0	1
	("-5)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-6)	"	"	"	1	0	0	1
	("-7)	"	"	"	0	1	1	0
	("-8)	"	"	"	0	1	0	1
15	("-9)	"	Naphthyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-10)	"	"	"	1	0	0	1
	("-11)	"	"	"	0	1	1	0
	("-12)	"	"	"	0	1	0	1
20	("-13)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-14)	"	"	"	1	0	0	1
	("-15)	"	"	"	0	1	1	0
	("-16)	"	"	"	0	1	0	1
	("-17)	"	Fluorenyl	Phenyl	1	0	1	0
25	("-18)	"	"	"	1	0	0	1
	("-19)	"	"	"	0	1	1	0
	("-20)	"	"	"	0	1	0	1
	("-21)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-22)	"	"	"	1	0	0	1
30	("-23)	"	"	"	0	1	1	0
	("-24)	"	"	"	0	1	0	1
	(II-8-1)	Formel (II-8)	Phenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-2)	"	"	"	1	0	0	1
	("-3)	"	"	"	0	1	1	0
35	("-4)	"	"	"	0	1	0	1

	("-5)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-6)	"	"	"	1	0	0	1
	("-7)	"	"	"	0	1	1	0
	("-8)	"	"	"	0	1	0	1
5	("-9)	"	Naphthyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-10)	"	"	"	1	0	0	1
	("-11)	"	"	"	0	1	1	0
	("-12)	"	"	"	0	1	0	1
	("-13)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
10	("-14)	"	"	"	1	0	0	1
	("-15)	"	"	"	0	1	1	0
	("-16)	"	"	"	0	1	0	1
	("-17)	"	Fluorenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-18)	"	"	"	1	0	0	1
15	("-19)	"	"	"	0	1	1	0
	("-20)	"	"	"	0	1	0	1
	("-21)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-22)	"	"	"	1	0	0	1
	("-23)	"	"	"	0	1	1	0
20	("-24)	"	"	"	0	1	0	1
	("-25)	"	Dibenzofuranyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-26)	"	"	"	1	0	0	1
	("-27)	"	"	"	0	1	1	0
	("-28)	"	"	"	0	1	0	1
25	("-29)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-30)	"	"	"	1	0	0	1
	("-31)	"	"	"	0	1	1	0
	("-32)	"	"	"	0	1	0	1
	("-33)	"	Dibenzothiophenyl	Phenyl	1	0	1	0
30	("-34)	"	"	"	1	0	0	1
	("-35)	"	"	"	0	1	1	0
	("-36)	"	"	"	0	1	0	1
	("-37)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-38)	"	"	"	1	0	0	1
35	("-39)	"	"	"	0	1	1	0

	("-40)	"	"	"	0	1	0	1
	(II-9-1)	Formel (II-9)	Phenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-2)	"	"	"	1	0	0	1
	("-3)	"	"	"	0	1	1	0
	("-4)	"	"	"	0	1	0	1
5	("-5)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-6)	"	"	"	1	0	0	1
	("-7)	"	"	"	0	1	1	0
	("-8)	"	"	"	0	1	0	1
10	("-9)	"	Naphthyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-10)	"	"	"	1	0	0	1
	("-11)	"	"	"	0	1	1	0
	("-12)	"	"	"	0	1	0	1
	("-13)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
15	("-14)	"	"	"	1	0	0	1
	("-15)	"	"	"	0	1	1	0
	("-16)	"	"	"	0	1	0	1
	("-17)	"	Fluorenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-18)	"	"	"	1	0	0	1
20	("-19)	"	"	"	0	1	1	0
	("-20)	"	"	"	0	1	0	1
	("-21)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-22)	"	"	"	1	0	0	1
	("-23)	"	"	"	0	1	1	0
25	("-24)	"	"	"	0	1	0	1
	(II-10-1)	Formel (II-10)	Phenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-2)	"	"	"	1	0	0	1
	("-3)	"	"	"	0	1	1	0
	("-4)	"	"	"	0	1	0	1
30	("-5)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-6)	"	"	"	1	0	0	1
	("-7)	"	"	"	0	1	1	0
	("-8)	"	"	"	0	1	0	1
	("-9)	"	Naphthyl	Phenyl	1	0	1	0
35	("-10)	"	"	"	1	0	0	1

	("-11)	"	"	"	0	1	1	0
	("-12)	"	"	"	0	1	0	1
	("-13)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-14)	"	"	"	1	0	0	1
	("-15)	"	"	"	0	1	1	0
5	("-16)	"	"	"	0	1	0	1
	("-17)	"	Fluorenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-18)	"	"	"	1	0	0	1
	("-19)	"	"	"	0	1	1	0
	("-20)	"	"	"	0	1	0	1
10	("-21)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-22)	"	"	"	1	0	0	1
	("-23)	"	"	"	0	1	1	0
	("-24)	"	"	"	0	1	0	1
	("-25)	"	Dibenzofuranyl	Phenyl	1	0	1	0
15	("-26)	"	"	"	1	0	0	1
	("-27)	"	"	"	0	1	1	0
	("-28)	"	"	"	0	1	0	1
	("-29)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-30)	"	"	"	1	0	0	1
20	("-31)	"	"	"	0	1	1	0
	("-32)	"	"	"	0	1	0	1
	("-33)	"	Dibenzothiophenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-34)	"	"	"	1	0	0	1
	("-35)	"	"	"	0	1	1	0
25	("-36)	"	"	"	0	1	0	1
	("-37)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-38)	"	"	"	1	0	0	1
	("-39)	"	"	"	0	1	1	0
	("-40)	"	"	"	0	1	0	1
30	(II-11-1)	Formel (II-11)	Phenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-2)	"	"	"	1	0	0	1
	("-3)	"	"	"	0	1	1	0
	("-4)	"	"	"	0	1	0	1
35	("-5)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0

	("-6)	"	"	"	1	0	0	1
	("-7)	"	"	"	0	1	1	0
	("-8)	"	"	"	0	1	0	1
	("-9)	"	Naphthyl	Phenyl	1	0	1	0
5	("-10)	"	"	"	1	0	0	1
	("-11)	"	"	"	0	1	1	0
	("-12)	"	"	"	0	1	0	1
	("-13)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-14)	"	"	"	1	0	0	1
10	("-15)	"	"	"	0	1	1	0
	("-16)	"	"	"	0	1	0	1
	("-17)	"	Fluorenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-18)	"	"	"	1	0	0	1
	("-19)	"	"	"	0	1	1	0
	("-20)	"	"	"	0	1	0	1
15	("-21)			Naphthyl	1	0	1	0
	("-22)	"	"	"	1	0	0	1
	("-23)	"	"	"	0	1	1	0
	("-24)	"	"	"	0	1	0	1
20	("-25)	"	Dibenzofuranyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-26)	"	"	"	1	0	0	1
	("-27)	"	"	"	0	1	1	0
	("-28)	"	"	"	0	1	0	1
	("-29)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
25	("-30)	"	"	"	1	0	0	1
	("-31)	"	"	"	0	1	1	0
	("-32)	"	"	"	0	1	0	1
	("-33)	"	Dibenzothiophenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-34)	"	"	"	1	0	0	1
30	("-35)	"	"	"	0	1	1	0
	("-36)	"	"	"	0	1	0	1
	("-37)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-38)	"	"	"	1	0	0	1
	("-39)	"	"	"	0	1	1	0
35	("-40)	"	"	"	0	1	0	1

	(II-12-1)	Formel (II-12)	Phenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-2)	"	"	"	1	0	0	1
	("-3)	"	"	"	0	1	1	0
	("-4)	"	"	"	0	1	0	1
5	("-5)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-6)	"	"	"	1	0	0	1
	("-7)	"	"	"	0	1	1	0
	("-8)	"	"	"	0	1	0	1
	("-9)	"	Naphthyl	Phenyl	1	0	1	0
10	("-10)	"	"	"	1	0	0	1
	("-11)	"	"	"	0	1	1	0
	("-12)	"	"	"	0	1	0	1
	("-13)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-14)	"	"	"	1	0	0	1
	("-15)	"	"	"	0	1	1	0
15	("-16)	"	"	"	0	1	0	1
	("-17)	"	Fluorenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-18)	"	"	"	1	0	0	1
	("-19)	"	"	"	0	1	1	0
20	("-20)	"	"	"	0	1	0	1
	("-21)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
	("-22)	"	"	"	1	0	0	1
	("-23)	"	"	"	0	1	1	0
	("-24)	"	"	"	0	1	0	1
25	("-25)	"	Dibenzofuranyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-26)	"	"	"	1	0	0	1
	("-27)	"	"	"	0	1	1	0
	("-28)	"	"	"	0	1	0	1
	("-29)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
30	("-30)	"	"	"	1	0	0	1
	("-31)	"	"	"	0	1	1	0
	("-32)	"	"	"	0	1	0	1
	("-33)	"	Dibenzothiophenyl	Phenyl	1	0	1	0
	("-34)	"	"	"	1	0	0	1
35	("-35)	"	"	"	0	1	1	0

("-36)	"	"	"	0	1	0	1
("-37)	"	"	Naphthyl	1	0	1	0
("-38)	"	"	"	1	0	0	1
("-39)	"	"	"	0	1	1	0
("-40)	"	"	"	0	1	0	1

5

Besonders bevorzugt entsprechen Verbindungen der Formel (III) den folgenden Formeln:

Formel	Grundkörper	Ar ¹ (wahlweise substituiert mit einem oder mehreren R ¹)	m	n	o	p	q	r
(III-1-1)	Formel (III-1)	Phenyl	1	0	1	0	1	0
("-2)	"	"	1	0	0	1	1	0
("-3)	"	"	0	1	1	0	1	0
("-4)	"	"	0	1	0	1	1	0
("-5)	"	"	1	0	1	0	0	1
("-6)	"	"	1	0	0	1	0	1
("-7)	"	"	0	1	1	0	0	1
("-8)	"	"	0	1	0	1	0	1
("-9)	"	Naphthyl	1	0	1	0	1	0
("-10)	"	"	1	0	0	1	1	0
("-11)	"	"	0	1	1	0	1	0
("-12)	"	"	0	1	0	1	1	0
("-13)	"	"	1	0	1	0	0	1
("-14)	"	"	1	0	0	1	0	1
("-15)	"	"	0	1	1	0	0	1
("-16)	"	"	0	1	0	1	0	1
("-17)	"	Fluorenyl	1	0	1	0	1	0
("-18)	"	"	1	0	0	1	1	0
("-19)	"	"	0	1	1	0	1	0
("-20)	"	"	0	1	0	1	1	0
("-21)	"	"	1	0	1	0	0	1

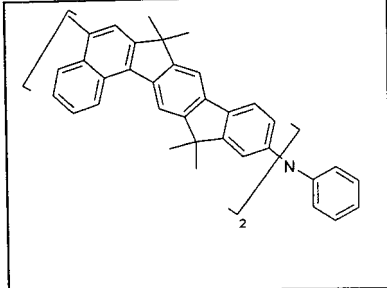
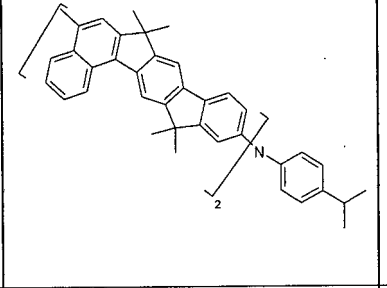
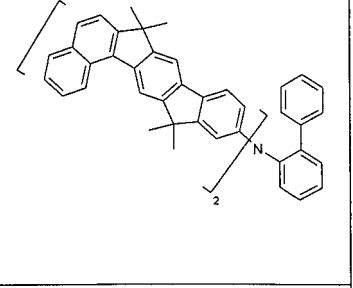
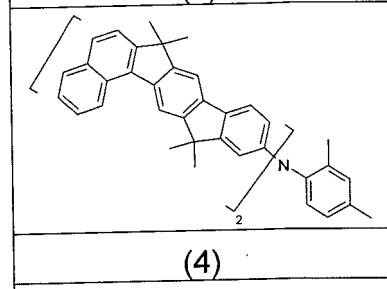
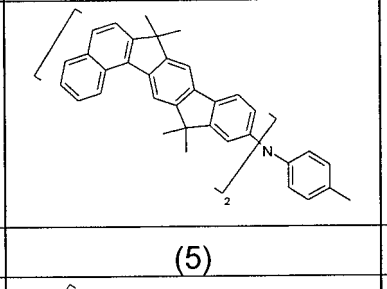
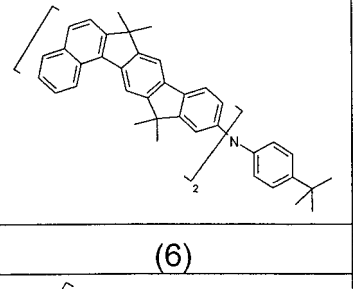
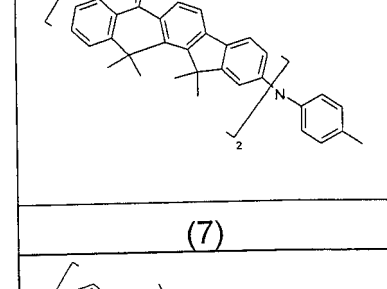
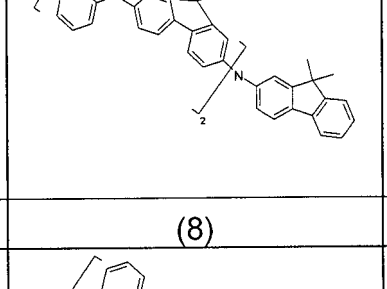
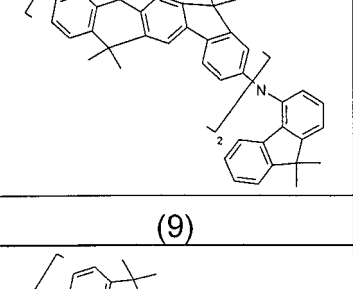
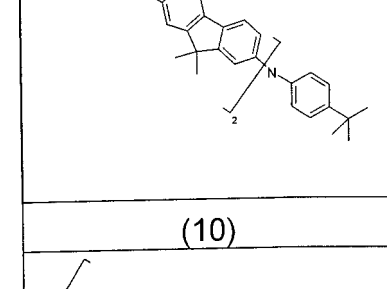
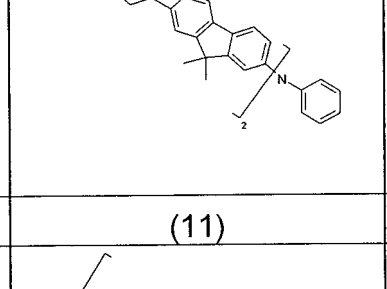
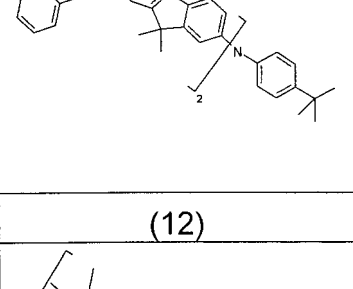
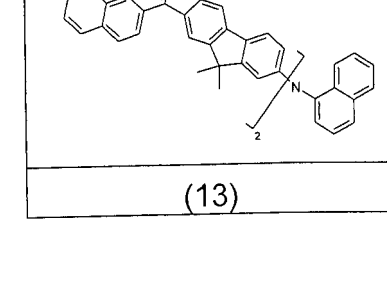
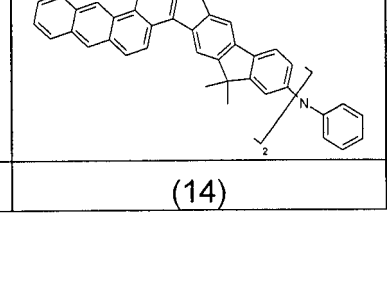
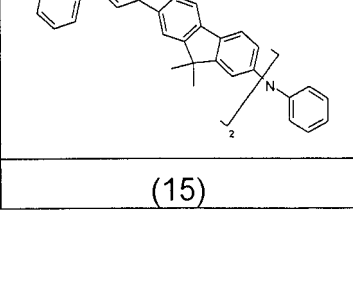
	(“-22)	“	“	1	0	0	1	0	1
	(“-23)	“	“	0	1	1	0	0	1
	(“-24)	“	“	0	1	0	1	0	1
	(“-25)	“	Dibenzofuranyl	1	0	1	0	1	0
5	(“-26)	“	“	1	0	0	1	1	0
	(“-27)	“	“	0	1	1	0	1	0
	(“-28)	“	“	0	1	0	1	1	0
	(“-29)	“	“	1	0	1	0	0	1
	(“-30)	“	“	1	0	0	1	0	1
10	(“-31)	“	“	0	1	1	0	0	1
	(“-32)	“	“	0	1	0	1	0	1
	(“-33)	“	Dibenzothiophenyl	1	0	1	0	1	0
	(“-34)	“	“	1	0	0	1	1	0
	(“-35)	“	“	0	1	1	0	1	0
15	(“-36)	“	“	0	1	0	1	1	0
	(“-37)	“	“	1	0	1	0	0	1
	(“-38)	“	“	1	0	0	1	0	1
	(“-39)	“	“	0	1	1	0	0	1
	(“-40)	“	“	0	1	0	1	0	1
20	(III-2-1)	Formel (III-2)	Phenyl	1	0	1	0	1	0
	(“-2)	“	“	1	0	0	1	1	0
	(“-3)	“	“	0	1	1	0	1	0
	(“-4)	“	“	0	1	0	1	1	0
	(“-5)	“	“	1	0	1	0	0	1
25	(“-6)	“	“	1	0	0	1	0	1
	(“-7)	“	“	0	1	1	0	0	1
	(“-8)	“	“	0	1	0	1	0	1
	(“-9)	“	Naphthyl	1	0	1	0	1	0
	(“-10)	“	“	1	0	0	1	1	0
30	(“-11)	“	“	0	1	1	0	1	0
	(“-12)	“	“	0	1	0	1	1	0
	(“-13)	“	“	1	0	1	0	0	1
	(“-14)	“	“	1	0	0	1	0	1
	(“-15)	“	“	0	1	1	0	0	1
35	(“-16)	“	“	0	1	0	1	0	1

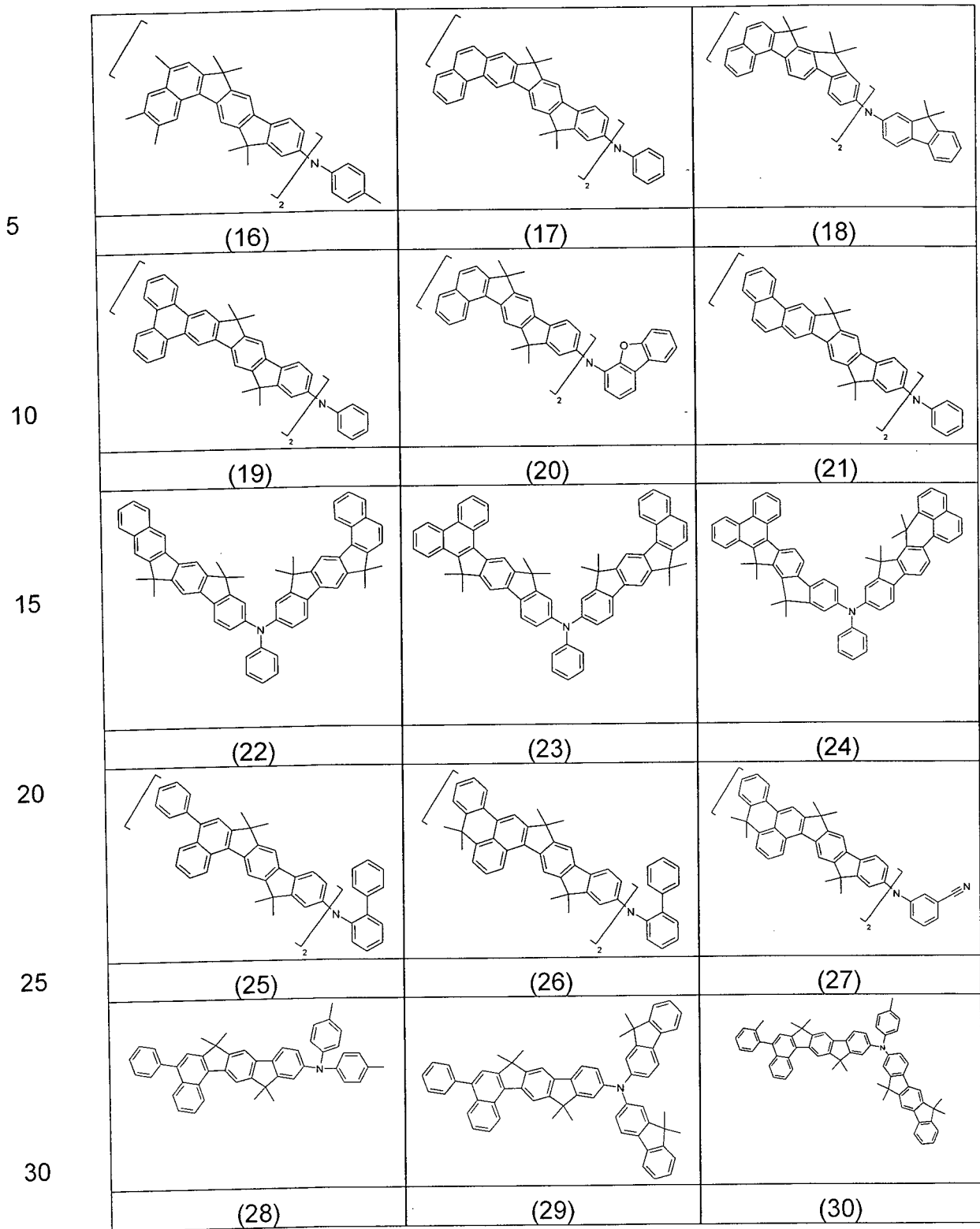
	("-17)	"	Fluorenyl	1	0	1	0	1	0
	("-18)	"	"	1	0	0	1	1	0
	("-19)	"	"	0	1	1	0	1	0
	("-20)	"	"	0	1	0	1	1	0
5	("-21)	"	"	1	0	1	0	0	1
	("-22)	"	"	1	0	0	1	0	1
	("-23)	"	"	0	1	1	0	0	1
	("-24)	"	"	0	1	0	1	0	1
	("-25)	"	Dibenzofuranyl	1	0	1	0	1	0
10	("-26)	"	"	1	0	0	1	1	0
	("-27)	"	"	0	1	1	0	1	0
	("-28)	"	"	0	1	0	1	1	0
	("-29)	"	"	1	0	1	0	0	1
	("-30)	"	"	1	0	0	1	0	1
15	("-31)	"	"	0	1	1	0	0	1
	("-32)	"	"	0	1	0	1	0	1
	("-33)	"	Dibenzothiophenyl	1	0	1	0	1	0
	("-34)	"	"	1	0	0	1	1	0
	("-35)	"	"	0	1	1	0	1	0
20	("-36)	"	"	0	1	0	1	1	0
	("-37)	"	"	1	0	1	0	0	1
	("-38)	"	"	1	0	0	1	0	1
	("-39)	"	"	0	1	1	0	0	1
	("-40)	"	"	0	1	0	1	0	1
25	(III-3-1)	Formel (III-3)	Phenyl	1	0	1	0	1	0
	("-2)	"	"	1	0	0	1	1	0
	("-3)	"	"	0	1	1	0	1	0
	("-4)	"	"	0	1	0	1	1	0
	("-5)	"	"	1	0	1	0	0	1
30	("-6)	"	"	1	0	0	1	0	1
	("-7)	"	"	0	1	1	0	0	1
	("-8)	"	"	0	1	0	1	0	1
	("-9)	"	Naphthyl	1	0	1	0	1	0
	("-10)	"	"	1	0	0	1	1	0
35	("-11)	"	"	0	1	1	0	1	0

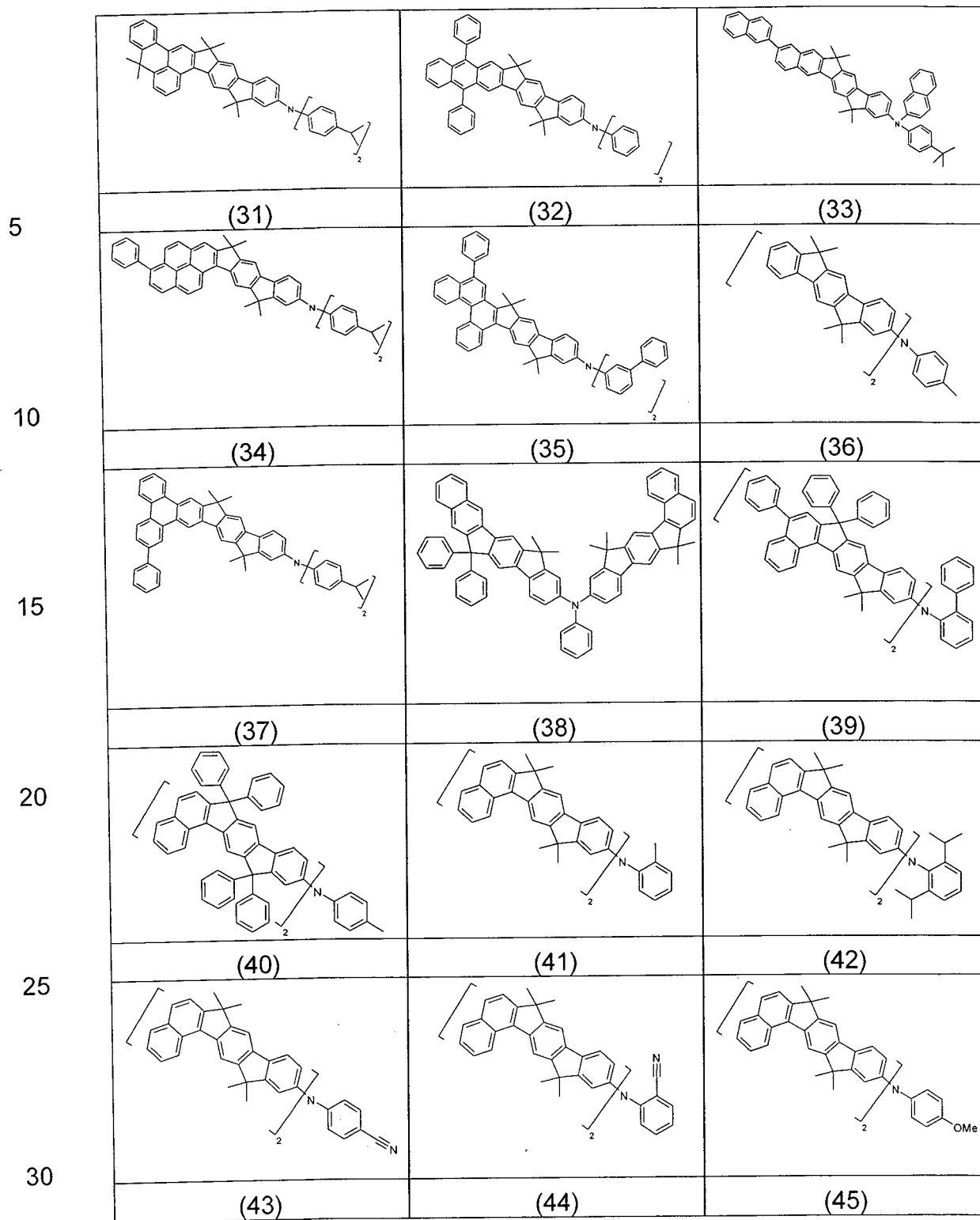
	(“-12)	“	“	0	1	0	1	1	0
	(“-13)	“	“	1	0	1	0	0	1
	(“-14)	“	“	1	0	0	1	0	1
	(“-15)	“	“	0	1	1	0	0	1
5	(“-16)	“	“	0	1	0	1	0	1
	(“-17)	“	Fluorenyl	1	0	1	0	1	0
	(“-18)	“	“	1	0	0	1	1	0
	(“-19)	“	“	0	1	1	0	1	0
	(“-20)	“	“	0	1	0	1	1	0
10	(“-21)	“	“	1	0	1	0	0	1
	(“-22)	“	“	1	0	0	1	0	1
	(“-23)	“	“	0	1	1	0	0	1
	(“-24)	“	“	0	1	0	1	0	1
	(“-25)	“	Dibenzofuranyl	1	0	1	0	1	0
15	(“-26)	“	“	1	0	0	1	1	0
	(“-27)	“	“	0	1	1	0	1	0
	(“-28)	“	“	0	1	0	1	1	0
	(“-29)	“	“	1	0	1	0	0	1
	(“-30)	“	“	1	0	0	1	0	1
20	(“-31)	“	“	0	1	1	0	0	1
	(“-32)	“	“	0	1	0	1	0	1
	(“-33)	“	Dibenzothiophenyl	1	0	1	0	1	0
	(“-34)	“	“	1	0	0	1	1	0
	(“-35)	“	“	0	1	1	0	1	0
25	(“-36)	“	“	0	1	0	1	1	0
	(“-37)	“	“	1	0	1	0	0	1
	(“-38)	“	“	1	0	0	1	0	1
	(“-39)	“	“	0	1	1	0	0	1
	(“-40)	“	“	0	1	0	1	0	1
30	(III-4-1)	Formel (III-4)	Phenyl	1	0	1	0	1	0
	(“-2)	“	“	1	0	0	1	1	0
	(“-3)	“	“	0	1	1	0	1	0
	(“-4)	“	“	0	1	0	1	1	0
	(“-5)	“	“	1	0	1	0	0	1
35	(“-6)	“	“	1	0	0	1	0	1

	(“-7)	“	“	0	1	1	0	0	1
	(“-8)	“	“	0	1	0	1	0	1
	(“-9)	“	Naphthyl	1	0	1	0	1	0
	(“-10)	“	“	1	0	0	1	1	0
5	(“-11)	“	“	0	1	1	0	1	0
	(“-12)	“	“	0	1	0	1	1	0
	(“-13)	“	“	1	0	1	0	0	1
	(“-14)	“	“	1	0	0	1	0	1
	(“-15)	“	“	0	1	1	0	0	1
10	(“-16)	“	“	0	1	0	1	0	1
	(“-17)	“	Fluorenyl	1	0	1	0	1	0
	(“-18)	“	“	1	0	0	1	1	0
	(“-19)	“	“	0	1	1	0	1	0
	(“-20)	“	“	0	1	0	1	1	0
15	(“-21)	“	“	1	0	1	0	0	1
	(“-22)	“	“	1	0	0	1	0	1
	(“-23)	“	“	0	1	1	0	0	1
	(“-24)	“	“	0	1	0	1	0	1
20	(“-25)	“	Dibenzofuranyl	1	0	1	0	1	0
	(“-26)	“	“	1	0	0	1	1	0
	(“-27)	“	“	0	1	1	0	1	0
	(“-28)	“	“	0	1	0	1	1	0
	(“-29)	“	“	1	0	1	0	0	1
	(“-30)	“	“	1	0	0	1	0	1
25	(“-31)	“	“	0	1	1	0	0	1
	(“-32)	“	“	0	1	0	1	0	1
	(“-33)	“	Dibenzothiophenyl	1	0	1	0	1	0
	(“-34)	“	“	1	0	0	1	1	0
	(“-35)	“	“	0	1	1	0	1	0
30	(“-36)	“	“	0	1	0	1	1	0
	(“-37)	“	“	1	0	1	0	0	1
	(“-38)	“	“	1	0	0	1	0	1
	(“-39)	“	“	0	1	1	0	0	1
35	(“-40)	“	“	0	1	0	1	0	1

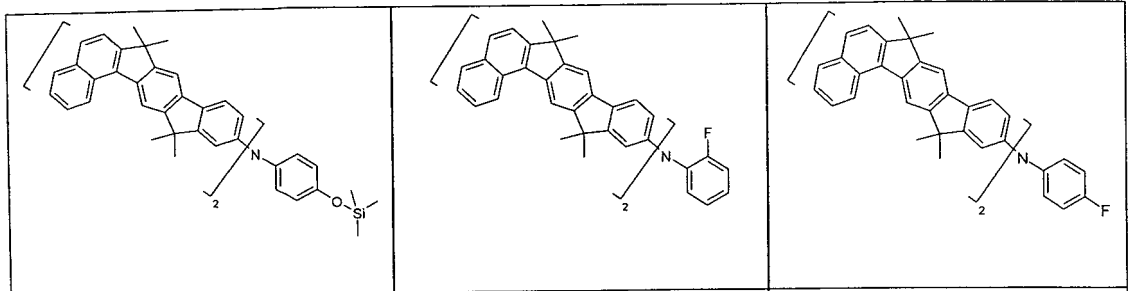
Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

5			
	(1)	(2)	(3)
10			
	(4)	(5)	(6)
15			
	(7)	(8)	(9)
20			
	(10)	(11)	(12)
25			
	(13)	(14)	(15)
30			
35			





5

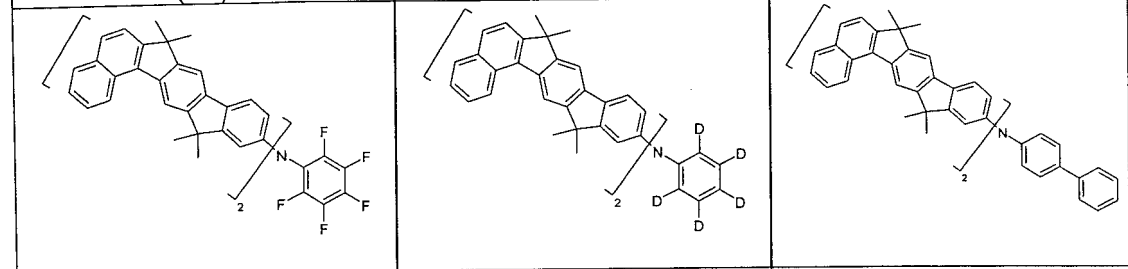


(46)

(47)

(48)

10

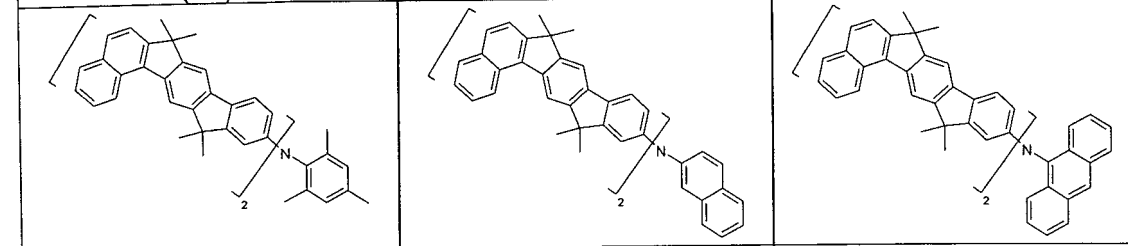


(49)

(50)

(51)

15

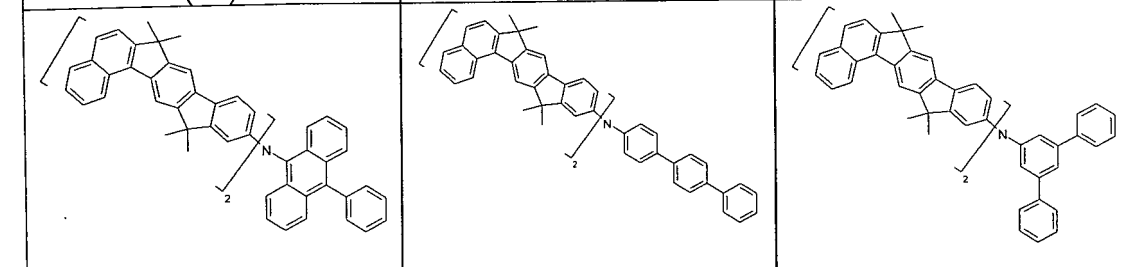


(52)

(53)

(54)

20

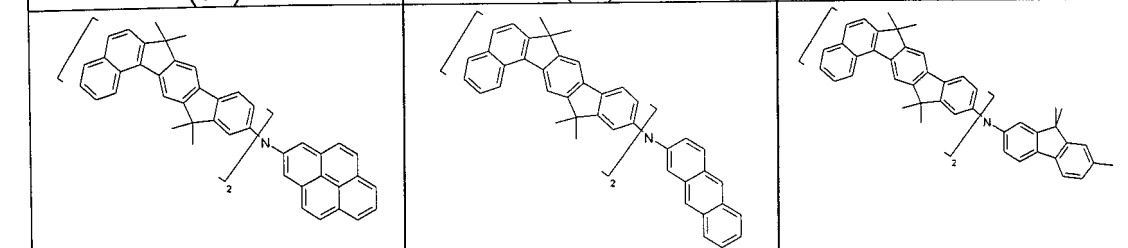


(55)

(56)

(57)

25

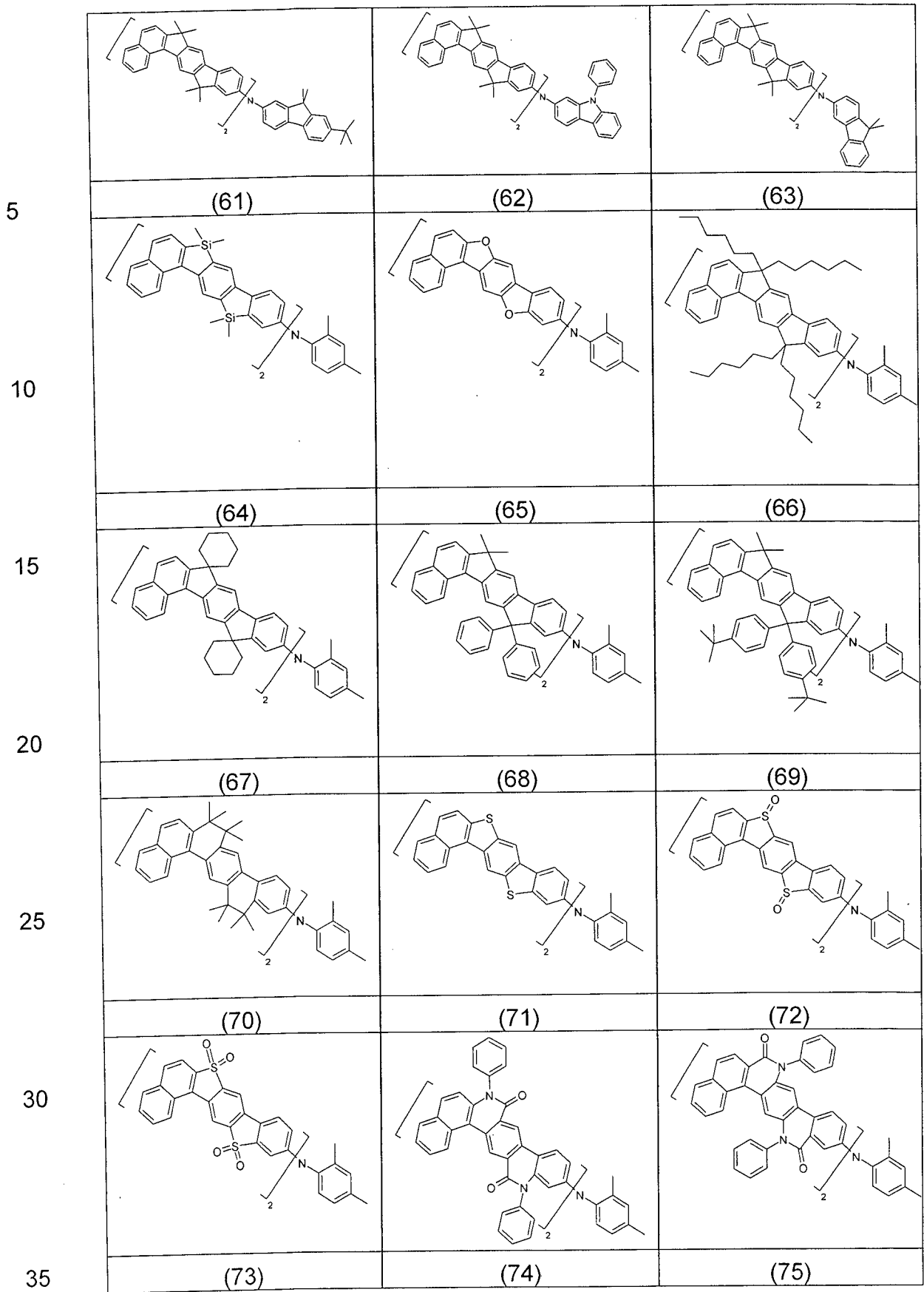


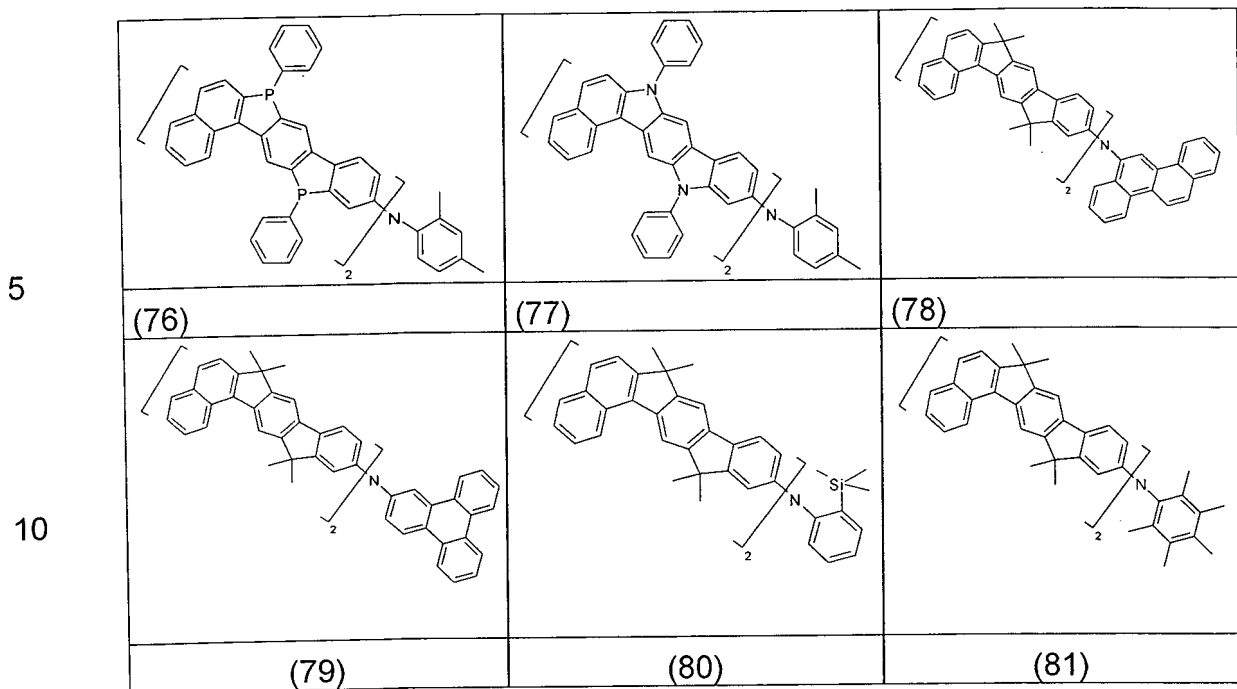
(58)

(59)

(60)

35





15 Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen kann gemäß dem Fachmann allgemein bekannten Verfahren der organischen präparativen Chemie erfolgen. Beispiele für bevorzugt eingesetzte Reaktionen sind Halogenierungen sowie Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen, bevorzugt Suzuki-Kupplungen und Buchwald-Kupplungen.

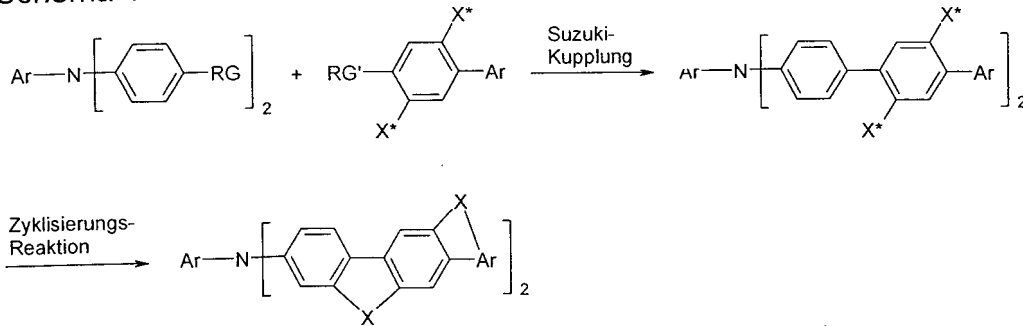
20 Im Folgenden werden beispielhafte allgemeine Synthesewege zur Herstellung der Verbindungen vorgestellt.

25 Im Verfahren nach Schema 1 wird von einer Triarylamino-Verbindung ausgegangen, welche reaktive Gruppen an zwei der drei Arylgruppen aufweist. In diesen Positionen kann über eine Übergangsmetallkatalysierte Reaktion, beispielsweise eine Suzuki-Reaktion, eine Bi-Arylverbindung gekuppelt werden, welche Vorstufen zur Bildung von

30 Brücken X eingeführt. Es können weitere Funktionalisierungsreaktionen durchgeführt werden, um zur endgültigen erfindungsgemäßen Verbindung zu gelangen.

35

Schema 1



Ar: Aryl- oder Heteroarylgruppe
 RG, RG': reaktive Gruppe
 X*: Vorstufe zur Brücke X
 X: definiert wie oben

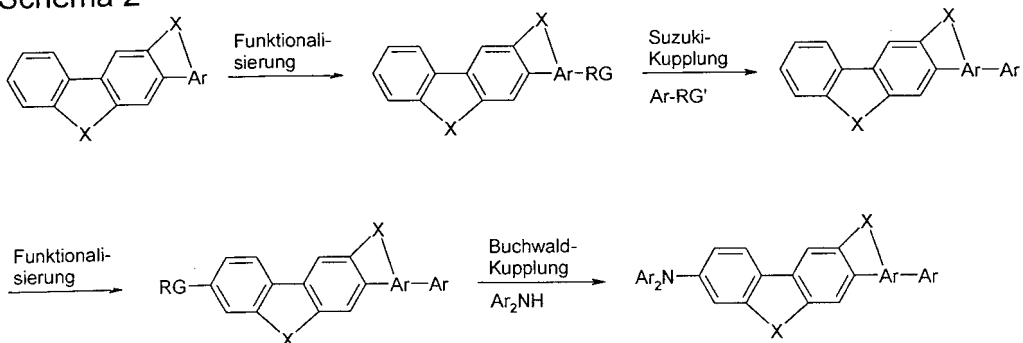
10

Im Verfahren nach Schema 2 wird von einer verbrückten Tris-Arylverbindung, bevorzugt einer Indenofluorenverbindung ausgegangen. Diese wird in einem ersten Schritt funktionalisiert, beispielsweise durch Bromierung. Anschließend wird durch übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktion eine Gruppe Ar eingeführt, beispielsweise durch Suzuki-Kupplung. Nach einer erneuten selektiven Funktionalisierung an der gegenüberliegenden Seite des Grundkörpers kann über eine weitere Kupplungsreaktion, beispielsweise eine Buchwald-Kupplung, eine Diarylaminogruppe eingeführt werden. Es können weitere Funktionalisierungsreaktionen durchgeführt werden, um zur endgültigen erfindungsgemäßen Verbindung zu gelangen.

15

20

Schema 2



25

30

Ar: Aryl- oder Heteroarylgruppe
 RG: reaktive Gruppe
 X: definiert wie oben

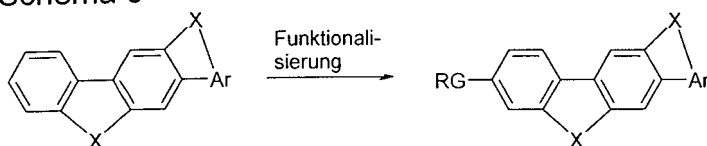
35

In einem Verfahren nach Schema 3 wird zunächst das Indenofluoren-Derivat hergestellt, dann funktionalisiert, und anschließend in zwei

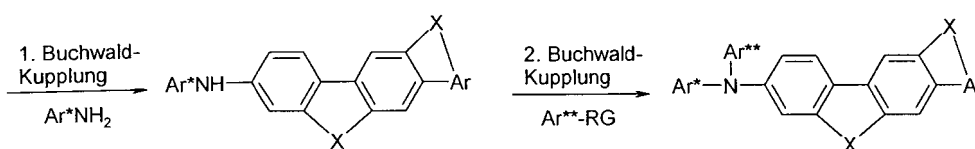
Buchwald-Kupplungen umgesetzt, wobei jeweils verschiedene Amin-Derivate eingesetzt werden. Auf diese Weise können Verbindungen mit drei unterschiedlichen Gruppen am zentralen Stickstoffatom erhalten werden, insbesondere Verbindungen der Formel (III).

5

Schema 3



10



15

Ar, Ar*, Ar**: Aryl- oder Heteroarylgruppe
 RG: reaktive Gruppe
 X: definiert wie oben

20

Gegenstand der Erfindung ist damit weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III), dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere metallorganische Kupplungsverfahren eingesetzt werden.

Bevorzugt sind Kupplungsverfahren gewählt aus Buchwald-Kupplungen und Suzuki-Kupplungen.

25

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Geeignete reaktive Abgangsgruppen sind beispielsweise Brom, Iod, Chlor, Boronsäuren, Boronsäureester, Amine, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit endständiger C-C-Doppelbindung bzw. C-C-Dreifachbindung, Oxirane, Oxetane, Gruppen, die eine Cycloaddition, beispielsweise eine 1,3-dipolare Cycloaddition, eingehen, wie beispielsweise Diene oder Azide, Carbonsäurederivate, Alkohole und Silane.

35

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I), (II) oder (III) mit R^1 oder R^2 substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) ist die Verbindung Bestandteil einer Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder Bestandteil der Hauptkette. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche aus mindestens drei Monomereinheiten aufgebaut ist. Unter einem Polymer im Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die aus mindestens zehn Monomereinheiten aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (I), (II) oder (III) direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe miteinander verknüpft sein. In verzweigten und dendritischen Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (I), (II) oder (III) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (I), (II) oder (III) in Oligomeren, Dendrimern und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III) beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO

2006/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 1992/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689 oder WO 2007/006383), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß
5 WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende)
10 Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 2007/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2006/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

15 Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere weisen vorteilhafte Eigenschaften, insbesondere hohe Lebensdauern, hohe Effizienzen und gute Farbkoordinaten auf.

Die erfindungsgemäßen Polymere und Oligomere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt,
20 von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Wiederholungseinheiten der Formel (I), (II) oder (III) führt. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignete und bevorzugte Polymerisationsreaktionen, die zu C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen führen,
25 sind folgende:

- (A) SUZUKI-Polymerisation;
- (B) YAMAMOTO-Polymerisation;
- (C) STILLE-Polymerisation; und
- 30 (D) HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation.

Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der

Literatur, beispielsweise in WO 2003/048225, WO 2004/037887 und WO 2004/037887, im Detail beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendri-
5 mere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt
10 werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, wie z. B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of
15 dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6; WO 2002/067343 A1 und WO 2005/026144 A1.

20 Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei
25 oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-
30 Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-
35 Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether,

5 Triethylenglycolbutylmethyl-ether, Diethylenglycoldibutylether,
Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether,
Tripropylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-
Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol,
Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-Dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser
Lösemittel.

10 Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin eine Formulierung,
insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, enthaltend
mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) oder
mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens
eine Einheit gemäß Formel (I), (II) oder (III) sowie mindestens ein
Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel. Wie solche
15 Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und
beispielsweise in WO 2002/072714, WO 2003/019694 und der darin
zitierten Literatur beschrieben.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III)
eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere
in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Abhängig von
der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen
und Schichten eingesetzt.

25 Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher die Verwendung der
Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III) in elektronischen
Vorrichtungen sowie elektronische Vorrichtungen selbst, welche eine oder
mehrere Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III) enthalten. Dabei
sind die elektronischen Vorrichtungen bevorzugt ausgewählt aus der
Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (OICs),
organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen
30 Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren
(OLETs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen
Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-
Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen
Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und besonders
35 bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) enthält.

5

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

10
15
20

Die Abfolge der Schichten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ist bevorzugt die Folgende:

25

Anode-Lochinjektionsschicht-Lochtransportschicht-emittierende Schicht-Elektronentransportschicht-Elektroneninjectionsschicht-Kathode. Dabei soll erneut darauf hingewiesen werden, dass nicht alle der genannten Schichten vorhanden sein müssen, und/oder dass zusätzlich weitere Schichten vorhanden sein können.

30

Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden

35

- verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues oder gelbes oder orangefarbenes oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei bevorzugt mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Alternativ und/oder zusätzlich können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in der Lochtransportschicht oder in einer anderen Schicht vorhanden sein.
- 5
- 10 Es soll angemerkt werden, dass sich für die Erzeugung von weißem Licht anstelle mehrerer farbig emittierender Emitterverbindungen auch eine einzeln verwendete Emitterverbindung eignen kann, welche in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert.
- 15 Es ist bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird. Insbesondere eignet sich die Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) zur Verwendung als emittierendes Material (Dotand).
- 20 Die erfindungsgemäße Verbindung eignet sich besonders zur Verwendung als blau emittierende Emitterverbindung. Dabei kann die betreffende elektronische Vorrichtung eine einzige emittierende Schicht enthaltend die erfindungsgemäße Verbindung enthalten, oder sie kann zwei oder mehr emittierende Schichten enthalten. Die weiteren emittierenden Schichten können dabei eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen oder alternativ andere Verbindungen enthalten.
- 25
- 30 Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als emittierendes Material in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Hostmaterialien eingesetzt. Unter einem Hostmaterial wird in einem System aus Host und Dotand diejenige Komponente verstanden, die in dem System im höheren Anteil vorliegt. Bei einem System aus einem Host und mehreren Dotanden wird als Host diejenige Komponente verstanden, deren Anteil der höchste in der
- 35 Mischung ist.

Der Anteil der erfindungsgemäßen Verbindung in der Mischung der emittierenden Schicht beträgt zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 Vol.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Hostmaterials bzw. der Hostmaterialien zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 Vol.-%.

Bevorzugte Hostmaterialien (Matrixmaterialien) zur Verwendung in Kombination mit den erfindungsgemäßen Materialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2004/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 2005/084081 und WO 2005/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 2006/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 2006/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß WO 2008/145239). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

Je nach Substitutionsmuster können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in anderen Schichten eingesetzt werden, beispielsweise als Lochtransportmaterialien in einer Lochinjektions- oder Lochtransportschicht oder als Hostmaterialien in einer emittierenden Schicht, bevorzugt als Hostmaterialien für phosphoreszierende Emitter.

Im Folgenden sind allgemein bevorzugte Materialklassen zur Verwendung als entsprechende Funktionsmaterialien in den erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt.

5 Als phosphoreszierende Dotanden eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als
10 phosphoreszierende Dotanden Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten.

15 Dabei werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

20 Beispiele der oben beschriebenen phosphoreszierenden Dotanden können den Anmeldungen WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet
25 werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind, zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen in OLEDs
30 einsetzen.

Bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen ausgewählt aus der Klasse der Arylamine. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird
35 eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte

aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen.

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

Bevorzugte Matrixmaterialien zur Verwendung mit fluoreszierenden Dotanden sind obenstehend aufgeführt.

20 Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden sind aromatische Amine, insbesondere Triarylamine, z. B. gemäß US 2005/0069729, Carbazolderivate (z. B. CBP, N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder Verbindungen gemäß WO 2005/039246, US 2005/0069729,
25 JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851, verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß WO 2011/088877 und WO 2011/128017, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und
30 WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Ketone, z. B. gemäß WO
35 2004/093207 oder WO 2010/006680, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2005/003253, Oligophenylene, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder

WO 2009/062578, Aluminiumkomplexe, z. B. BAiq, Diazasilol- und Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730 und Aluminiumkomplexe, z. B. BAIQ.

- 5 Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht bzw. Elektronenblockierschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen beispielsweise die in Y. Shirota et al.,
10 Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

15 Beispiele für bevorzugte Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport-, Lochinjektions- oder Elektronenblockierschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind Indenofluorenamine und Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806),
20 Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449) oder Dibenzoidenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847). Weiterhin geeignete Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien sind Derivate der oben abgebildeten
25 Verbindungen, wie sie in JP 2001/226331, EP 676461, EP 650955, WO 01/049806, US 4780536, WO 98/30071, EP 891121, EP 1661888, JP 2006/253445, EP 650955, WO 06/073054 und US 5061569 offenbart werden.

- 30 Als Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen
35 aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine

Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (organische Solarzelle) oder die Auskopplung von Licht (OLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich versiegelt, da sich die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft verkürzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet

werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

- 5 Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall
- 10 dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301).
- 15 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck)
- 20 oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.
- 25 Weiterhin bevorzugt ist es, dass zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein Sublimationsverfahren aufgetragen werden.
- 30 Erfindungsgemäß können die elektronischen Vorrichtungen enthaltend eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen in Displays, als Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen sowie als Lichtquellen in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen (z.B. Lichttherapie)
- 35 eingesetzt werden.

Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen zur Verdeutlichung und Erläuterung der Erfindung.

Ausführungsbeispiele

5

A) Synthesebeispiele:

4-Bromtoluol und Diphenylamin sind kommerziell erhältlich. Die Synthese von 2-Chlor-5-naphthalin-1-yl-terephthalsäurediethylester ist in WO 2010/012328 A1 beschrieben.

10

A-1) Variante I

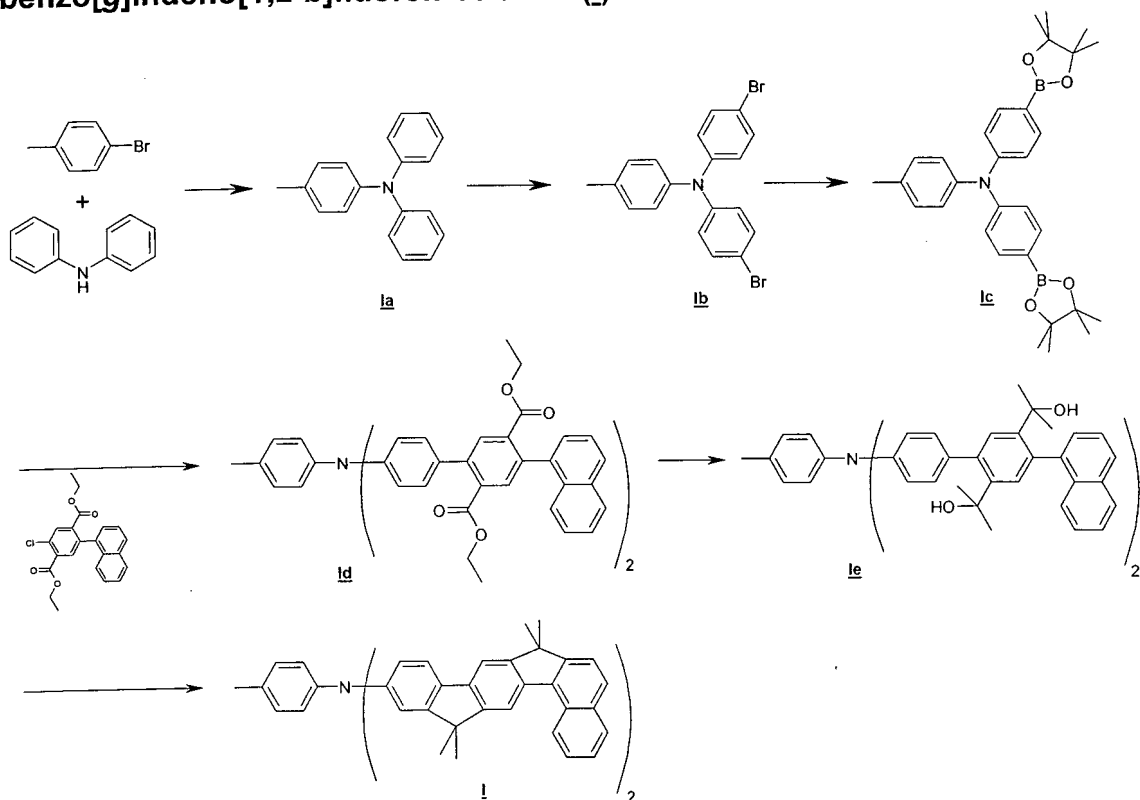
Synthese von 7,7,13,13-Tetramethyl-N-(7,7,13,13-tetramethyl-7,13-dihydrobenzo[g]indeno[1,2-b]fluoren-11-yl)-N-(p-tolyl)-7,13-dihydrobenzo[g]indeno[1,2-b]fluoren-11-amin (I)

15

20

25

30



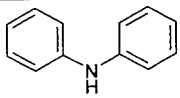
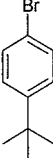
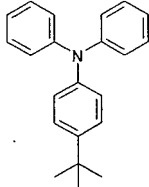
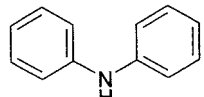
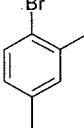
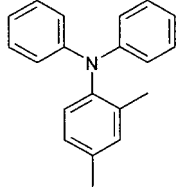
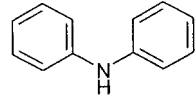
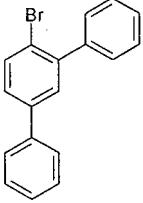
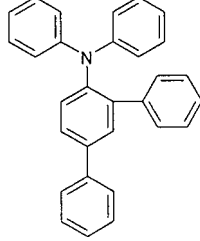
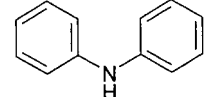
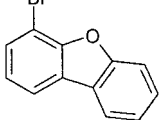
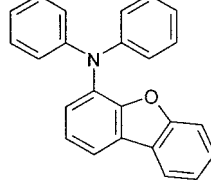
(4-Methylphenyl)diphenylamin (**Ia**)

Neben der hier beschriebenen Synthese stehen dem Fachmann weitere, in der Literatur beschriebene Synthesen, zur Verfügung.

35

Diphenylamin (88.34 g, 520 mmol) und 4-Bromtoluol (82.0 g, 470 mmol) werden in 900 mL Toluol gelöst. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Tri-*ortho*-tolylphosphin (1.46 g, 4.7 mmol), Palladium(II)-acetat (0.53 g, 2.4 mmol) und Natrium-*tert.*-butoxid (69.1 g, 700 mmol) versetzt und für 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wird bei Raumtemperatur mit Toluol und dest. H₂O erweitert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Toluol extrahiert. Die org. Phase wird mit MgSO₄ getrocknet, über AlOx filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Heptan zur Präzipitation gebracht und aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält (4-Methylphenyl)diphenylamin als farblosen Feststoff (85.7 g, 70% d. Th.).

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

	Amin	Brom-Aren	Produkt	Ausbeute
15				65%
20				75%
25				62%
30				68%

Bis-(4-brom-phenyl)-*p*-tolyl-amin (Ib)

(4-Methylphenyl)diphenylamin (85.2 g, 330 mmol) wird in 1 L DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird in kleinen Portionen *N*-Bromsuccinimid (117 g, 660 mmol) zugegeben, so dass die Reaktionstemperatur nicht über 5 °C steigt. Die Reaktion wird über Nacht im Eisbad auf Raumtemperatur erwärmt. Man gibt nun 500 mL einer 10%igen Na₂SO₃-Lösung hinzu und trennt die Phasen. Die wässrige Phase wird mit DCM mehrmals extrahiert. Die organische Phase wird mit dest. H₂O gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff wird mehrmals mit 1-Butanol umkristallisiert. Man erhält 129 g eines farblosen Feststoffes (94% d. Th.).

4-Methyl-*N,N*-bis(4-(4,4,5,5-tetra-methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl))phenyl-anilin (Ic)

Bis-(4-brom-phenyl)-*p*-tolyl-amin (128 g, 310 mmol) und Bispinacolato-diboran (195 g, 770 mmol) werden in 1.5 L THF gelöst. Dann werden Kaliumacetat (241 g, 2460 mmol) und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II)*DCM (7.52 g, 9.2 mmol) zu der Reaktionslösung hinzugegeben und für sechs Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Ansatz mit DCM und dest. H₂O erweitert und die wässrige Phase mehrmals mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. H₂O gewaschen und nach Trocknen mit MgSO₄ über AlO_x filtriert. Das Lösemittel wird bei Normaldruck entfernt. Der erhaltene Feststoff wird mit Heptan und Acetonitril gewaschen. Es werden 110 g eines hellgrauen Pulvers erhalten (70% d. Th.).

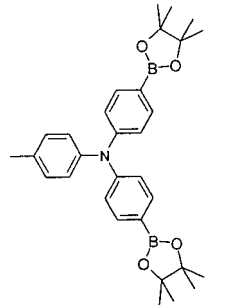
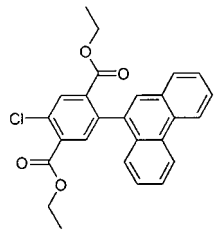
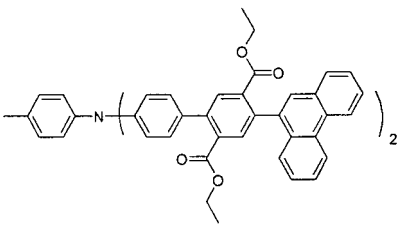
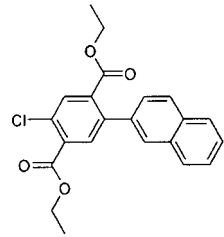
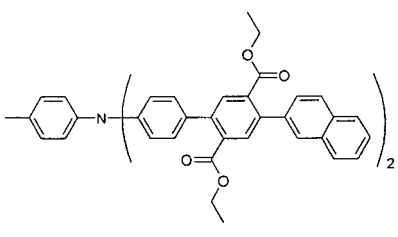
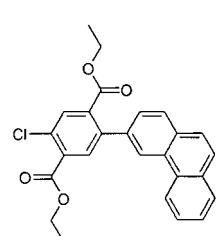
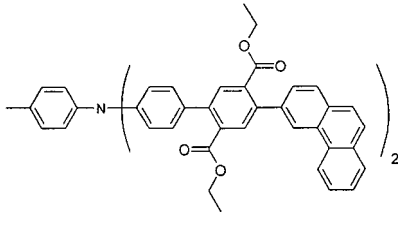
Tetraethyl-4',4''-(*p*-tolylazandiyl)bis(4-(naphthalin-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarboxylat) (Id)

4-Methyl-*N,N*-bis(4-(4,4,5,5-tetra-methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl))phenyl-anilin (110 g, 215 mmol) und 2-Chlor-5-naphthalin-1-yl-terephthalsäurediethylester (189 g, 495 mmol) werden in 1.2L Toluol gelöst und mit Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (4.97 g, 4.3 mmol) und 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (3.53 g, 8.6 mmol) versetzt. Anschließend gibt man Tetraethylammoniumhydroxid (20%ig in H₂O) (450 mL, 645 mmol) zu der Reaktionslösung. Der Ansatz wird für

- 72 -

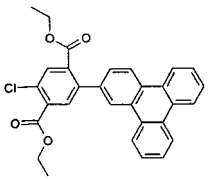
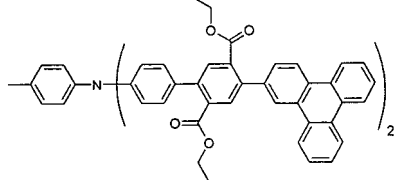
sieben Stunden unter Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit dest. H₂O erweitert. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase mehrmals mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und über AlOx filtriert. Die organische Phase wird bis zu einem dunkelorange zähen Öl eingengt und chromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Heptan/THF 85:15). 147 g (72% d. Th.) Tetraethyl-4',4'''-(*p*-tolylazan-diyl)bis(4-(naphthalin-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarboxylat) werden in Form eines intensiv gelben Feststoffes isoliert.

10 Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

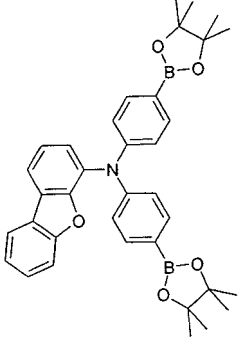
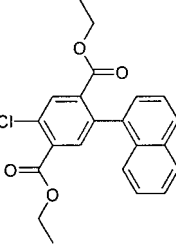
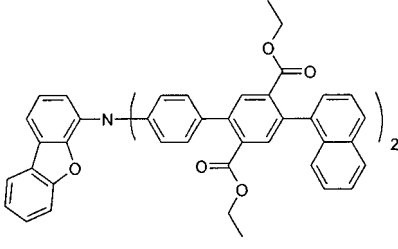
Boronsäure-ester	Terephthal-säureester-derivat	Produkt	Aus-beute
			69%
wie oben			76%
wie oben			74%

35

- 73 -

wie oben			68%
----------	---	--	-----

5 Analog kann die folgende Verbindung hergestellt werden:

Boronsäureester	Terephthal-säureesterderivat	Produkt
<p>10</p> <p>15</p> 		

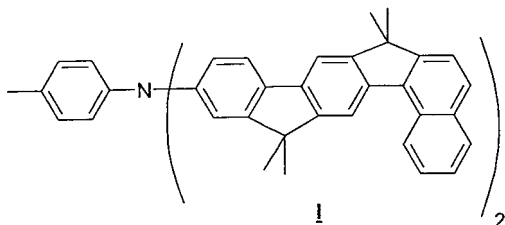
20 **2-[4'-{[2',5'-Bis-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-4'-naphthalin-1-yl-biphenyl-4-yl]-p-tolyl-amino}-5-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-4-naphthalin-1-yl-biphenyl-2-yl]-propan-2-ol (Ie)**

Tetraethyl-4',4''-(p-tolylazandiyl)bis(4-(naphthalin-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarboxylat) (147 g, 154 mmol) werden in 750 mL THF gelöst und bei 0 °C mit Methylmagnesiumchlorid (20%ige Lösung in THF) (617 mL, 1700 mmol) versetzt. Man lässt die Reaktionslösung über Nacht im Eisbad auf Raumtemperatur erwärmen. Der Ansatz wird vorsichtig mit gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert und mit 4%iger Salzsäure neutralisiert. Die Mischung wird mit dest. H₂O erweitert und gründlich mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit dest. H₂O und einmal mit NaHCO₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man einen hellbeigen Feststoff. Dieser wird mit einem Heptan/Isopropanol-Gemisch gewaschen. Man isoliert 136 g (98% d. Th.) 2-[4'-{[2',5'-Bis-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-4'-naphthalin-1-yl-biphenyl-4-yl]-p-tolyl-amino}-5-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-4-naphthalin-1-yl-biphenyl-2-yl]-propan-2-ol als farblosen Feststoff.

35

7,7,13,13-Tetramethyl-N-(7,7,13,13-tetramethyl-7,13-dihydrobenzo[*g*]indeno[1,2-*b*]fluoren-11-yl)-N-(*p*-tolyl)-7,13-dihydrobenzo[*g*]indeno[1,2-*b*]fluoren-11-amin (I) (Synthesebeispiel 1)

5



10

15

2-[4'-{[2',5'-Bis-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-4'-naphthalin-1-yl-biphenyl-4-yl]-*p*-tolyl-amino}-5-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-4-naphthalin-1-yl-biphenyl-2-yl]-propan-2-ol (135 g, 151 mmol) werden mit 1.3 L DCM gelöst und bei -20 °C mit Methansulfonsäure (69 mL, 1060 mmol) und Polyphosphorsäure (156 g, 1350 mmol) versetzt. Man lässt die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert und durch Soxhlett-Extraktion und nachfolgende Sublimation aufgereingt. Man isoliert 47.4 g eines gelben Feststoffes. (38% d. Th.). Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

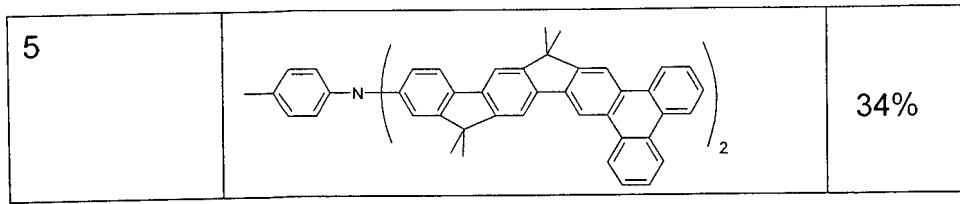
20

25

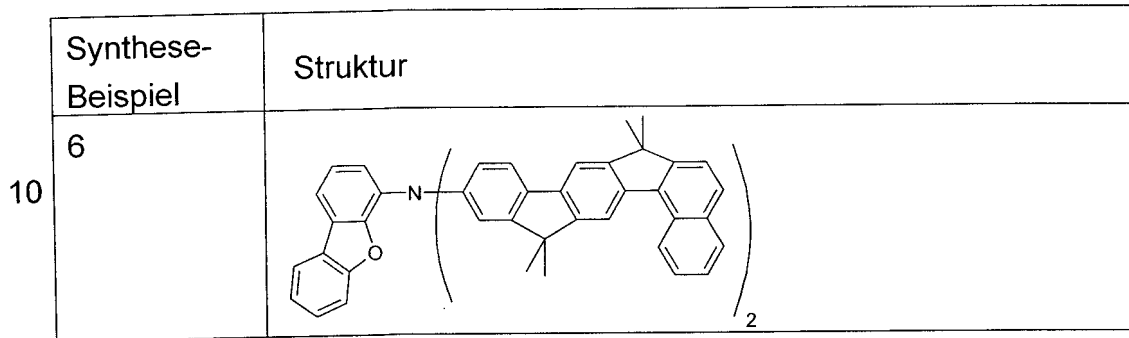
30

35

Synthese-Beispiel	Struktur	Aus-beute
2		44%
3		42%
4		39%

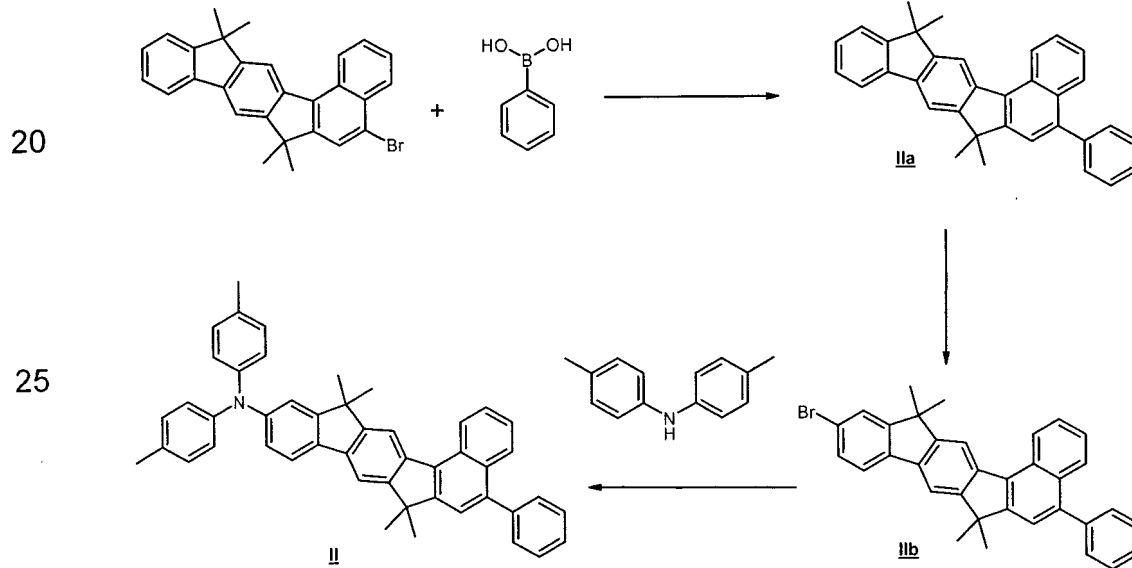


5 Analog kann die folgende Verbindung hergestellt werden:



15

A-2) Variante II



7,7,13,13-Tetramethyl-5-phenyl-7,13-dihydrobenzo[g]indeno[1,2-b]fluoren (IIa)

35 12.8 g (103 mmol) Benzolboronsäure, 37.7 g (86 mmol) 5-Brom-7,7,13,13-tetramethyl-7,13-dihydrobenzo[g]indeno[1,2-b]-fluoren und 29.7 g (215

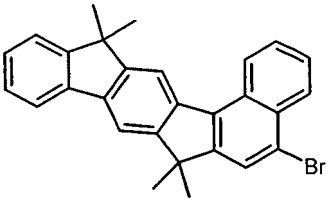
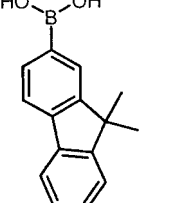
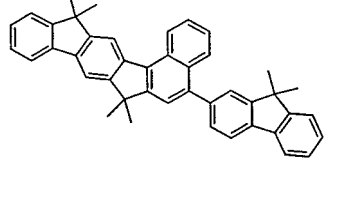
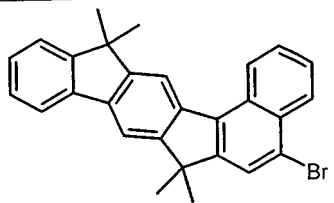
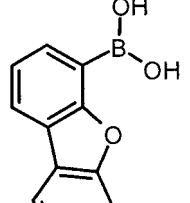
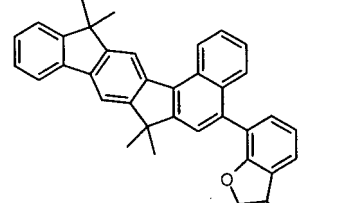
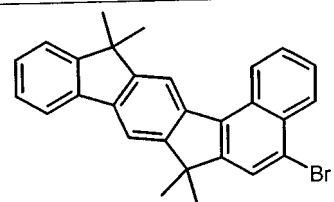
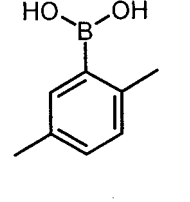
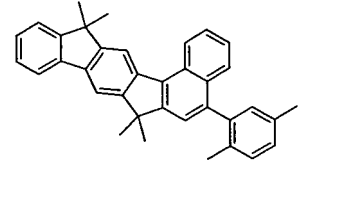
- 76 -

mmol) K_2CO_3 werden in 500 mL Toluol/Wasser (1:1) suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.99 g (0.86 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit Essigester verdünnt, die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 100 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Toluol wird der verbleibende Rückstand aus Heptan/Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 29.2 g (78% d. Th).

10 Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
15				74%
20				69%
25				79%
30				73%

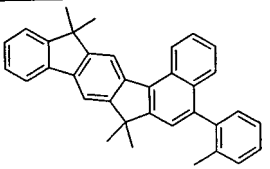
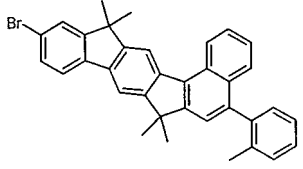
35

5				67%
10				59%
15				81%

11-Brom-7,7,13,13-tetramethyl-5-phenyl-7,13-dihydrobenzo[g]-indeno[1,2-b]fluoren (IIb)

20 29.2 g (67 mmol) 7,7,13,13-Tetramethyl-5-phenyl-7,13-dihydrobenzo[g]indeno[1,2-b]fluoren (IIa) werden in 500 mL CHCl₃ gelöst und bei -10°C langsam mit 10.8 g (67 mmol) Brom, gelöst in 500 mL CHCl₃, versetzt. Nach vollständiger Umsetzung wird Wasser dazu
 25 gegeben, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird anschließend mit Heptan/Toluol (5:1) mehrfach heiß ausgerührt. Ausbeute: 30.5 g (89%) des Produktes als weißen Feststoff.

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

30	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
			83%

35

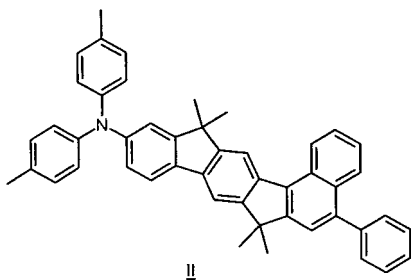
- 78 -

			75%
5			81%
10			62%
15			72%
20			44%
			87%

25

7,7,13,13-Tetramethyl-5-phenyl-N,N-di-p-tolyl-7,13-dihydrobenzo[g]indeno[1,2-b]fluoren-11-amin (II) (Synthesebeispiel 7)

30



35

9.74 g Di-*p*-tolyl-amin (49.4 mmol), 11-Brom-7,7,13,13-tetramethyl-5-phenyl-7,13-dihydrobenzo[*g*]indeno[1,2-*b*]fluoren (**IIb**) (41.1 mmol) werden in 500 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird entgast und mit Argon gesättigt. Danach wird sie mit 2.5 mL (2.5 mmol) einer 1M Tri-*tert*-Butylphosphin Lösung und 0.355 g (1.23 mmol) Palladium(II)-acetat versetzt.

- 5 Anschließend werden 11.9 g Natrium-*tert*-butylat (124 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 12h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss mit Wasser versetzt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel
- 10 mit Toluol wird der verbleibende Rückstand aus Heptan/Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9%. Die Ausbeute beträgt 15.2 g (58 % d. Th).

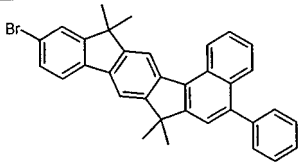
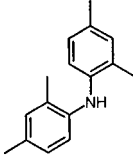
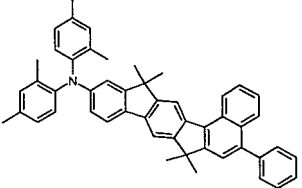
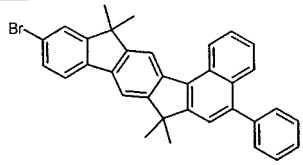
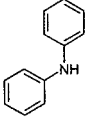
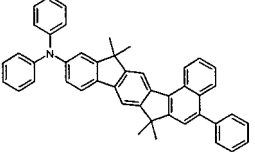
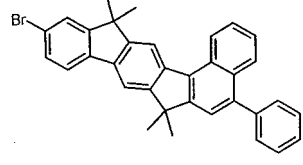
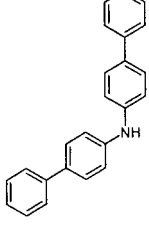
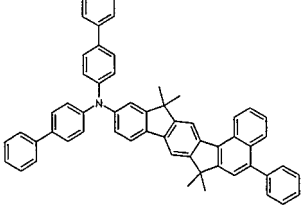
Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

15

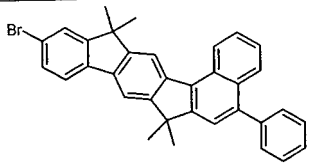
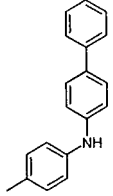
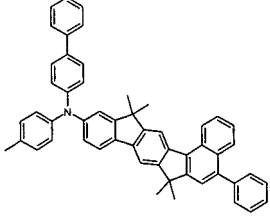
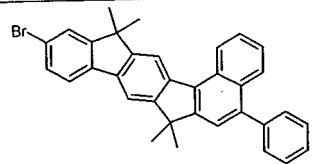
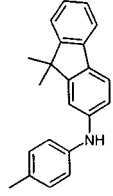
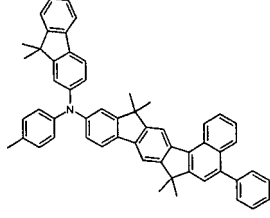
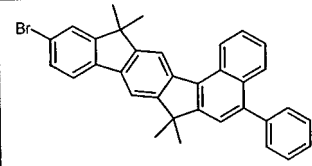
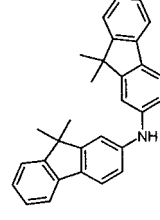
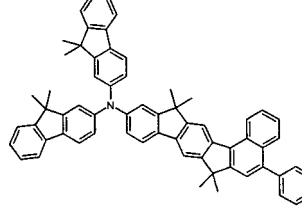
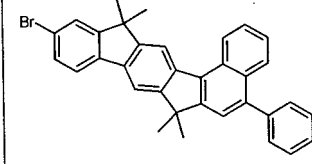
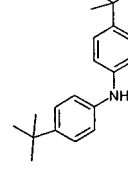
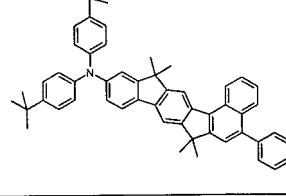
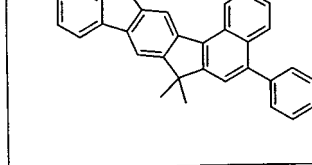
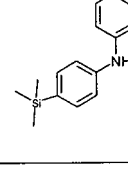
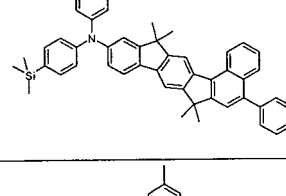
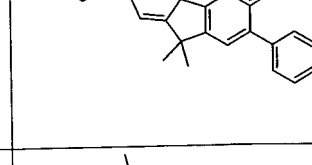
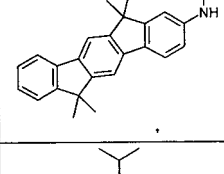
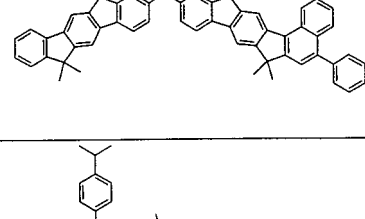
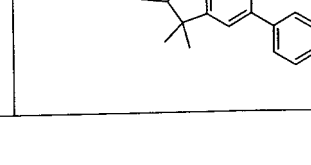
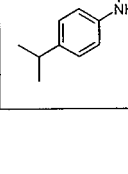
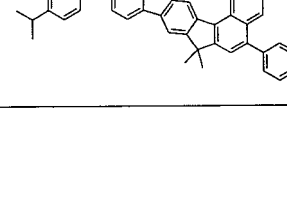
20

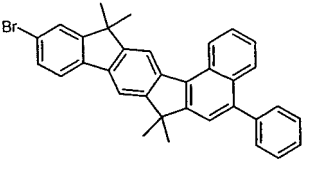
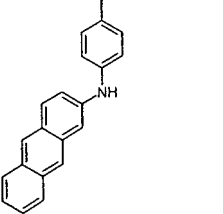
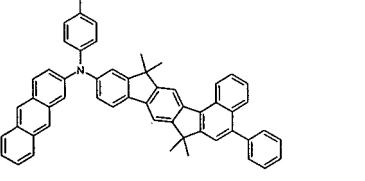
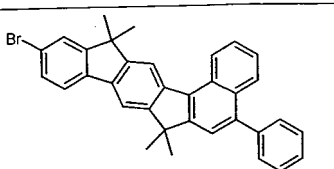
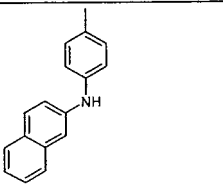
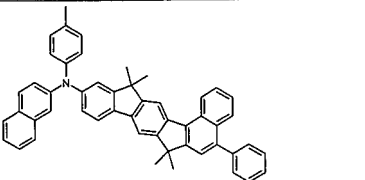
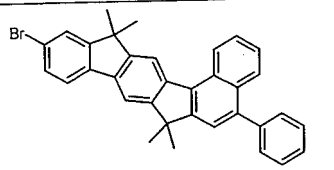
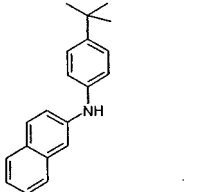
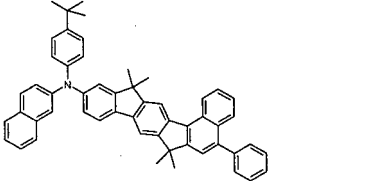
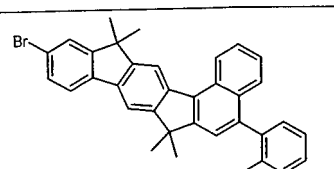
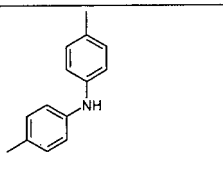
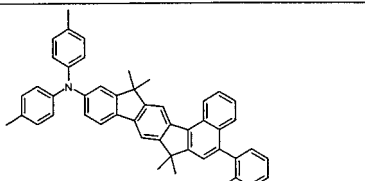
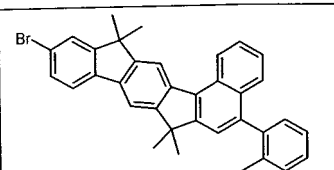
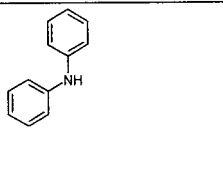
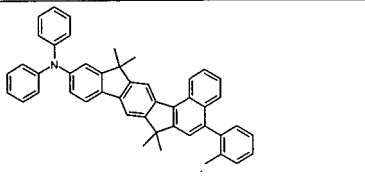
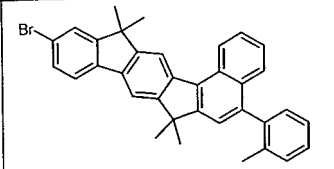
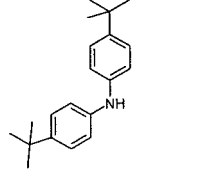
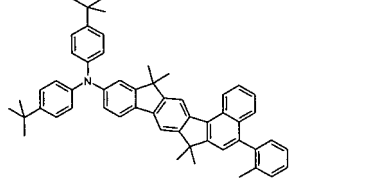
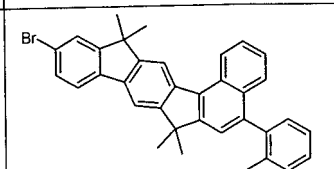
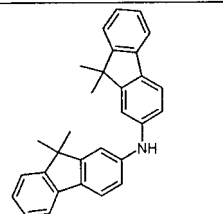
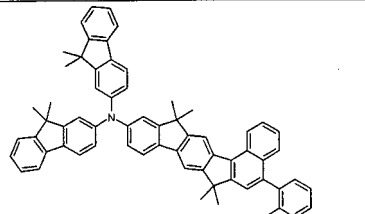
25

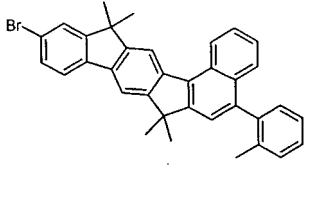
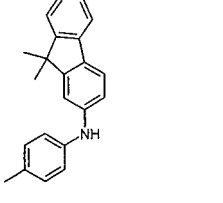
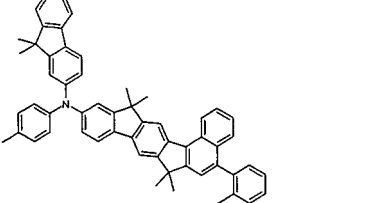
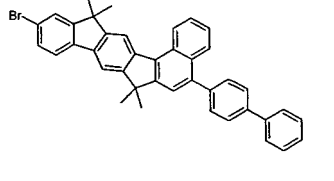
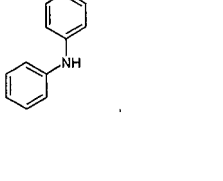
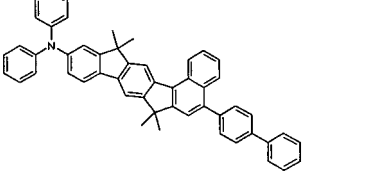
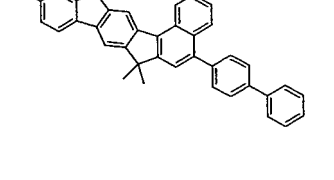
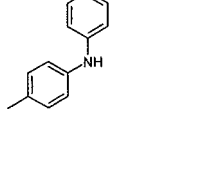
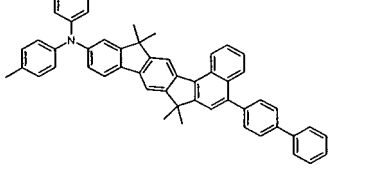
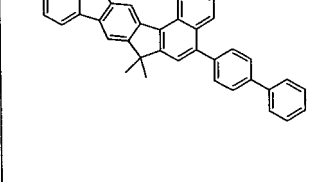
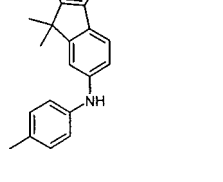
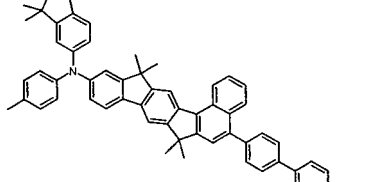
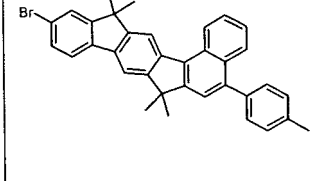
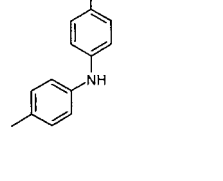
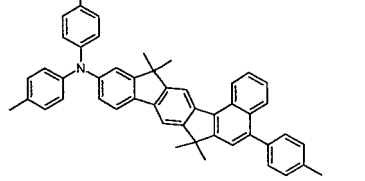
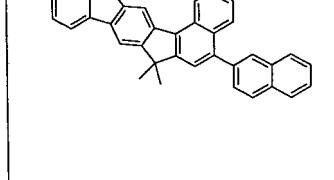
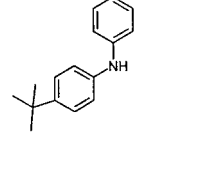
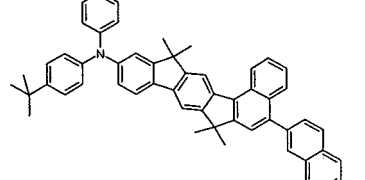
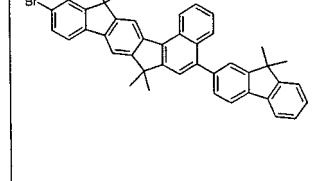
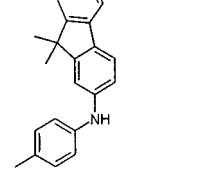
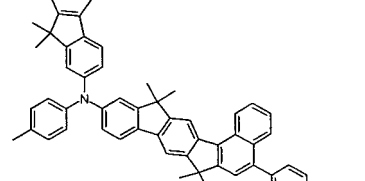
30

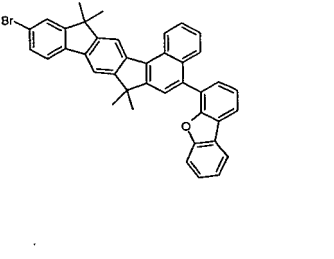
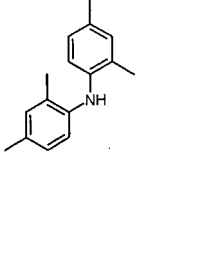
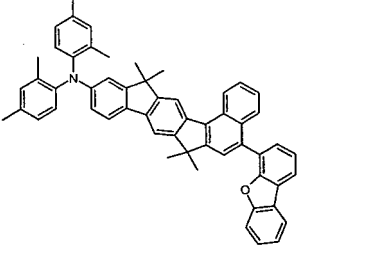
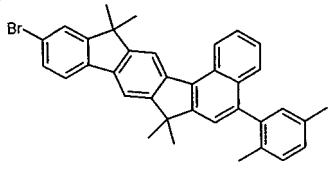
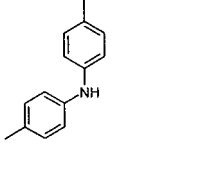
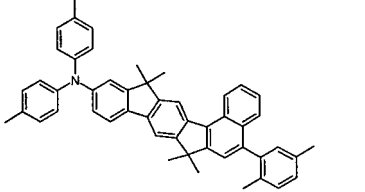
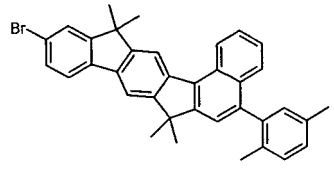
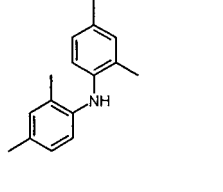
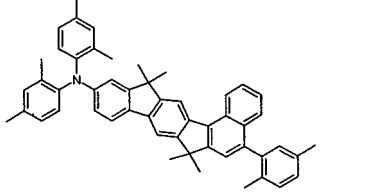
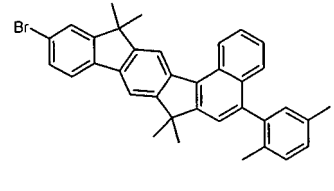
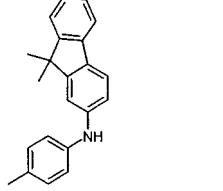
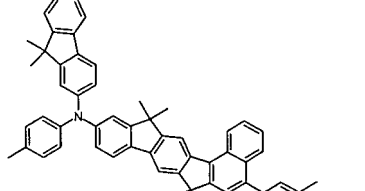
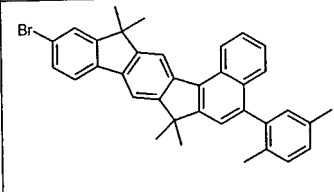
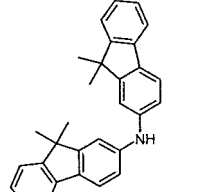
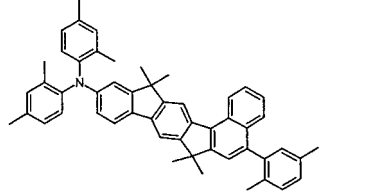
Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
8				69%
9				78%
10				72%

35

11				83%
5 12				76%
10 13				67%
15 14				75%
20 15				81%
25 16				58%
30 17				73%

18				61%
5 19				68%
10 20				72%
15 21				81%
20 22				79%
25 23				77%
30 24				64%

25				77%	
5	26				84%
10	27				72%
15	28				68%
20	29				81%
25	30				79%
30	31				73%
35					

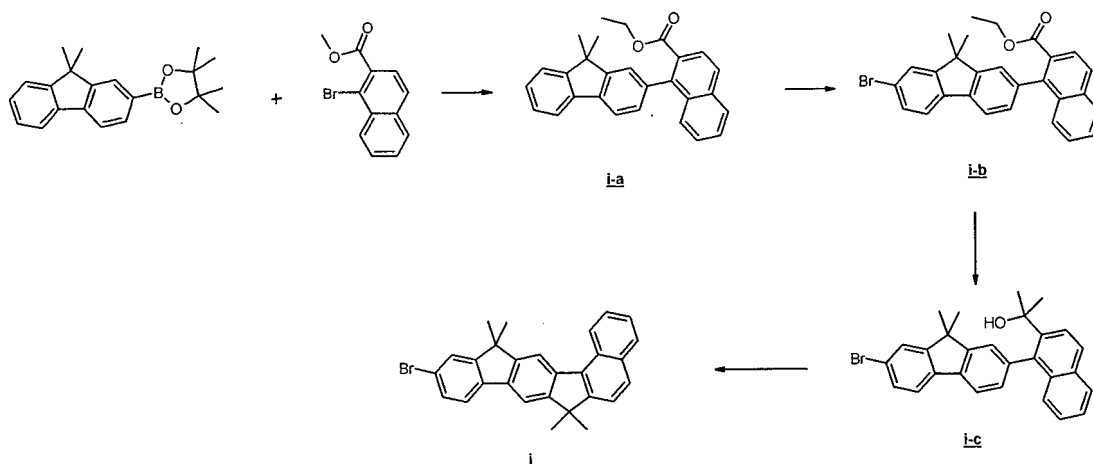
5 32				77%
10 33				82%
15 34				77%
20 35				65%
25 36				79%

A-3) Variante III

30 III-1) Synthese der Bausteine (i)
Allgemeines Reaktionsschema:

35

- 84 -



5

10

Ethyl 1-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-2-naphthoat (i-a)

1-Brom-naphthalen-2-carboxylsäuremethylester (150 g, 563 mmol), 9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-yl-boronester (148.9 g, 619 mmol) und Kaliumphosphatmonohydrat (286 g, 1.182 mol) werden in einer Mischung von 1.2 L Toluol und 1 L Wasser gelöst und mit Palladiumacetat (1.28 g, 5.6 mmol) und Tri-orthotolyl-Phosphin (3.5 g, 11.3 mmol) versetzt. Der Ansatz wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit dest. Wasser erweitert. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase mehrmals mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und über Aluminiumoxid filtriert. Die organische Phase wird bis zu einem orangen Öl eingengt. Es werden 213 g Produkt erhalten (99% d. Th.).

15

20

25

Ethyl 1-(7-brom-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-2-naphthoat (i-b)

(i-a) (122 g, 295 mmol) wird in 1 L Chloroform gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren wird eine Dibrom-Lösung (14.4 mL, 280 mmol) in 0.5 L Chloroform zugetropft, so dass die Reaktionstemperatur nicht über 5 °C steigt. Die Reaktion wird über Nacht im Eisbad auf Raumtemperatur erwärmt. 500 mL einer 10%igen Natriumthiosulfat-Lösung werden hinzu gegeben und die Phasen getrennt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und über Aluminiumoxid filtriert. Die organische Phase wird bis zu einem farblosen Öl eingengt. Es werden 128 g Produkt erhalten (95 % d. Th.).

30

35

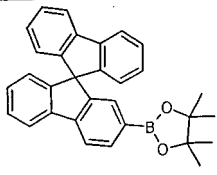
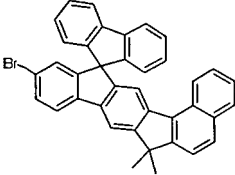
**2-(1-(7-Brom-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)naphthalin-2-yl)propan-2-ol
(i-c)**

(i-b) (80 g, 175 mmol) und Cerium(III) Chlorid (48 g, 247 mmol) werden in 800 mL THF gelöst und bei 0°C mit Methylmagnesiumchlorid (3 M Lösung in THF) (146 mL, 437 mmol) versetzt. Man lässt die Reaktionslösung über Nacht im Eisbad auf Raumtemperatur erwärmen. Der Ansatz wird vorsichtig mit gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert und mit 4%iger Salzsäure neutralisiert. Die Mischung wird mit dest. Wasser erweitert und gründlich mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit dest. Wasser und einmal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man einen hellbeigen Feststoff. Dieser wird in einem Heptan/ Toluol-Gemisch umkristallisiert. Man isoliert 69 g (86% d. Th.) als farblosen Feststoff.

11-Brom-7,7,13,13-tetramethyl-7,13-dihydrobenzo[g]indeno[1,2-b]fluoren (i)

(i-c) (61 g, 133 mmol) wird mit 300 mL DCM gelöst und bei 0°C mit Methansulfonsäure (60 mL, 933 mmol) und Polyphosphorsäure (91 g, 933 mmol) versetzt. Man lässt die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Die Mischung wird mit Ethanol erweitert und eingeengt. Der Rückstand wird in Toluol gelöst, mit NaOH-Lösung und dest. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Feststoff in Ethanol umkristallisiert. Man isoliert 55 g eines gelben Feststoffes. (93% d. Th.).

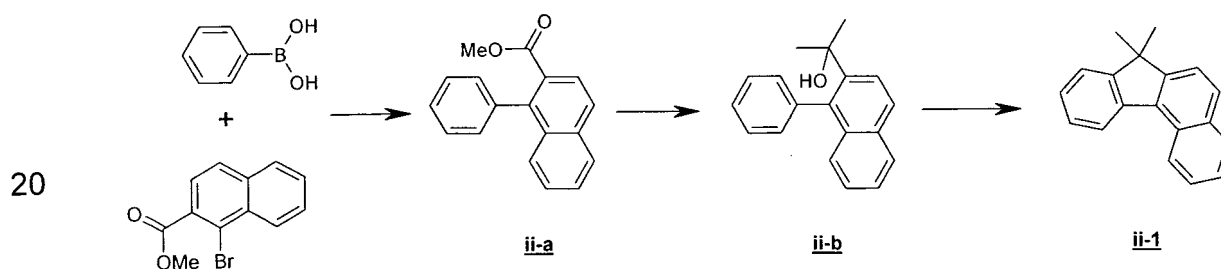
Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

Edukt 1	Produkt	Ausbeute (4 Stufe)
		68%

			59%
5			64%
10			74%

III-2) Synthese der Bausteine (ii-1)

15 Allgemeines Reaktionsschema:



1-Phenyl-naphthalen-2-carboxylsäuremethylester (ii-a)

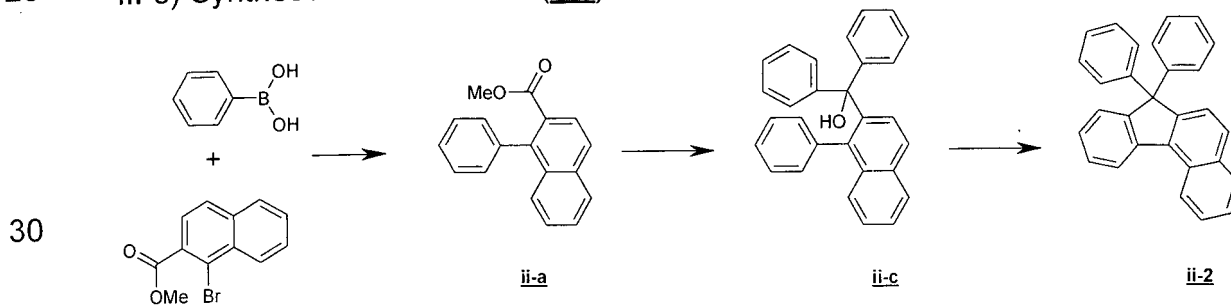
25 1-Brom-naphthalen-2-carboxylsäuremethylester (70.0 g, 264 mmol), Phenylboronsäure (38.6 g, 317 mmol) und Kaliumphosphatmonohydrat (182 g, 792 mmol) werden in einer Mischung von 0.2 L Toluol, 0.2 L Dioxan und 0.2 L Wasser gelöst und mit Palladiumacetat (1.18 g, 5.3 mmol) und Tri-orthotolyl-Phosphin (3.2 g, 10.6 mmol) versetzt. Der Ansatz wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit dest. Wasser erweitert. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase mehrmals mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und über Aluminiumoxid filtriert. Die organische Phase wird bis zu einem orangen Öl eingengt. Es werden 35 69 g Produkt erhalten (99% d. Th.).

2-(1-Phenyl-naphthalen-2-yl)-propan-2-ol (ii-b)

(ii-a) (69 g, 264 mmol) und Cerium(III) Chlorid (71 g, 291 mmol) werden in 500 mL THF gelöst und bei 0°C mit Methylmagnesiumchlorid (3 M Lösung in THF) (308 mL, 925 mmol) versetzt. Man lässt die Reaktionslösung über Nacht im Eisbad auf Raumtemperatur erwärmen. Der Ansatz wird vorsichtig mit gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert und mit 4%iger Salzsäure neutralisiert. Die Mischung wird mit dest. Wasser erweitert und gründlich mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit dest. Wasser und einmal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man einen hellbeigen Feststoff. Dieser wird in einem Heptan/ Toluol-Gemisch umkristallisiert. Man isoliert 52 g (75% d. Th.) als farblosen Feststoff.

7,7-Dimethyl-7H-benzo[c]fluorene (ii-1)

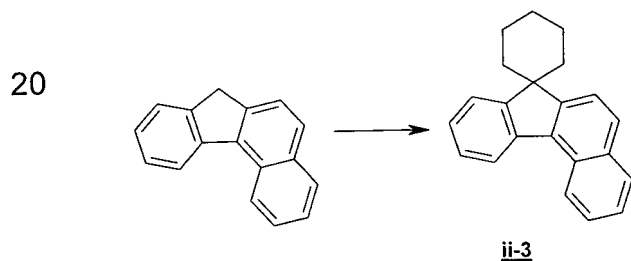
(ii-b) (52 g, 198 mmol) wird mit 500 mL DCM gelöst und bei 0°C mit Methansulfonsäure (64 mL, 991 mmol) und Polyphosphorsäure (77 g, 793 mmol) versetzt. Man lässt die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Die Mischung wird mit Ethanol erweitert und eingeengt. Der Rückstand wird in Toluol gelöst, mit NaOH-Lösung und dest. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Feststoff in Ethanol umkristallisiert. Man isoliert 44 g eines gelben Feststoffes. (91% d. Th.).

III-3) Synthese des Bausteins (ii-2)

Diphenyl-(1-Phenyl-naphthalen-2-yl)-methanol (ii-c)

(ii-a) (35 g, 133 mmol) und Cerium(III) Chlorid (36 g, 146 mmol) werden in 250 mL THF gelöst und bei 0°C mit Phenylmagnesiumchlorid (3 M Lösung in THF) (150 mL, 450 mmol) versetzt. Man lässt die Reaktionslösung über Nacht im Eisbad auf Raumtemperatur erwärmen. Der Ansatz wird vorsichtig mit gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert und mit 4%iger Salzsäure neutralisiert. Die Mischung wird mit dest. Wasser erweitert und gründlich mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit dest. Wasser und einmal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man einen hellbeigen Feststoff. Dieser wird in Heptan/Toluol umkristallisiert. Man isoliert 41 g (80% d. Th.) als farblosen Feststoff.

Der Baustein (ii-2) wird analog zu (ii-1) synthetisiert, mit einer Ausbeute von 88%.

III-4) Synthese des Bausteins (ii-3)

25 7H-Benzo[c]fluoren wurde gemäß folgender Literaturvorschrift synthetisiert: Organic Letters, 2009, Vol. 11, No. 20, 4588-4591.

Synthese von (ii-3)

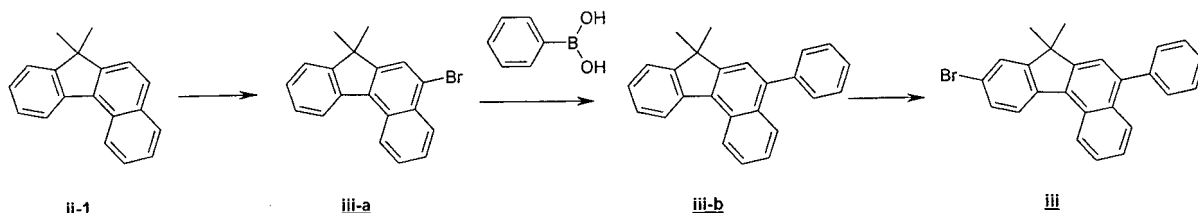
30 7H-Benzo[c]fluoren (38 g, 176 mmol), 1,5-Dibrompentan (40.5 g, 176 mmol) und Tetrabutylammoniumbromid (32.3 g, 100 mmol) werden in 0.5 L Toluol gelöst. 0.5 L 3M NaOH Lösung wird zugegeben, und die Reaktion wird über Nacht auf Rückfluss gekocht. Die Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt, die Phasen getrennt, die wässrige Phase wird mit Toluol drei Mal extrahiert. Die organische Phase wird mit dest. Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene

35

Feststoff wird in Toluol Heptan umkristallisiert. 31 g eines farblosen Feststoffes (62% d. Th.) werden isoliert.

III-5) Synthese des Bausteins (iii)

5



10

5-Bromo-7,7-dimethyl-7H-benzo[c]fluorene (iii-a)

15

(ii-1) (38.2 g, 156 mmol) wird in 0.3 L Chloroform gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren wird eine Dibrom-Lösung (117 g, 660 mmol) in 0.2 L Chloroform zugetropft, so dass die Reaktionstemperatur nicht über 5 °C steigt. Die Reaktion wird über Nacht im Eisbad auf Raumtemperatur erwärmt. 200 mL einer 10%igen Natriumthiosulfat-Lösung werden hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit DCM mehrmals extrahiert. Die organische Phase wird mit dest. Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff wird in Toluol/Heptan umkristallisiert. Man erhält 50 g eines farblosen Feststoffes (99% d. Th.).

20

7,7-Dimethyl-5-Phenyl-7H-benzo[c]fluoren (iii-b)

25

(iii-a) (28.5 g, 88 mmol), Phenylboronsäure (13.2 g, 106 mmol) und Kaliumcarbonat (30.5 g, 220 mmol) werden in einer Mischung von 150 mL Toluol und 150 mL Wasser gelöst und mit Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (1.02 g, 0.9 mmol) versetzt. Der Ansatz wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit dest. Wasser erweitert. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase mehrmals mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und über AlO_x und Kieselgel filtriert. Die organische Phase wird eingeeengt und der resultierende Feststoff mit Ethanol gewaschen. Es werden 25.9 g (92% d. Th.) Produkt erhalten.

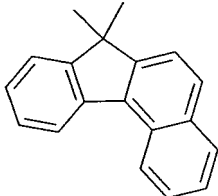
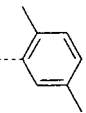
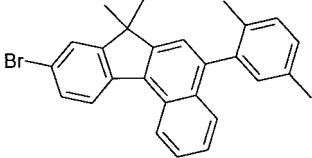
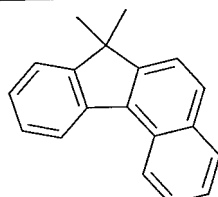
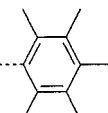
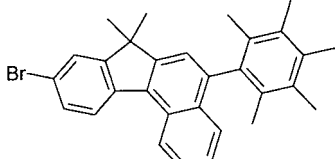
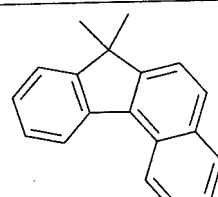
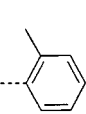
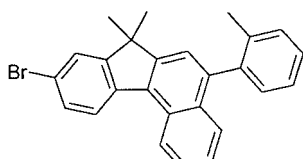
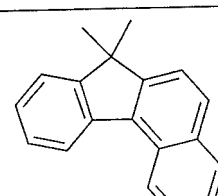
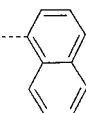
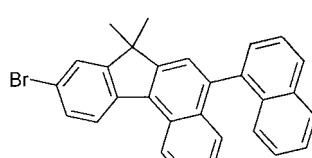
30

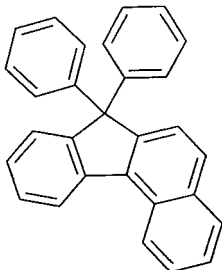
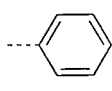
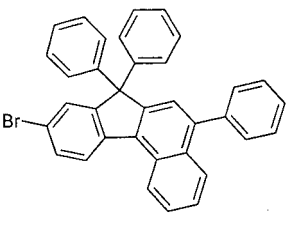
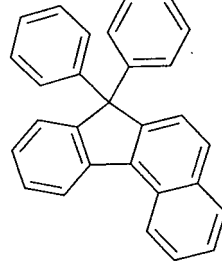
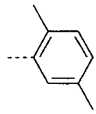
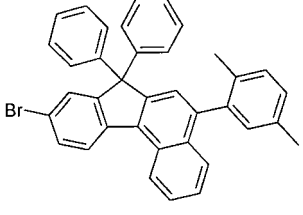
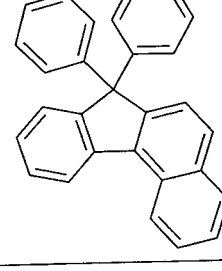
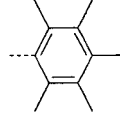
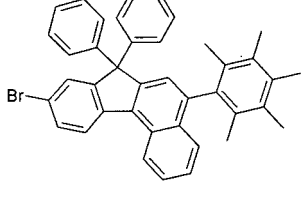
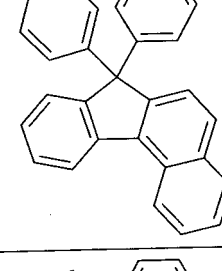
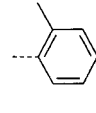
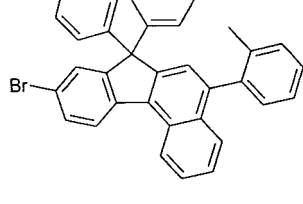
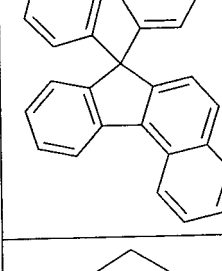
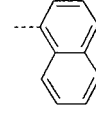
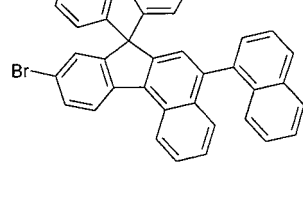
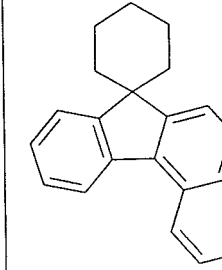
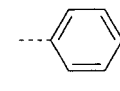
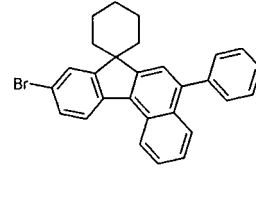
35

9-Bromo-7,7-dimethyl-5-Phenyl-7H-benzo[c]fluoren (iii)

(iii-b) (25.8 g, 81 mmol) wird in 0.15 L Chloroform gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird eine Dibrom-Lösung (13.6 g, 85 mmol) in 0.1 L Chloroform zugetropft, so dass die Reaktionstemperatur nicht über 5 °C steigt. Die Reaktion wird über Nacht im Eisbad auf Raumtemperatur erwärmt. 100 mL einer 10%igen Natriumthiosulfat-Lösung werden hinzu gegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit DCM mehrmals extrahiert. Die organische Phase wird mit dest. Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff wird in Toluol/Heptan umkristallisiert. Es werden 22 g eines farblosen Feststoffs (62% d. Th.) erhalten.

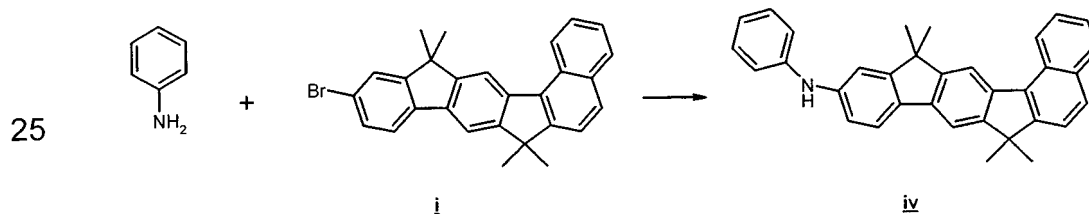
Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

15	Edukt <u>ij</u> oder Analog	Boronsäure Ar-B(OH) ₂	Produkt (iii Analog)	Ausbeute (3 Stufe)
20				66%
25				65%
30				70%
35				61%

5				53%
10				61%
15				37%
20				64%
25				31%
30				50%
35				

5				54%
10				34%
15				58%

20 III-6) Synthese der Bausteine (iv)
Allgemeines Reaktionsschema:



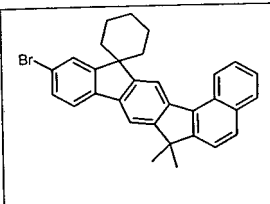
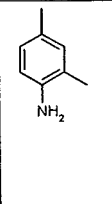
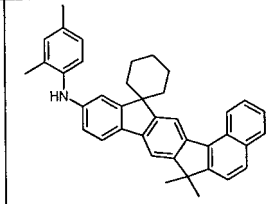
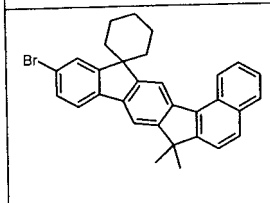
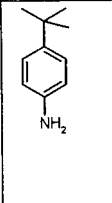
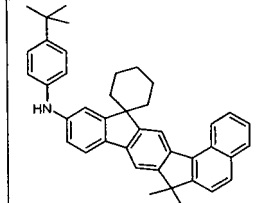
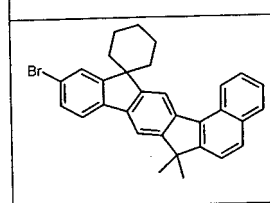
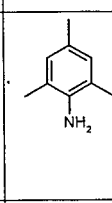
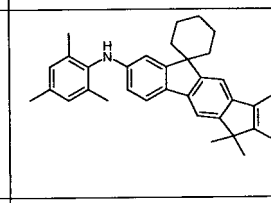
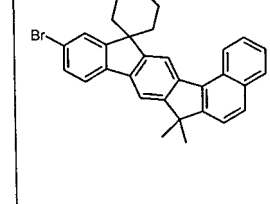
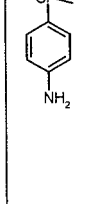
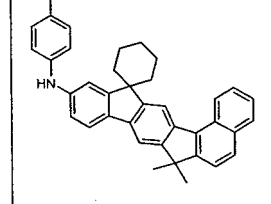
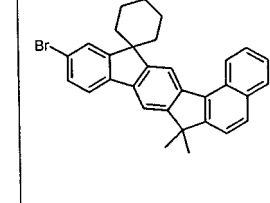
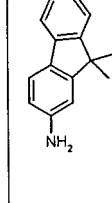
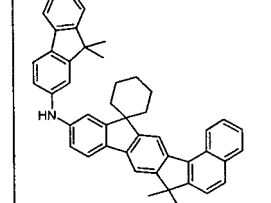
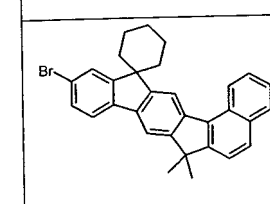
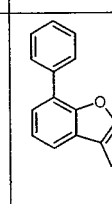
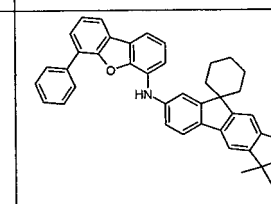
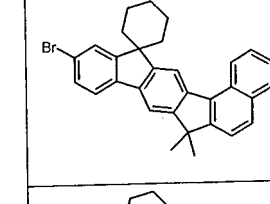
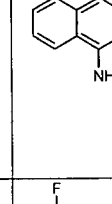
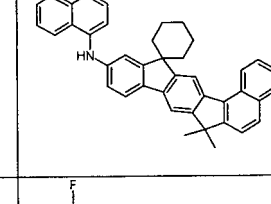
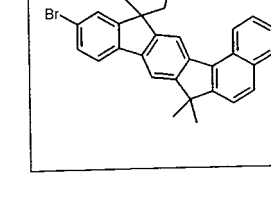
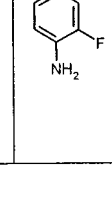
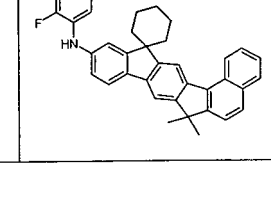
30 ***N*-Phenyl-7,7,13,13-tetramethyl-7,13-dihydrobenzo[*g*]indeno[1,2-*b*]fluoren-11-amin (iv)**

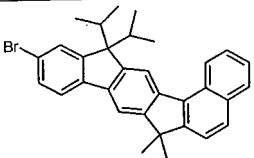
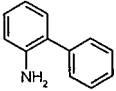
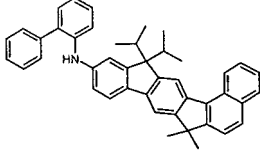
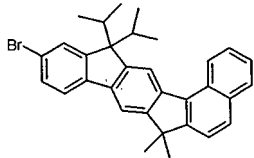
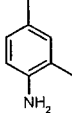
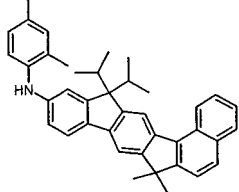
35 *i* (37 g, 84.2 mmol) und Anilin (8.6 g, 92.6 mmol) werden in 500 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird entgast und mit Argon gesättigt. Danach wird sie mit 4.1 g (5.1 mmol) Pd(dppf)Cl₂ versetzt. Anschließend werden 24.3 g Natrium-*tert.*-butylat (253 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 12h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss mit Wasser versetzt, die organische Phase dreimal mit

Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Toluol wird der verbleibende Rückstand aus Heptan/Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 31 g (77 % d. Th).

	Edukt <u>i</u> oder Analog	Amin	Produkt <u>iv</u> Analog	Ausbeute
5				58%
10				72%
15				62%
20				51%
25				63%
30				39%
35				57%

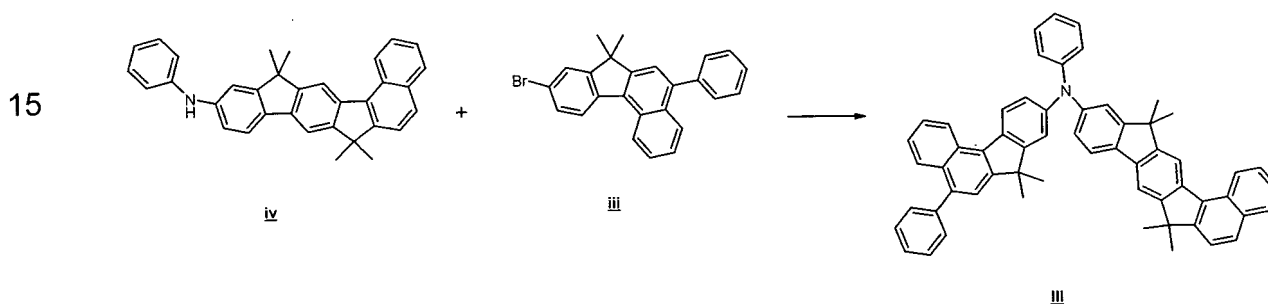
				59%
5				64%
10				32%
15				61%
20				64%
25				68%
30				39%
35				65%

				58%
5				52%
10				66%
15				46%
20				72%
25				64%
30				33%
35				54%

			47%
			41%

10 III-7) Synthese der Zielverbindungen (III)

Allgemeines Reaktionsschema:



20 **7,7,13,13-Tetramethyl-N-(7,7-dimethyl-5-phenyl-7H-benzo[c]fluoren-9-yl)-N-phenyl-7,13-dihydrobenzo[g]indeno[1,2-b]fluoren-11-amin (III)**
(Synthesebeispiel 37)

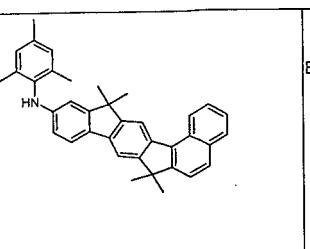
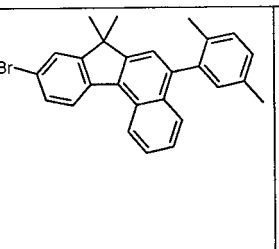
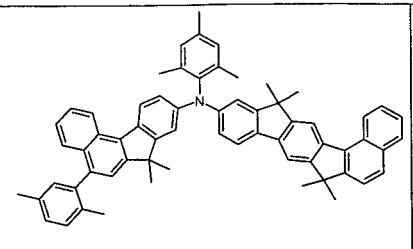
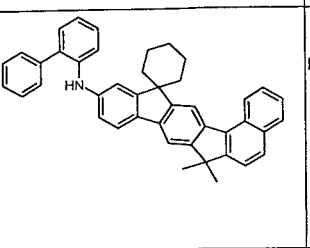
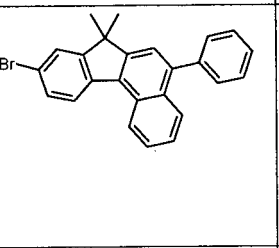
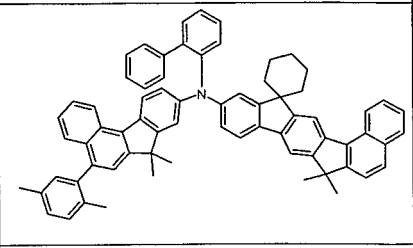
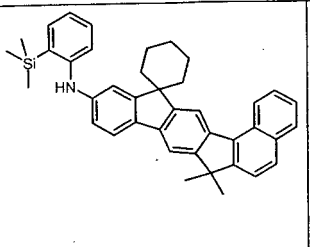
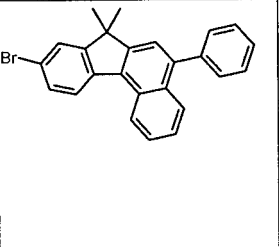
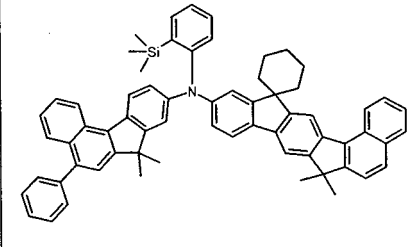
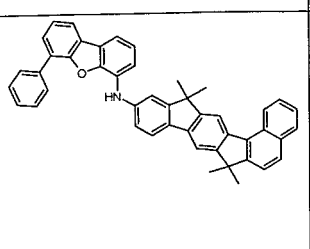
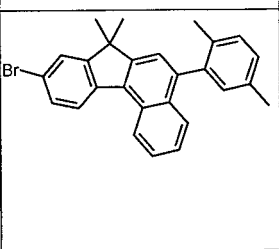
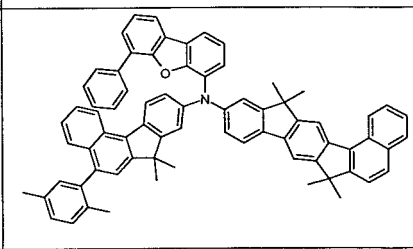
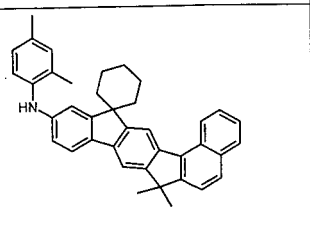
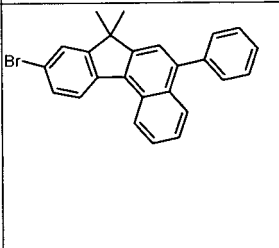
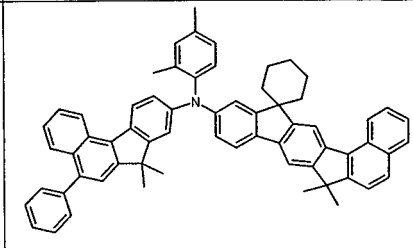
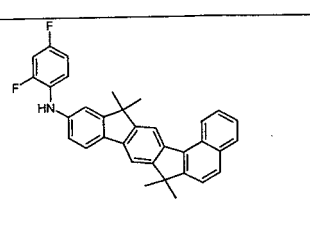
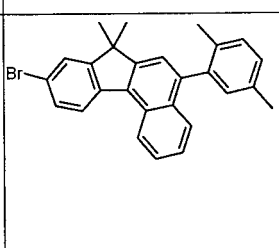
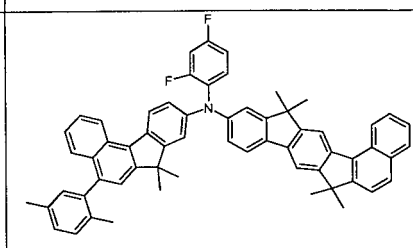
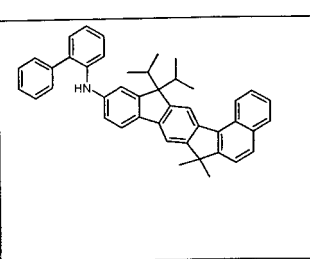
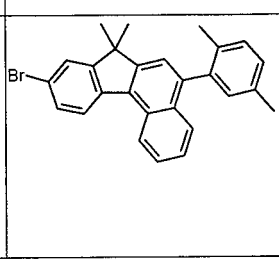
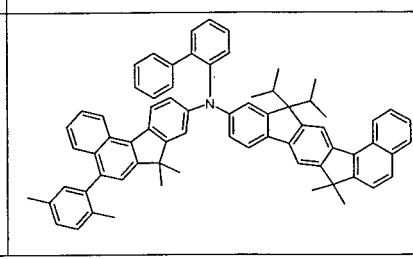
25 **iv** (20 g, 44.3 mmol) und **iii** (18.6 g, 46.5 mmol) werden in 500 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird entgast und mit Argon gesättigt. Danach wird sie mit 2.5 mL (2.5 mmol) einer 1M Tri-*tert.*-Butylphosphin Lösung und 0.355 g (1.23 mmol) Palladium(II)-acetat versetzt. Anschließend werden 11.9 g Natrium-*tert.*-butylat (124 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 12h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird

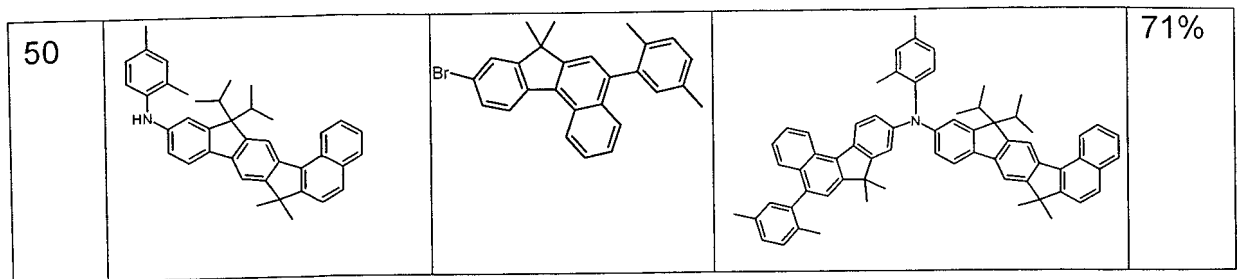
30 im Anschluss mit Wasser versetzt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Toluol wird der verbleibende Rückstand aus Heptan/Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9%. Die Ausbeute beträgt 21 g

35 (62 % d. Th).

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

Bsp.	Edukt <u>iv</u> oder Analog	Edukt <u>iii</u> oder Analog	Produkt <u>III</u> Analog	Ausbeute
5 38				74%
10 39				81%
15 40				69%
20 41				75%
25 42				52%
30				

5	43				58%
10	44				33%
15	45				79%
20	46				54%
25	47				81%
30	48				44%
35	49				63%



5

B) Devicebeispiele: Herstellung der OLEDs

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

In den folgenden Beispielen (siehe Tabellen 1 bis 3) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Als Substrate werden Glasplättchen
 15 verwendet, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Buffer (20nm) / Lochinjektionsschicht (HIL, 5nm) / Loch-transporterschicht (HTL, 30nm) / Emissionsschicht (EML, 20nm) / Elektronentransportschicht (ETL, 30nm) / Elektroneninjektionsschicht (LiQ
 20 1nm) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Als Buffer wird eine 20nm dicke Schicht Clevios P VP Al 4083 (bezogen von Heraeus Clevios GmbH, Leverkusen) durch Spincoating aufgebracht. Alle restlichen Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Der Aufbau von
 25 EML und ETL der OLEDs ist in Tabelle 1 gezeigt. Die verwendeten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

Die Emissionsschicht (EML) besteht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Host=H) und einem emittierendem Dotierstoff (Dotand=D), der
 30 dem Matrixmaterial durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie H1:D1 (95%:5%) bedeutet hierbei, dass das Material H1 in einem Volumenanteil von 95% und D1 in einem Anteil von 5% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien
 35 bestehen.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren aufgenommen, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) berechnet und abschließend die Lebensdauer der Bauteile bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² aufgenommen und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe EQE @ 1000 cd/m² bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m². Die Lebensdauer LD50 @ 60mA/cm² ist die Zeit, die vergeht, bis die Starthelligkeit (cd/m²) bei einer Stromdichte von 60mA/cm² auf die Hälfte gesunken ist. Die erhaltenen Daten für die verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Dotanden in fluoreszierenden OLEDs

Insbesondere eignen sich erfindungsgemäße Verbindungen als blaue fluoreszierende Dotanden. Als Vergleichs-Dotanden werden die im Stand der Technik bekannten Dotanden V-D1 und V-D2 (WO 2006/108497 und WO 2008/006449) verwendet. Als erfindungsgemäße Beispiele werden die Dotanden D3, D4, D5, D6 und D7 vermessen.

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs		
Bsp.	EML	ETL
	Dicke / nm	Dicke / nm
V1	H1(95%):V-D1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%)30 nm
V2	H3(95%):V-D1(5%)20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%)30 nm
V3	H1(95%):V-D2(5%)20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%)30 nm
V4	H3(95%):V-D2(5%)20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%)30 nm
E5	H1(95%):D3(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%)30 nm
E6	H2(95%)D3(5%)20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%)30 nm

5

E7	H1(95%):D4(5%)20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%)30 nm
E8	H3(95%):D4(5%)20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%)30 nm
E9	H1(95%):D5(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%)30 nm
E10	H2(95%)D5(5%)20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%)30 nm
E11	H1(95%):D6(5%)20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%)30 nm
E12	H3(95%):VD6(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E13	H1(95%):D7(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm

10

Tabelle 2: Daten der OLEDs				
Bsp.	EQE	LD50	CIE	
	@ 1000 cd/m2	@ 60mA/cm²	x	y
	%	[h]		
V1	2.4	110	0.16	0.09
V2	2.3	120	0.16	0.10
V3	2.6	260	0.15	0.17
V4	2.5	280	0.15	0.18
E5	6.2	560	0.14	0.10
E6	6.4	620	0.14	0.11
E7	6.9	580	0.14	0.12
E8	7.1	600	0.14	0.13
E9	6.5	560	0.13	0.10
E10	6.8	610	0.13	0.11
E11	5.2	450	0.13	0.08
E12	5.6	510	0.14	0.09
E13	6.7	420	0.14	0.08

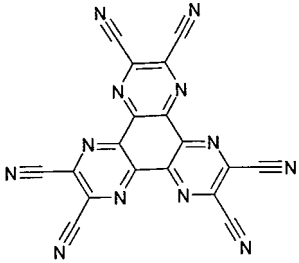
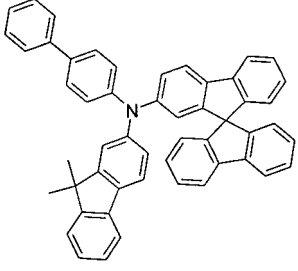
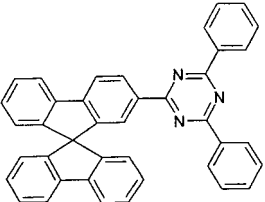
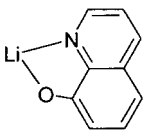
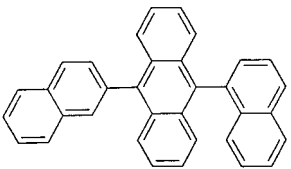
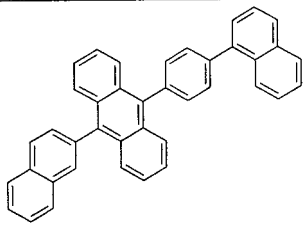
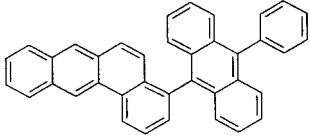
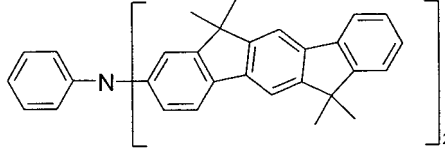
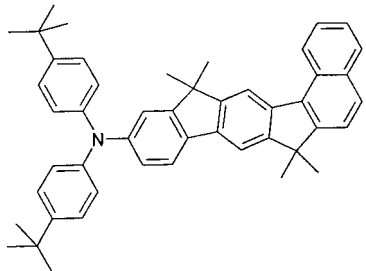
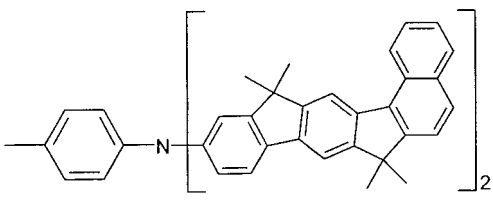
15

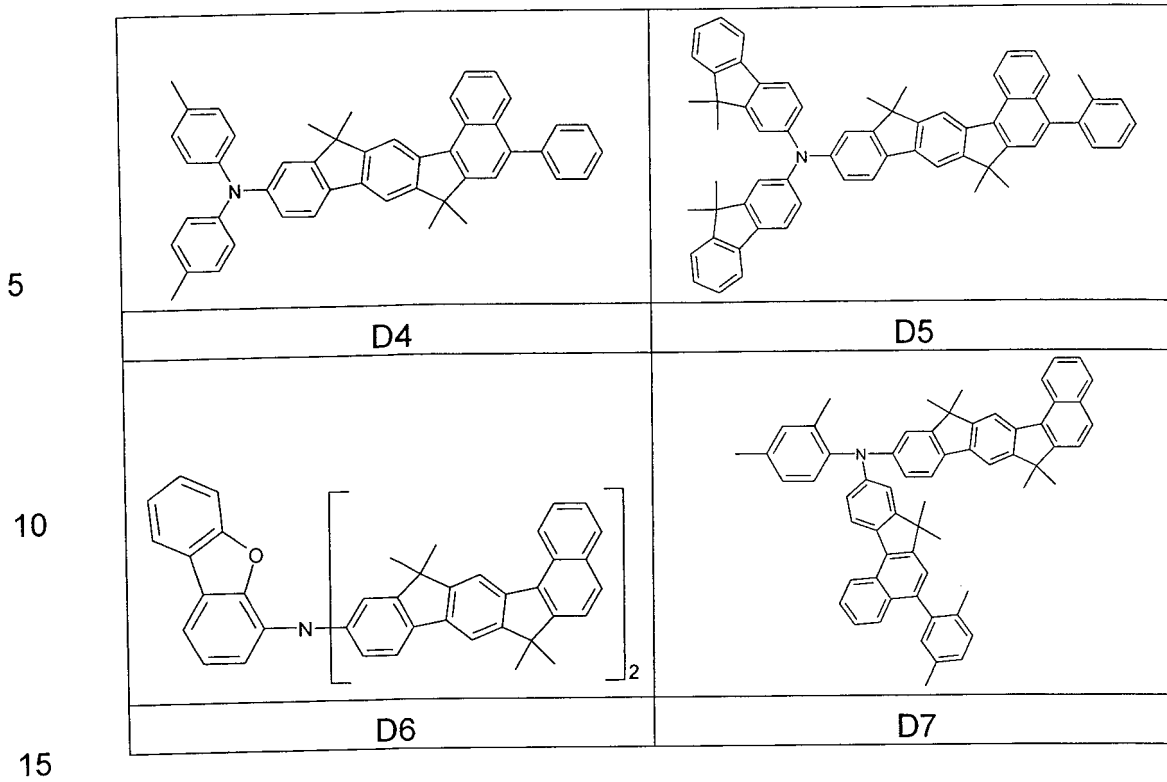
20

25

30

35

Tabelle 3: Strukturen der verwendeten Materialien		
5		
	HIL1	HTL
10		
	ETM1	LiQ
15		
	H1	H2
20		
	H3	V-D1
30		
	V-D2	D3



Die Ergebnisse zeigen, dass mit den erfindungsgemäßen Verbindungen effiziente OLEDs (externe Quanteneffizienz) mit hoher Lebensdauer (LD50) erhalten werden können, bei tiefblauer Emission.

Im Vergleich dazu zeigen die im Stand der Technik bekannten Dotanden V-D1 und V-D2 deutliche schlechtere Werte für die Effizienz und die Lebensdauer.

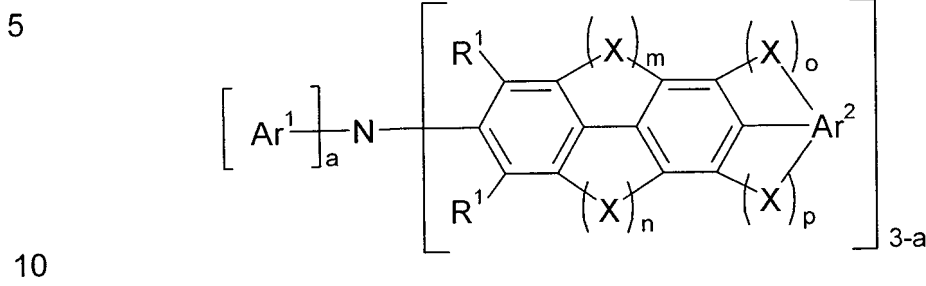
25

30

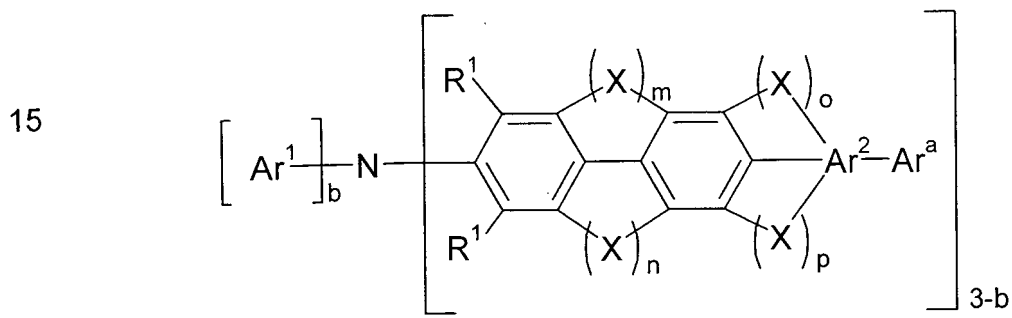
35

Patentansprüche

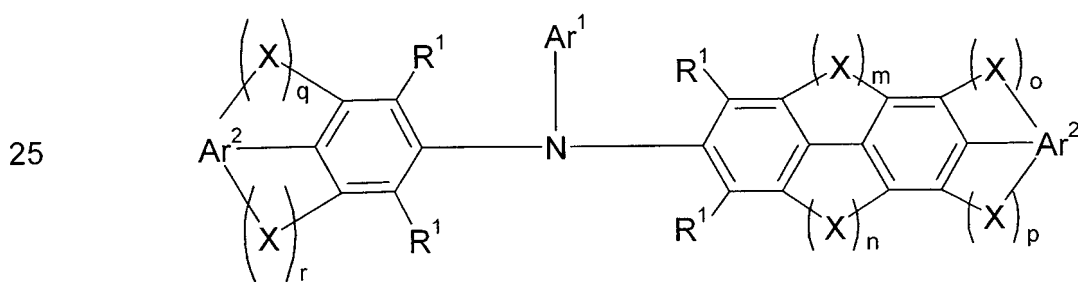
1. Verbindung der Formel (I), (II) oder (III)



Formel (I)



Formel (II)



Formel (III),

wobei gilt:

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem

mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

- 5 Ar^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 10 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;
- 10 Ar^a ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;
- 15 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^2$, CN, $Si(R^2)_3$, $N(R^2)_2$, NO_2 , $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^2$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^2-$, NR^2 , $P(=O)(R^2)$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^1 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;
- 20
- 25
- 30
- 35

- 106 -

- 5 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^3$, CN, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$, NO_2 , $P(=O)(R^3)_2$, $S(=O)R^3$, $S(=O)_2R^3$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch $-R^3C=CR^3-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^3$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^3-$, NR^3 , $P(=O)(R^3)$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 15 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^2 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;
- 20 R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R^3 miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;
- 25 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden BR^1 , $C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, $Si(R^1)_2-Si(R^1)_2$, $C=O$, $C=NR^1$, $C=C(R^1)_2$, $C(=O)N(R^1)$, O, S, $S=O$, SO_2 , NR^1 , PR^1 oder $P(=O)R^1$;
- 30 a ist gleich 0 oder 1;
- 35

- 107 -

b ist gleich 0, 1 oder 2;

m, n, o, p, q und r sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1; wobei im Fall, dass sie 0 sind, an den betreffenden Positionen, an die die entsprechende Gruppe X bindet, stattdessen eine Gruppe R^1 gebunden ist;

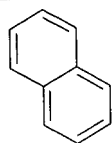
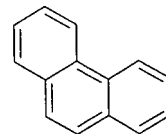
wobei die Summe von m und n gleich 1 oder 2 ist, und die Summe von o und p gleich 1 oder 2 ist, und die Summe von q und r gleich 1 oder 2 ist.

10

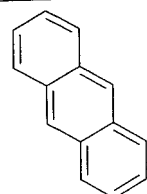
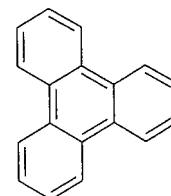
2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Pyrenyl, Triphenylenyl, Chrysenyl, Biphenyl, Terphenyl, Fluorenyl, Spirobifluorenyl, Carbazolyl, Dibenzofuranyl, Dibenzothiophenyl oder Silafluorenyl, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^2 gewählt ist aus den folgenden Gruppen der Formeln (Ar^2 -a) bis (Ar^2 -h):

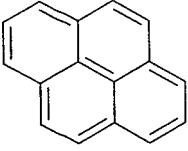
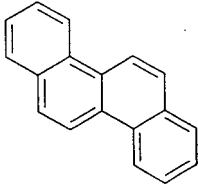
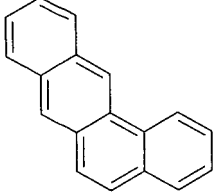
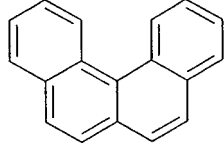
25

Formel (Ar^2 -a)Formel (Ar^2 -b)

30

Formel (Ar^2 -c)Formel (Ar^2 -d)

35

		
5	Formel (Ar ² -e)	Formel (Ar ² -f)
		
10	Formel (Ar ² -g)	Formel (Ar ² -h)

wobei die Anbindungspositionen an den Rest der Formel an beliebigen Positionen vorliegen können und wobei die Gruppen mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein können.

15

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^a eine Arylgruppe mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen ist, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann.

20

5. Verbindung der Formel (III) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Ar² mit einer oder mehreren Gruppen R¹ substituiert ist, die gewählt sind aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann.

25

30

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R¹)₂ oder Si(R¹)₂ ist.

35

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus H, D, F, CN, $Si(R^2)_3$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, wobei die Alkylgruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können und wobei in den Alkylgruppen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^2C=CR^2-$, $Si(R^2)_2$, C=O oder -O- ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 16 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann.
8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass a gleich 1 ist.
9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass b gleich 2 ist.
10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe aus m und n gleich 1 ist.
11. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe aus o und p gleich 1 ist.
12. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe aus q und r gleich 1 ist.
13. Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an

- 110 -

beliebigen, in Formel (I), (II) oder (III) mit R¹ oder R² substituierten Positionen lokalisiert sein können.

- 5 14. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 13 sowie mindestens ein Lösungsmittel.
- 10 15. Elektronische Vorrichtung, gewählt aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), dadurch gekennzeichnet, dass sie
- 15 mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder
- 20 Dendrimer nach Anspruch 13 enthält.
- 25 16. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 15, gewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder das Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 13 als emittierendes Material in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird.
- 30
- 35 17. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere metallorganische Kupplungsverfahren eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/002343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C211/61 C07F7/08 C07D307/91 C09K11/06 H05B33/14
 C09K19/30
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07C C07F C07D C09K H05B

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/006449 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; BUESING ARNE [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; HEIL) 17 January 2008 (2008-01-17) cited in the application examples 90,172,192,252,265,266,331,333 -----	1-17
X	WO 2010/012328 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; BUESING ARNE [DE]; HEIL HOLGER [DE]; STOESSEL) 4 February 2010 (2010-02-04) cited in the application examples 131,133,148,152 -----	1-17
X	US 2012/012832 A1 (YABUNOUCHI NOBUHIRO [JP] ET AL) 19 January 2012 (2012-01-19) page 40 ----- -/--	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 5 December 2013	Date of mailing of the international search report 18/12/2013
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Megido, Benigno
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/002343

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/136484 A1 (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [KR]; KIM YOUNG GIL [KR]; KIM CHI SIK [KR]) 3 November 2011 (2011-11-03) compound 39 -----	1-17
X	US 2009/066225 A1 (KIMURA MAKOTO [JP] ET AL) 12 March 2009 (2009-03-12) compounds 12-25,27,29,33-36 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/002343

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2008006449	A1	17-01-2008	AT 555181 T	15-05-2012
			CN 101490207 A	22-07-2009
			DE 102006031990 A1	17-01-2008
			EP 2038370 A1	25-03-2009
			JP 2009542735 A	03-12-2009
			KR 20080109000 A	16-12-2008
			TW 200808683 A	16-02-2008
			US 2009261717 A1	22-10-2009
			WO 2008006449 A1	17-01-2008

WO 2010012328	A1	04-02-2010	CN 102076640 A	25-05-2011
			CN 102076641 A	25-05-2011
			DE 102008035413 A1	04-02-2010
			EP 2303814 A1	06-04-2011
			EP 2303815 A1	06-04-2011
			JP 2011529455 A	08-12-2011
			JP 2011529614 A	08-12-2011
			KR 20100012781 A	08-02-2010
			KR 20100012808 A	08-02-2010
			KR 20110050588 A	16-05-2011
			TW 201012777 A	01-04-2010
			TW 201012897 A	01-04-2010
			US 2011108821 A1	12-05-2011
			US 2011114889 A1	19-05-2011
			WO 2010012328 A1	04-02-2010
			WO 2010012330 A1	04-02-2010

US 2012012832	A1	19-01-2012	CN 102356060 A	15-02-2012
			EP 2415752 A1	08-02-2012
			KR 20110117716 A	27-10-2011
			US 2012012832 A1	19-01-2012
			WO 2010106806 A1	23-09-2010

WO 2011136484	A1	03-11-2011	CN 102958906 A	06-03-2013
			JP 2013530513 A	25-07-2013
			KR 20110121147 A	07-11-2011
			TW 201213308 A	01-04-2012
			WO 2011136484 A1	03-11-2011

US 2009066225	A1	12-03-2009	CN 101142170 A	12-03-2008
			EP 1860097 A1	28-11-2007
			JP 4358884 B2	04-11-2009
			KR 20070110371 A	16-11-2007
			KR 20090040398 A	23-04-2009
			TW I362374 B	21-04-2012
			US 2009066225 A1	12-03-2009
			WO 2006100896 A1	28-09-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/002343

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C211/61 C07F7/08 C07D307/91 C09K11/06 H05B33/14
 C09K19/30
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C C07F C07D C09K H05B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/006449 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; BUESING ARNE [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; HEIL) 17. Januar 2008 (2008-01-17) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 90,172,192,252,265,266,331,333 -----	1-17
X	WO 2010/012328 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; BUESING ARNE [DE]; HEIL HOLGER [DE]; STOESSEL) 4. Februar 2010 (2010-02-04) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 131,133,148,152 -----	1-17
X	US 2012/012832 A1 (YABUNOUCHI NOBUHIRO [JP] ET AL) 19. Januar 2012 (2012-01-19) Seite 40 ----- -/--	1-17

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
5. Dezember 2013	18/12/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Megido, Benigno
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/136484 A1 (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [KR]; KIM YOUNG GIL [KR]; KIM CHI SIK [KR]) 3. November 2011 (2011-11-03) Verbindung 39 -----	1-17
X	US 2009/066225 A1 (KIMURA MAKOTO [JP] ET AL) 12. März 2009 (2009-03-12) Verbindungen 12-25,27,29,33-36 -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/002343

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008006449 A1	17-01-2008	AT 555181 T	15-05-2012
		CN 101490207 A	22-07-2009
		DE 102006031990 A1	17-01-2008
		EP 2038370 A1	25-03-2009
		JP 2009542735 A	03-12-2009
		KR 20080109000 A	16-12-2008
		TW 200808683 A	16-02-2008
		US 2009261717 A1	22-10-2009
		WO 2008006449 A1	17-01-2008
WO 2010012328 A1	04-02-2010	CN 102076640 A	25-05-2011
		CN 102076641 A	25-05-2011
		DE 102008035413 A1	04-02-2010
		EP 2303814 A1	06-04-2011
		EP 2303815 A1	06-04-2011
		JP 2011529455 A	08-12-2011
		JP 2011529614 A	08-12-2011
		KR 20100012781 A	08-02-2010
		KR 20100012808 A	08-02-2010
		KR 20110050588 A	16-05-2011
		TW 201012777 A	01-04-2010
		TW 201012897 A	01-04-2010
		US 2011108821 A1	12-05-2011
		US 2011114889 A1	19-05-2011
		WO 2010012328 A1	04-02-2010
WO 2010012330 A1	04-02-2010		
US 2012012832 A1	19-01-2012	CN 102356060 A	15-02-2012
		EP 2415752 A1	08-02-2012
		KR 20110117716 A	27-10-2011
		US 2012012832 A1	19-01-2012
		WO 2010106806 A1	23-09-2010
WO 2011136484 A1	03-11-2011	CN 102958906 A	06-03-2013
		JP 2013530513 A	25-07-2013
		KR 20110121147 A	07-11-2011
		TW 201213308 A	01-04-2012
		WO 2011136484 A1	03-11-2011
US 2009066225 A1	12-03-2009	CN 101142170 A	12-03-2008
		EP 1860097 A1	28-11-2007
		JP 4358884 B2	04-11-2009
		KR 20070110371 A	16-11-2007
		KR 20090040398 A	23-04-2009
		TW I362374 B	21-04-2012
		US 2009066225 A1	12-03-2009
		WO 2006100896 A1	28-09-2006