

(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
8. September 2017 (08.09.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/148565 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07D 209/00 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2017/000155
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
6. Februar 2017 (06.02.2017)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
16158460.2 3. März 2016 (03.03.2016) EP
16159829.7 11. März 2016 (11.03.2016) EP
- (71) **Anmelder:** MERCK PATENT GMBH [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) **Erfinder:** PARHAM, Amir, Hossain; Roemischer Ring
26, 60486 Frankfurt am Main (DE). EBERLE, Thomas;
Willy-Brandt-Strasse 6, 76829 Landau (DE). JATSCH,
Anja; Hattsteiner Strasse 12, 60489 Frankfurt am Main
(DE). GROSSMANN, Tobias; Reuterallee 71, 64297
Darmstadt (DE). KROEBER, Jonas, Valentin; Fahrgasse
4, 60311 Frankfurt am Main (DE). MONTENEGRO,
Elvira; Horazweg 5, 69469 Weinheim (DE). JOOSTEN,
Dominik; Am Weingarten 7, 60487 Frankfurt am Main
(DE). WERN, Caroline; Kahlertstrasse 28, 64293
Darmstadt (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, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) **Title:** MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES

(54) **Bezeichnung:** MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) **Abstract:** The present invention describes amines having dibenzofurane or dibenzothiophene groups in combination with carbazole in particular for use as triplet matrix materials in organic electroluminescence devices. The invention also relates to a method for producing the compounds according to the invention and to electronic devices containing these compounds.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung beschreibt Amine mit Dibenzofuran- oder Dibenzothiophengruppen in Kombination mit Carbazol insbesondere zur Verwendung als Triplettmatrixmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen.



WO 2017/148565 A1

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung beschreibt Amine mit Dibenzofuran- oder Dibenzothiophengruppen in Kombination mit Carbazol insbesondere zur Verwendung als Triplettmatrixmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen.

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden häufig metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz zeigen. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Phosphoreszenz zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer.

Die Eigenschaften phosphoreszierender OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettmittern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien wie zum Beispiel Matrixmaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen.

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

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer phosphoreszierenden oder fluoreszierenden OLED eignen, insbesondere als Matrixmaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien

-2-

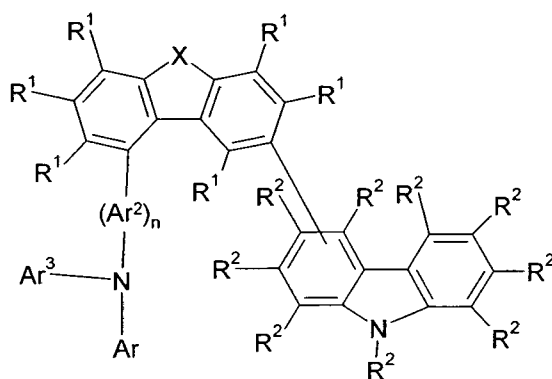
bereitzustellen, welche sich für rot, gelb und grün phosphoreszierende OLEDs und gegebenenfalls auch für blau phosphoreszierende OLEDs eignen und die zu hoher Lebensdauer, guter Effizienz und geringer Betriebsspannung führen. Gerade auch die Eigenschaften der Matrixmaterialien haben einen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer und die Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

Es wurde überraschend gefunden, dass Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Verbindungen gemäß der folgenden Formel (1) oder (2) enthalten, Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen, insbesondere beim Einsatz als Matrixmaterial für phosphoreszierende Dotanden.

JP 2012-049518 offenbart ein mit einem Diphenylamin substituiertes Dibenzofuran, welches außerdem mit einem Carbazol substituiert ist.

WO 2013/120577 offenbart 9,9'-Spirobifluorene, welche mit mindestens einem Amin substituiert sind, welches Dibenzofurane als Gruppen tragen kann.

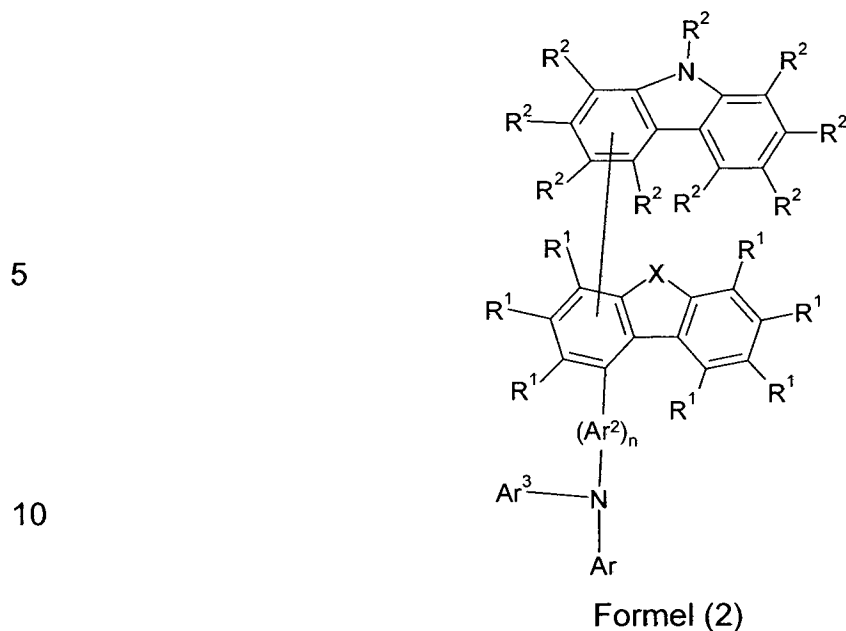
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbindung gemäß der folgenden Formeln (1) oder (2),



Formel (1)

35

-3-



wobei für die verwendeten Symbole gilt:

15

X ist O oder S;

20

Ar ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

25

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann;

30

Ar² ist ein divalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

35

Ar³ ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

-4-

- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, C(=O)R⁴, C(=O)Ar¹, P(=O)(Ar¹)₂, P(Ar¹)₂, B(Ar¹)₂, N(R⁴)₂, N(Ar¹)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R⁴C=CR⁴, C=O, C=S, C=NR⁴, P(=O)(R⁴), SO, SO₂, NR⁴, O, S oder CONR⁴ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R, die an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann;
- R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, C(=O)R⁴, C(=O)Ar¹, P(=O)(Ar¹)₂, P(Ar¹)₂, B(Ar¹)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R⁴C=CR⁴, C=O, C=S, C=NR⁴, P(=O)(R⁴), SO, SO₂, NR⁴, O, S oder CONR⁴ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein

-5-

5 können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring-
system mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit
einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, einer Aryl-
oxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ring-
atomen, die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein
10 kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40
aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten
 R^4 substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substitu-
enten R^1 , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind,
ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aroma-
15 tisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit
einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus
der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}^1$,
15 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^4$, $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar}^1)_2$, $\text{P}(\text{Ar}^1)_2$, $\text{B}(\text{Ar}^1)_2$, $\text{N}(\text{R}^4)_2$, einer geradkettigen
Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder
einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkyl-
gruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis
20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 sub-
stituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte
 CH_2 -Gruppen durch $\text{R}^4\text{C}=\text{CR}^4$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{NR}^4$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^4)$, SO ,
 SO_2 , NR^4 , O, S oder CONR^4 ersetzt sein können und wobei ein
25 oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt
sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring-
system mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit
einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, einer Aryl-
oxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ring-
atomen, die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein
30 kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40
aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten
 R^4 substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substitu-
enten R^2 , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind,
ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aroma-
35 tisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit
einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann;

- 5
10
15
20
25
30
35
- R⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(R⁵)₂, C(=O)R⁵, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R⁵C=CR⁵, C=O, C=S, C=NR⁵, P(=O)(R⁵), SO, SO₂, NR⁵, O, S oder CONR⁵ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R⁴, die an das gleiche Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann;
- R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können und das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr benachbarte Substituenten R⁵ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

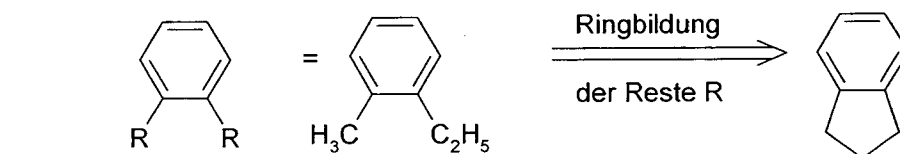
-7-

n steht für 0 oder 1;

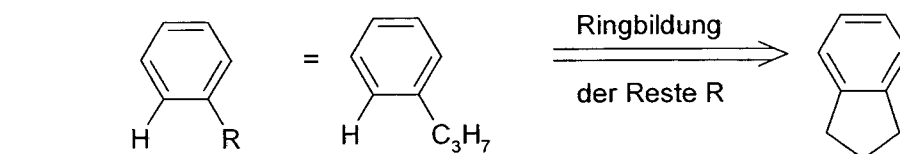
wobei in Formel (1) ein R^2 und in Formel (2) ein R^2 und ein an ein Kohlenstoffatom gebundenes R^1 mit der Einfachbindung substituiert sind, d. h. der ein Rest R^2 in Formel (1) und ein Rest R^2 und ein an ein Kohlenstoffatom gebundener Rest R^1 in Formel (2) sind nicht vorhanden und sind durch die Einfachbindung ersetzt.

Benachbarte Kohlenstoffatome im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Kohlenstoffatome, die direkt miteinander verknüpft sind.

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



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:



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

35

sierte Arylgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung, da im Fluoren die beiden aromatischen Gruppen keine gemeinsame Kante aufweisen.

5 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

15 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind. Weiterhin sollen Systeme, in denen zwei oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen direkt aneinander gebunden sind, wie z. B. Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl oder Bipyridin, ebenfalls als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

35

Unter einer cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe im Sinne dieser Erfindung wird eine monocyclische, eine bicyclische oder eine polycyclische Gruppe verstanden.

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, 10 n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1-Dimethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-octadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-octadec-1-yl-, 1-(n-Propyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Butyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Hexyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Octyl)-cyclohex-1-yl- und 1-(n-Decyl)-cyclohex-1-yl- verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

30 Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 40 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin,

35

Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren,
Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Benzfluoranthen, Naphthacen, Pentacen,
Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spiro-
bifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder
trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder
5 trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroiso-
truxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen,
Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Iso-
indol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Iso-
chinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin,
10 Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol,
Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazin-
imidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol,
Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzo-
thiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin,
15 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren,
1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin,
Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Aza-
carbazol, 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-
20 Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thia-
diazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin,
1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzo-
thiadiazol.

25 In einer Ausführungsform der Erfindung stehen für n gleich 0 Ar und Ar³
nicht beide für Phenyl.

Die Gruppen Ar und Ar³ sind miteinander nicht durch andere Bindungen
als über das Stickstoffatom verbunden.

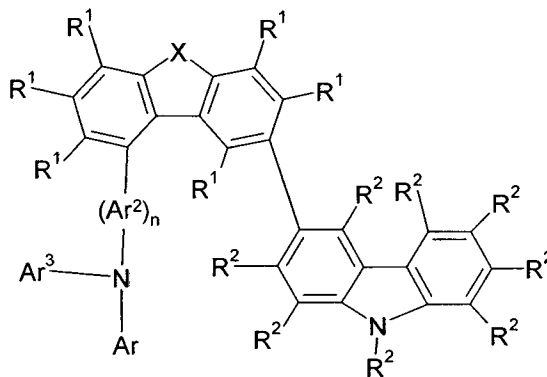
30 In einer Ausführungsform der Erfindung ist die Carbazolylgruppe in Formel
(1) nicht über deren 2-Position an das Dibenzofuran bzw. Dibenzothiophen
gebunden.

35

-11-

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Verbindung eine Verbindung der Formel (1-1) oder Formel (2-1):

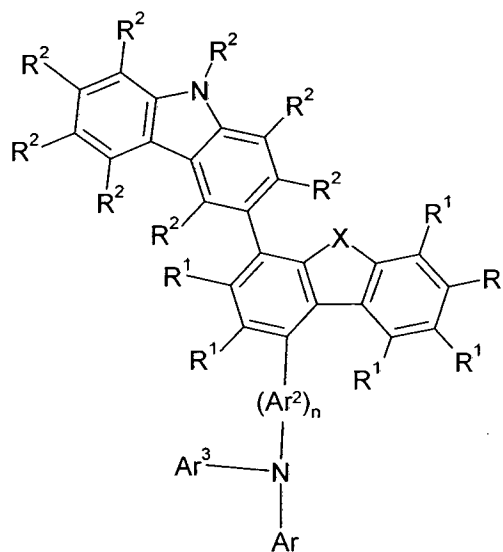
5



10

Formel (1-1)

15



20

Formel (2-1)

25

wobei die Indizes und Symbole den Indizes und Symbolen von Formel (1) und (2) entsprechen.

30

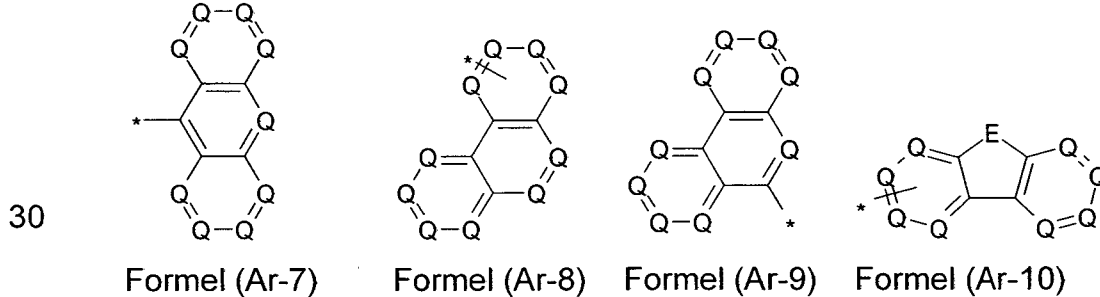
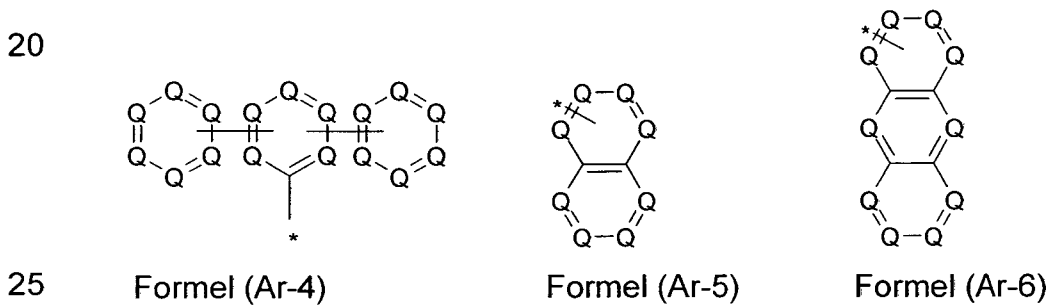
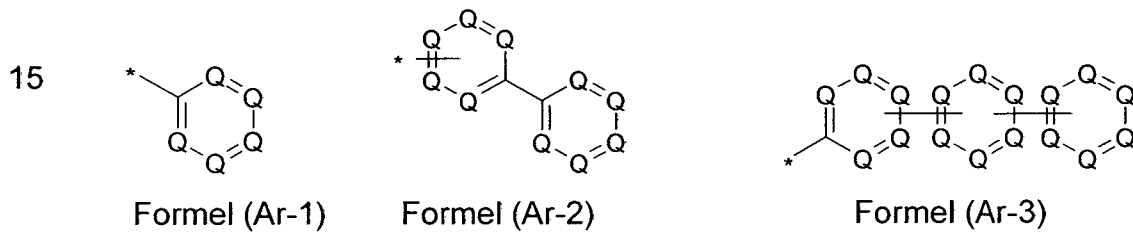
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen Ar und/oder Ar³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt für ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen

35

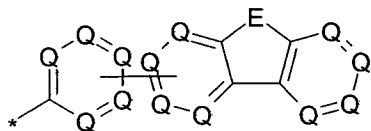
Ringatomen bzw. ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aroma-

tischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Beispiele für geeignete Gruppen Ar bzw. Ar³ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

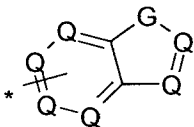
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind Ar und Ar³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus den Strukturen der Formeln (Ar-1) bis (Ar-16):



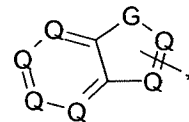
-13-



Formel (Ar-11)

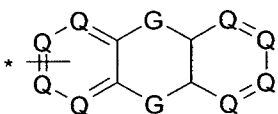


Formel (Ar-12)

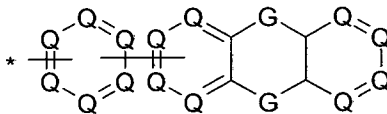


Formel (Ar-13)

5

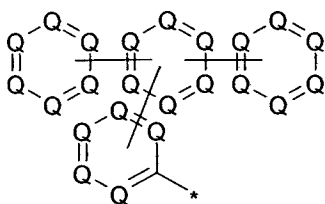


Formel (Ar-14)



Formel (Ar-15)

10



Formel (Ar-16)

15

wobei die Symbole den Symbolen der Formel (1) entsprechen und zusätzlich gilt:

20 Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^4 oder N, wobei maximal 3 Symbole Q pro Cyclus für N stehen;

E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR^4 , $C(R^4)_2$, O, S oder $C=O$;

25 G ist bei jedem Auftreten NR^4 , $C(R^4)_2$, O, S oder $C=O$; und

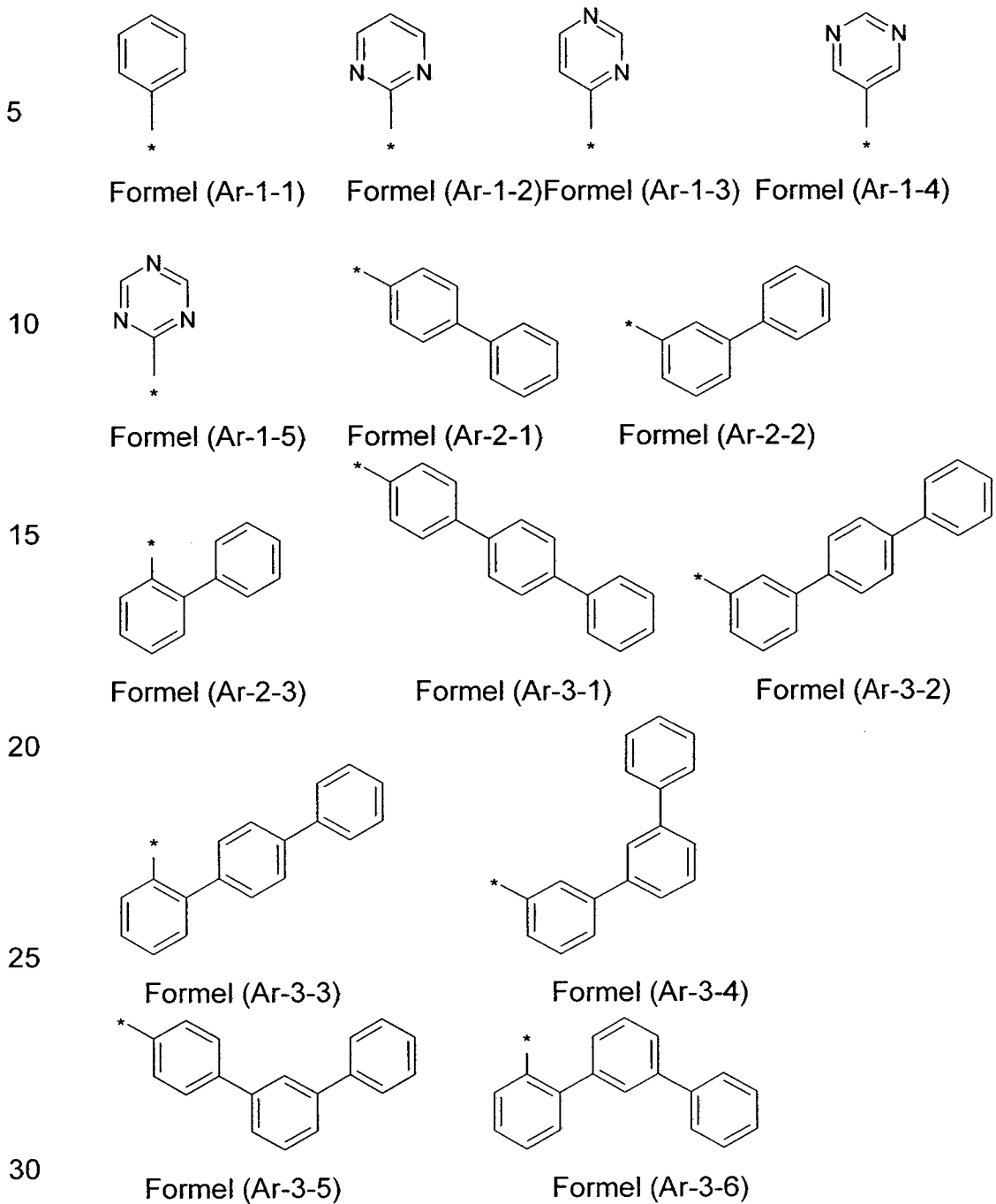
* die Bindung zum Stickstoffatom darstellt.

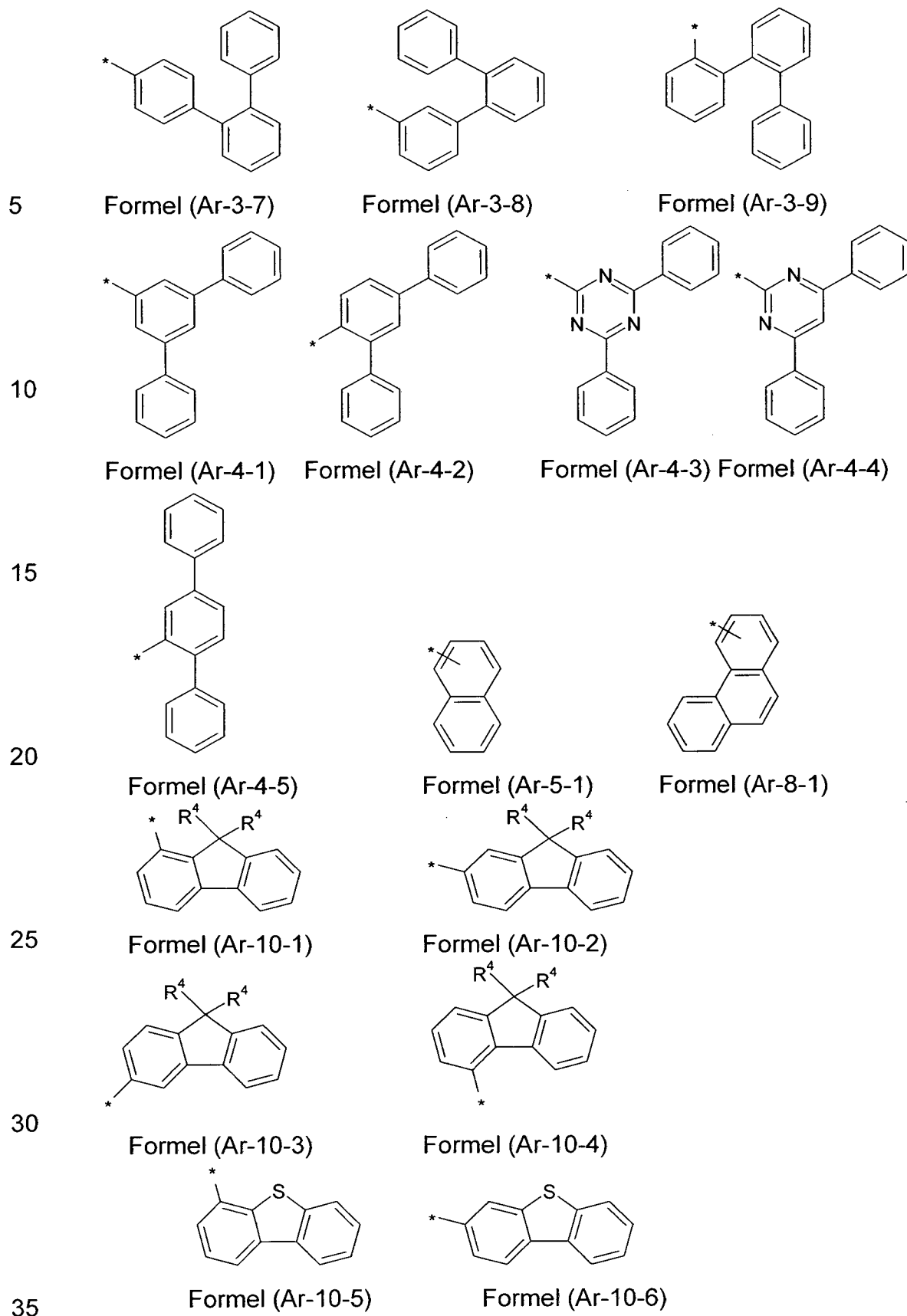
30 Bevorzugt steht maximal ein Q für N. Besonders bevorzugt steht kein Q für N.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Gruppen Ar und Ar^3 bei jedem Auftreten ausgewählt aus den Gruppen mit den Strukturen der Formeln (Ar-1) bis (Ar-16), wobei die allgemeinen Formeln durch die besonders bevorzugten Ausführungsformen jeweils gemäß der folgenden

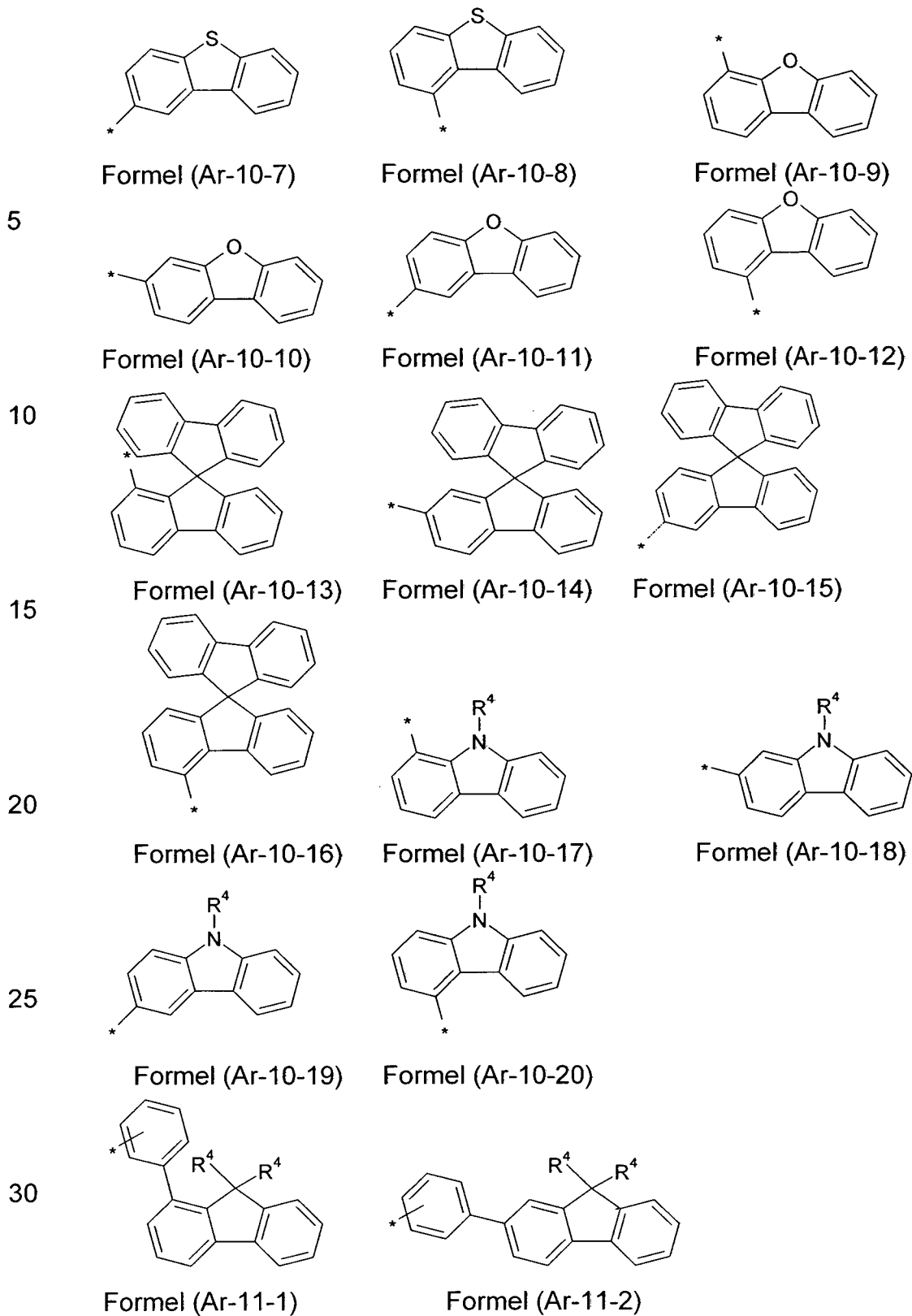
35

Formeln (Ar-1-1) bis (Ar-16-6) ersetzt werden (z. B. wird Formel (Ar-1) durch eine der Formeln (Ar-1-1) bis (Ar-1-9) ersetzt):



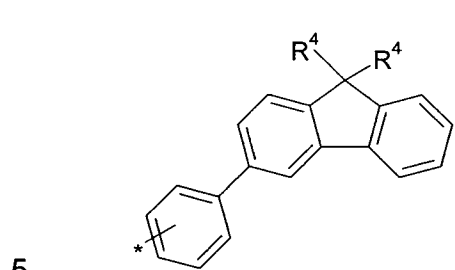


-16-

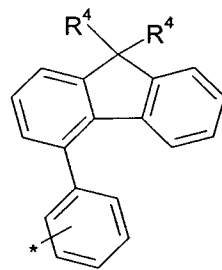


35

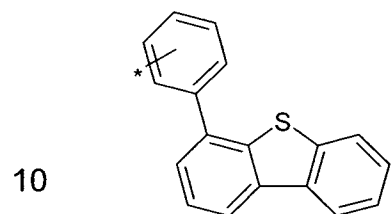
-17-



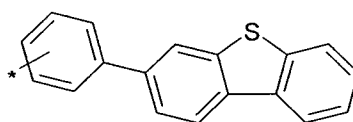
Formel (Ar-11-3)



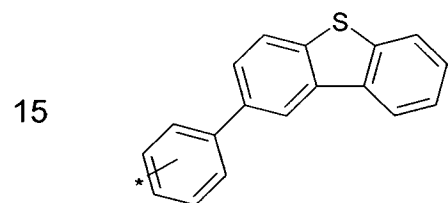
Formel (Ar-11-4)



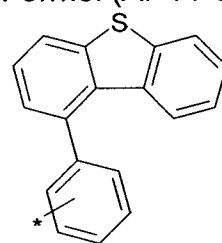
Formel (Ar-11-5)



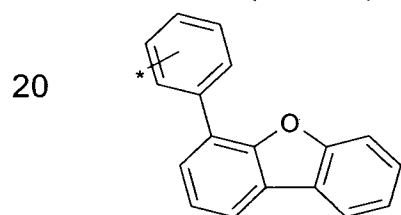
Formel (Ar-11-6)



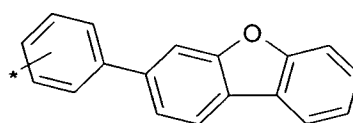
Formel (Ar-11-7)



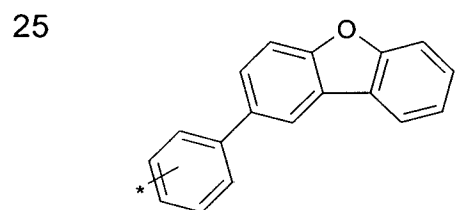
Formel (Ar-11-8)



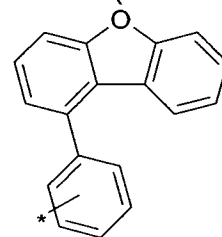
Formel (Ar-11-9)



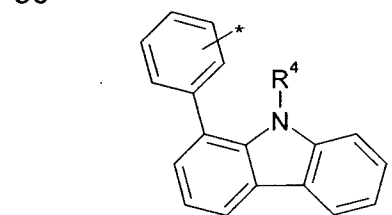
Formel (Ar-11-10)



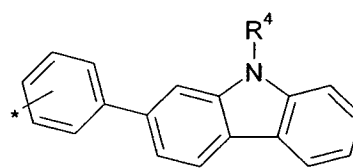
Formel (Ar-11-11)



Formel (Ar-11-12)



Formel (Ar-11-13)

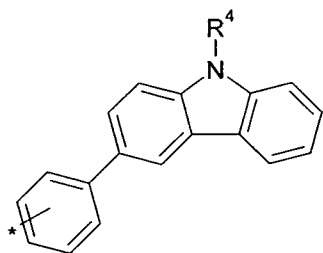


Formel (Ar-11-14)

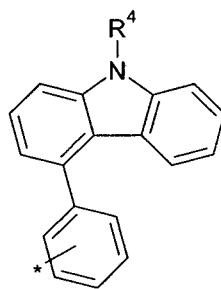
35

-18-

5

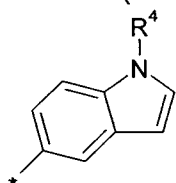


Formel (Ar-11-15)

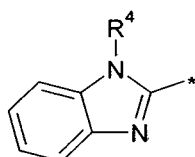


Formel (Ar-11-16)

10

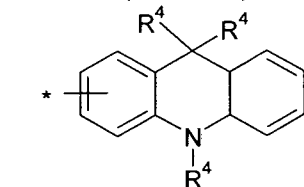


Formel (Ar-12-1)

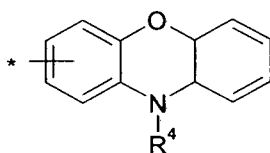


Formel (Ar-13-1)

15

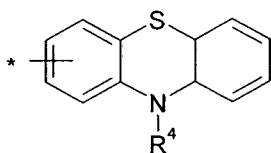


Formel (Ar-14-1)

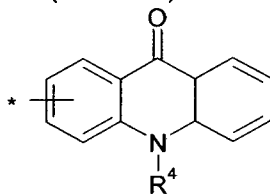


Formel (Ar-14-2)

20

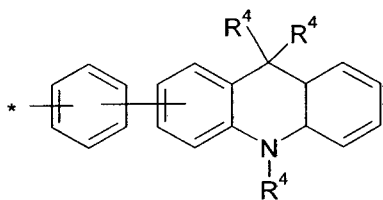


Formel (Ar-14-3)

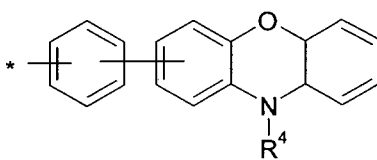


Formel (Ar-14-4)

25

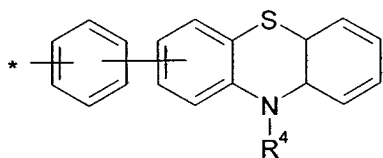


Formel (Ar-15-1)

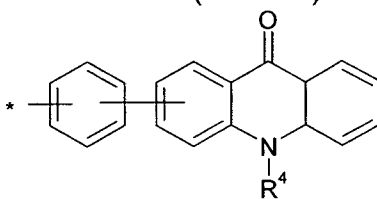


Formel (Ar-15-2)

30

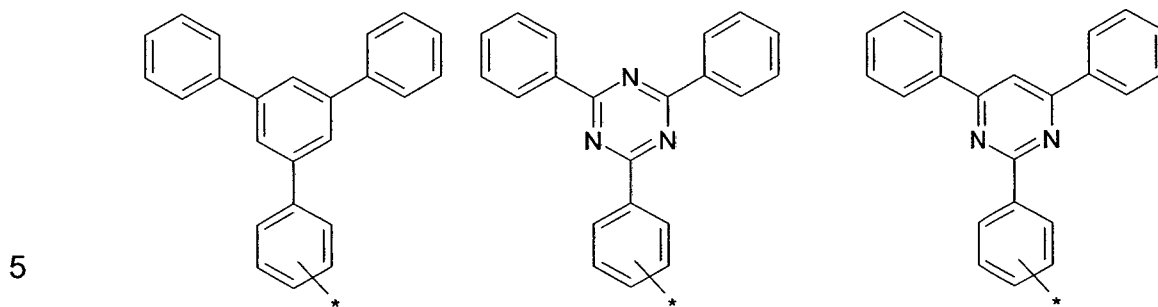


Formel (Ar-15-3)



Formel (Ar-15-4)

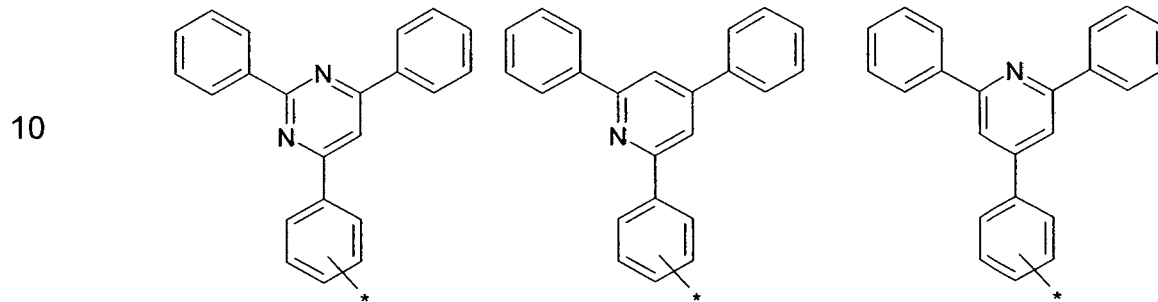
35



Formel (Ar-16-1)

Formel (Ar-16-2)

Formel (Ar-16-3)



Formel (Ar-16-4)

Formel (Ar-16-5)

Formel (Ar-16-6)

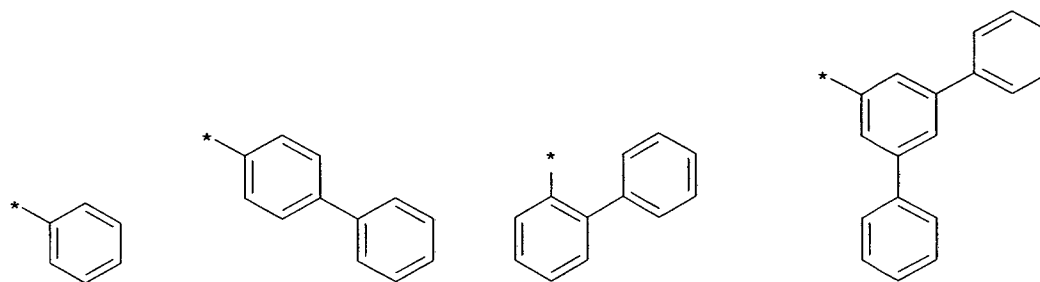
15

wobei die Symbole den Symbolen in Formel (Ar-1) bis (Ar-16) entsprechen. Die Formeln können an den freien Positionen mit R^4 substituiert sein.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Ar ausgewählt aus den Formeln (Ar-1-1) bis (Ar-11-16a):

25



30

Formel (Ar1-1)

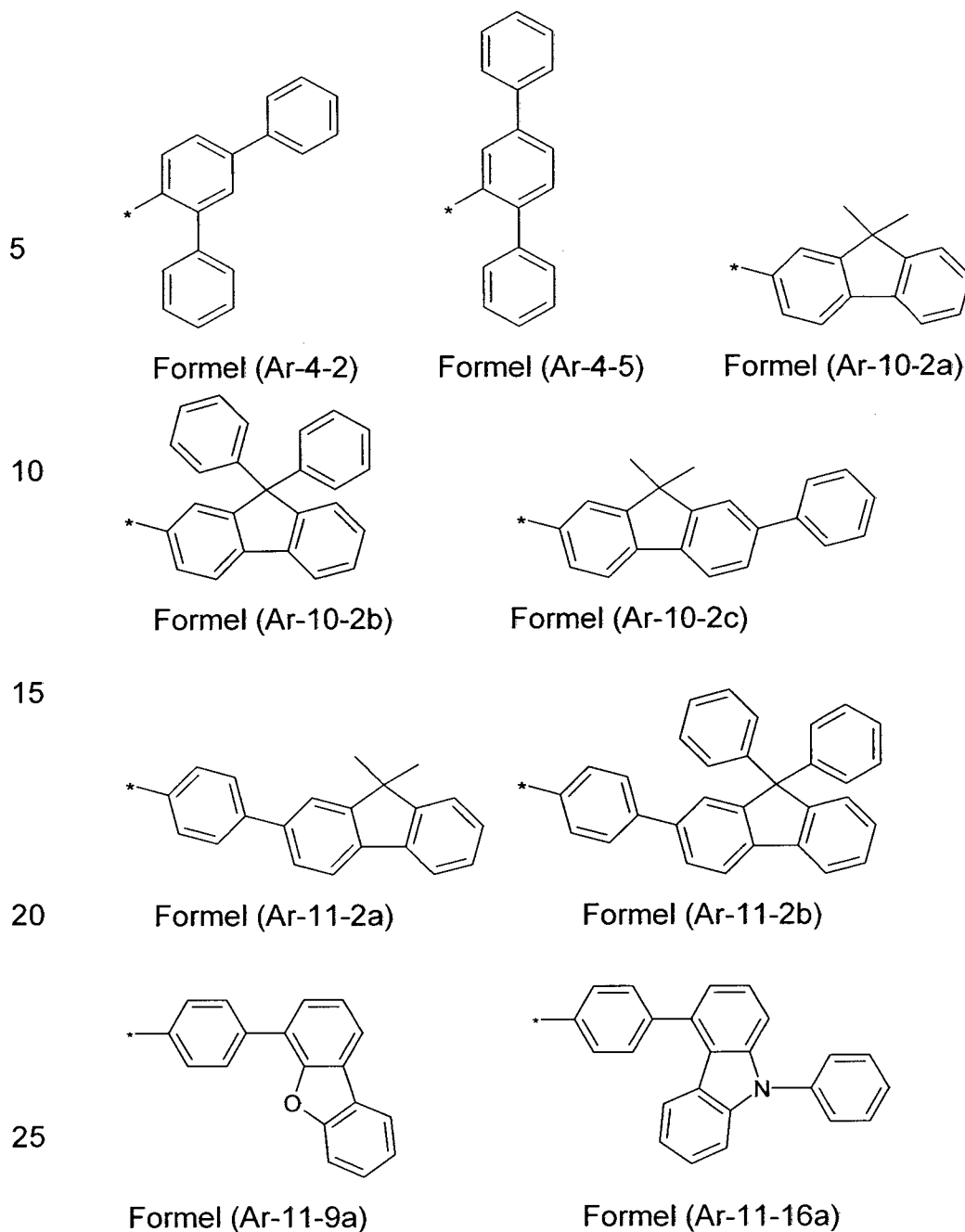
Formel (Ar-2-1)

Formel (Ar-2-3)

Formel (Ar-4-1)

35

-20-

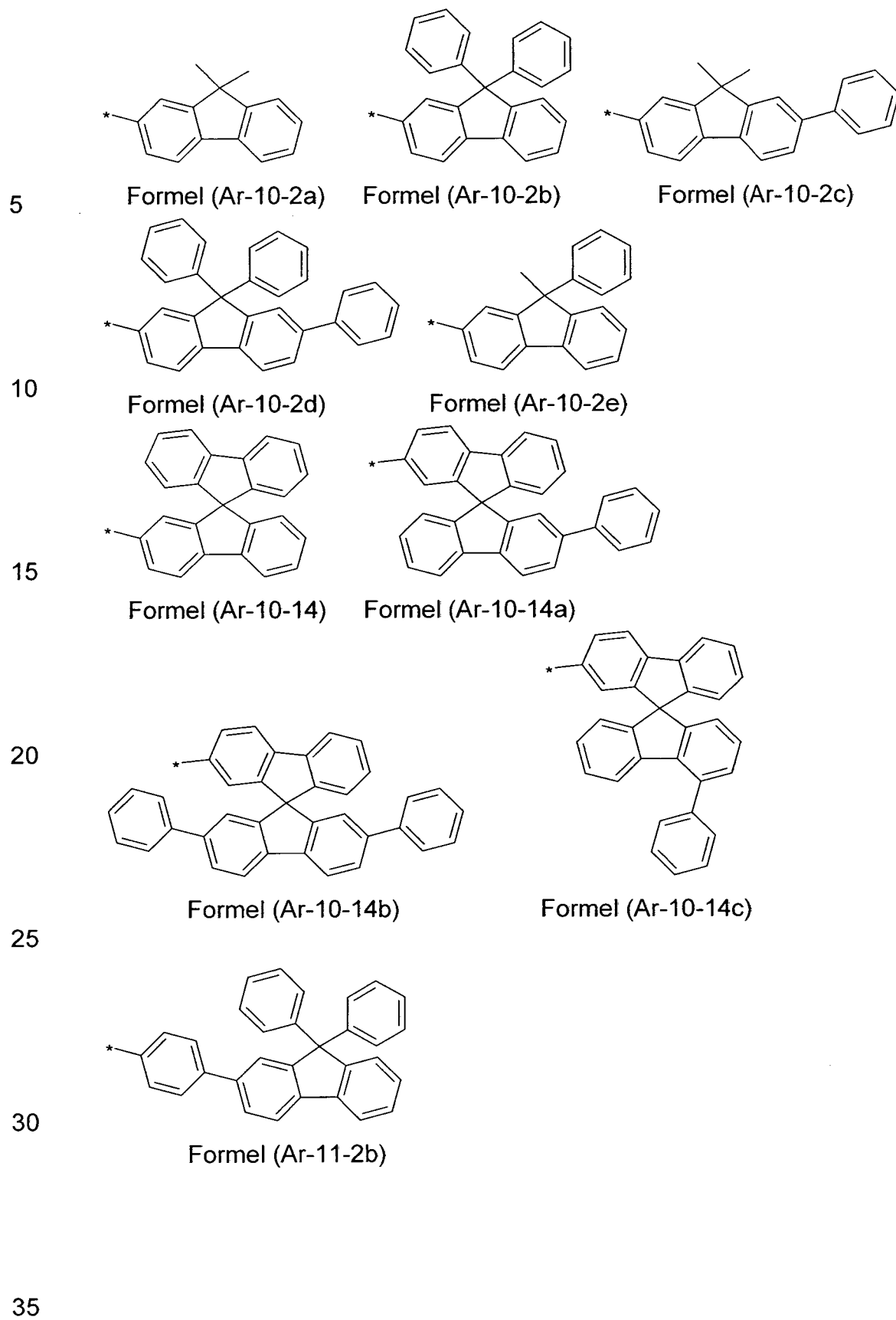


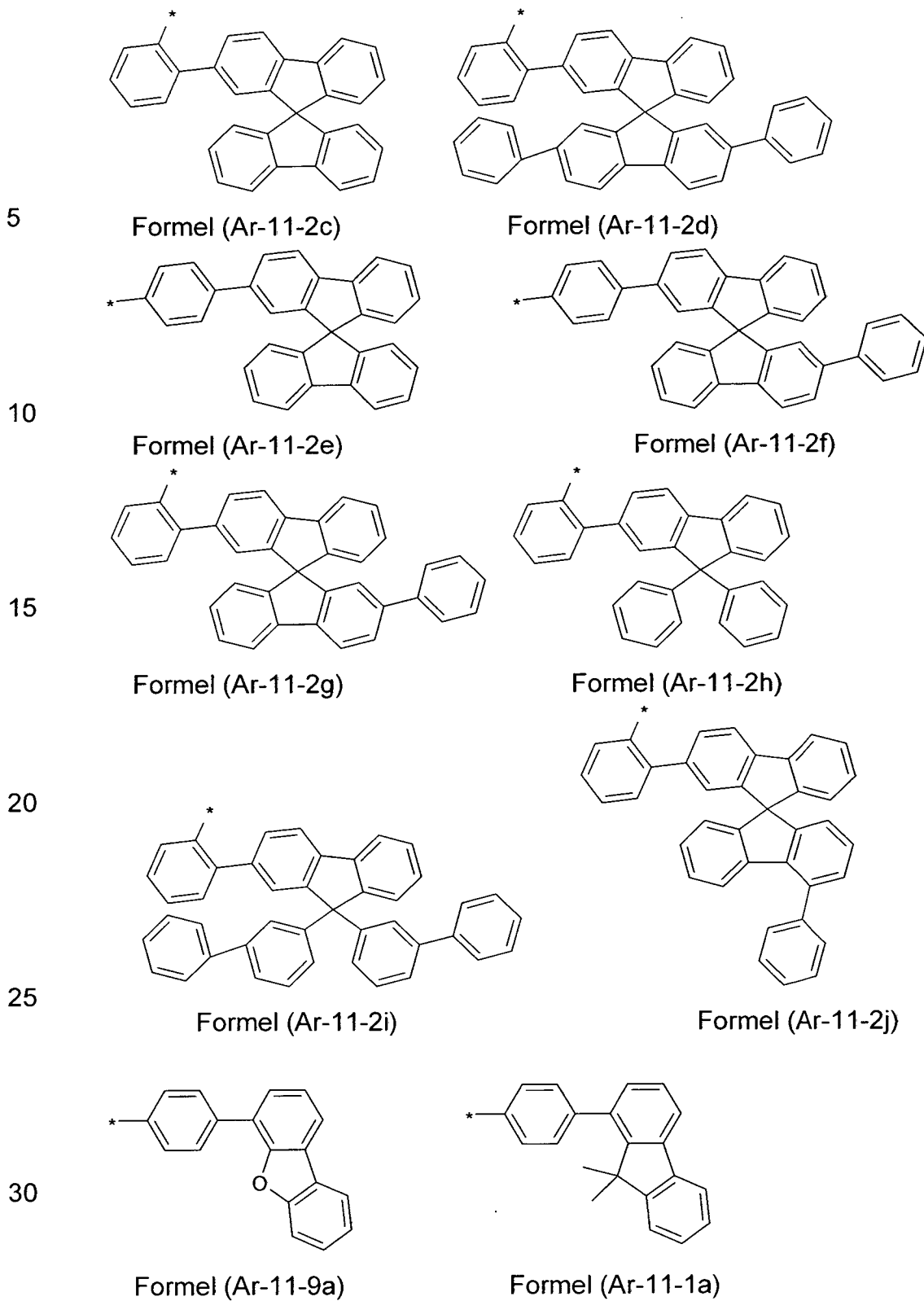
wobei die Symbole den Symbolen in Formel (Ar-1) bis (Ar-16) entsprechen. Die Formeln können an den freien Positionen mit R⁴ substituiert sein, bevorzugt sind sie unsubstituiert.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist Ar³ ausgewählt aus den Formeln (Ar-10-2a) bis (Ar-11-16a):

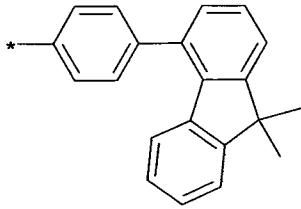
35

-21-



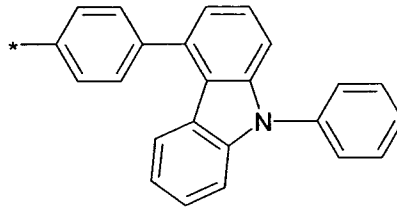


-23-



5

Formel (Ar-11-4a)



Formel (Ar-11-16a)

wobei die Symbole den Symbolen in Formel (Ar-1) bis (Ar-16) entsprechen. Die Formeln können an den freien Positionen mit R⁴ substituiert sein, bevorzugt sind sie unsubstituiert.

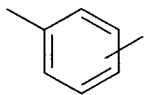
10

In einer weiteren Ausführungsform ist Ar² ein divalentes aromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, bevorzugt mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen und besonders bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen.

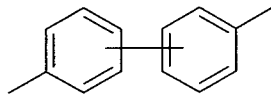
15

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der Index n gleich 1 und die Gruppe Ar² steht für eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (Ar2-1) bis (Ar2-8):

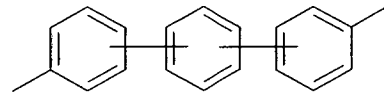
20



Formel (Ar2-1)

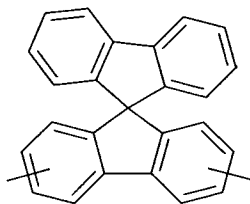


Formel (Ar2-2)

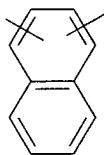


Formel (Ar2-3)

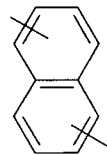
25



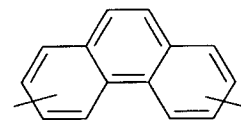
Formel (Ar2-4)



Formel (Ar2-5)

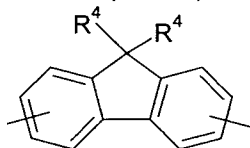


Formel (Ar2-6)



Formel (Ar2-7)

30



Formel (Ar2-8)

35

-24-

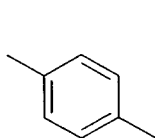
wobei die verwendeten Symbole die für Formel (1) genannten Bedeutungen aufweisen und die beiden endständigen Einfachbindungen die Bindungen an die benachbarten Gruppen darstellen. Die Gruppen können dabei an den freien Positionen mit R^4 substituiert sein. Bevorzugt sind sie unsubstituiert.

5

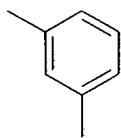
Bevorzugt ist Ar^2 bei jedem Auftreten ausgewählt aus den Strukturen der Formeln (Ar2-1) oder (Ar2-2).

10

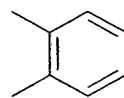
Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln zeigen die folgenden Formeln (Ar2-1a) bis (Ar2-8b):



Formel (Ar2-1a)

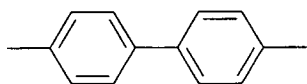


Formel (Ar2-1b)



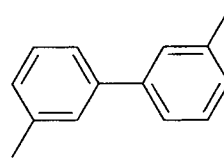
Formel Ar2-1c)

15



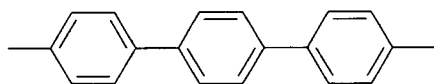
Formel (Ar2-2a)

20

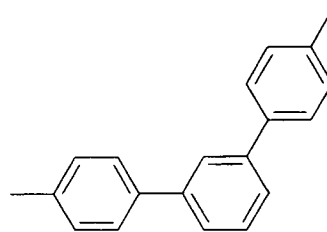


Formel (Ar2-2b)

25

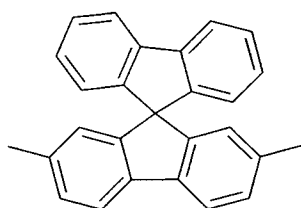


Formel (Ar2-3a)

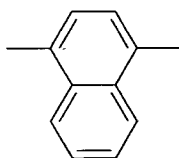


Formel (Ar2-3b)

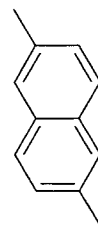
30



Formel (Ar2-4a)



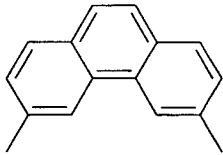
Formel (Ar2-5a)



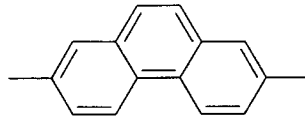
Formel (Ar2-6a)

35

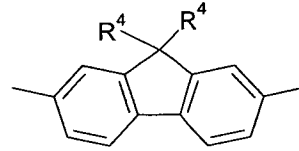
-25-



Formel (Ar2-7a)

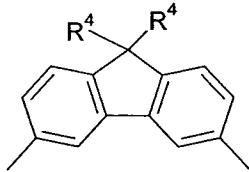


Formel (Ar2-7b)



Formel (Ar2-8a)

5



Formel (Ar2-8b)

10

wobei die verwendeten Symbole die genannten Bedeutungen aufweisen und die beiden endständigen Einfachbindungen die Bindungen an die benachbarten Gruppen darstellen. Die Gruppen können dabei an den freien Positionen mit R^4 substituiert sein. Bevorzugt sind sie unsubstituiert.

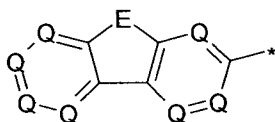
15

In einer Ausführungsform der Erfindung stehen Ar oder Ar^3 , bevorzugt für $n=0$, für eine Gruppe gemäß einer der Formeln (Ar-10-13), (Ar-10-14), (Ar-10-15), (Ar-10-16), insbesondere umfassen Ar oder Ar^3 eine 9,9'-Spirofluoren-Gruppe.

20

In einer Ausführungsform gilt, falls Ar^3 für eine Gruppe der Formel (Ar-10) mit E gleich $C(R^4)_2$ steht, dass die Bindung zum Stickstoffatom gemäß der Formel (Ar-10a) erfolgt:

25



Formel (Ar-10a).

30

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung gilt für Ar und Ar^3 , dass im Falle einer Gruppe gemäß der Formel (Ar-10) jeweils die Bindung zum Stickstoffatom gemäß der Formel (Ar-10a) erfolgt.

35

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung gilt, wenn Ar^3 für eine Gruppe gemäß den Formeln (Ar-10) oder (Ar-11) steht, dass Ar^3 eine Gruppe nach einer der Formeln (Ar-10-2), (Ar-10-14) oder (Ar-11-2) ist.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung gilt, wenn Ar^3 und Ar für eine Gruppe gemäß der Formeln (Ar-10) oder (Ar-11) stehen, dass Ar^3 und Ar eine Gruppe nach einer der Formeln (Ar-10-2), (Ar-10-14) oder (Ar-11-2) sind.

5

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind Ar^3 und Ar für n gleich 0 jeweils keine Gruppe der Formel (Ar-10) mit E gleich O oder S.

10

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind für n gleich 0 Ar^3 und Ar jeweils keine Verbindung der Formel (Ar-10) mit E gleich O, S und im Falle von $C(R^4)_2$, eine Gruppe der Formel (Ar-10a), wenn die beiden R^4 kein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, andernfalls im Falle von $C(R^4)_2$ eine Gruppe der Formel (Ar-10).

15

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst Ar^3 oder Ar für n gleich 0 mindestens eine Carbazolylgruppe oder mindestens eine 9,9'-Spirobifluorengruppe, bevorzugt mindestens eine 9,9'-Spirobifluorengruppe.

20

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind R^1 und R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden im Falle eines aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystems ausgewählt aus einer der Formeln (Ar-1) bis (Ar-16), wobei die Bedeutung der Symbole den Symbolen wie für Ar definiert entsprechen und gilt, dass * für die Bindung zum Carbazol bzw.

25

Dibenzofuran bzw. Dibenzothiophen steht.

30

Bevorzugt sind die Substituenten R, die an Ar, Ar^2 und Ar^3 gebunden sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, $N(Ar^1)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 3, 4, 5 oder 6 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 2, 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit

35

-27-

6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können optional zwei Substituenten R, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

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

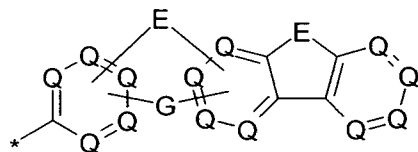
Bevorzugt sind die Substituenten R^2 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 3, 4, 5 oder 6 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 2, 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, bevor-

zugt aber unsubstituiert ist; dabei können optional zwei Substituenten R^2 , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

5

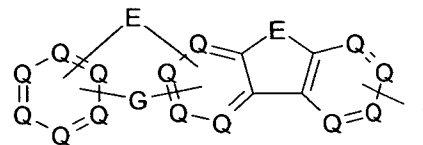
In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind R, R^1 oder R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden im Falle eines aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystems ausgewählt aus den Strukturen der Formeln (Ar-1) bis (Ar-16), bzw. ihren bevorzugten Ausführungsformen, und Strukturen der Formeln (Ar-17) und (Ar-18):

10



15

Formel (Ar-17)



Formel (Ar-18)

wobei die Symbole den Symbolen der Formel (1) entsprechen und zusätzlich für Formeln (Ar-17) und (Ar-18) gilt:

20

Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^4 oder N, wobei maximal 3 Symbole Q pro Cyclus für N stehen;

25

E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR^4 , $C(R^4)_2$, O, S oder $C=O$;

G ist bei jedem Auftreten NR^4 , $C(R^4)_2$, O, S oder $C=O$; und

* die Bindung zum aromatischen Ringsystem darstellt.

30

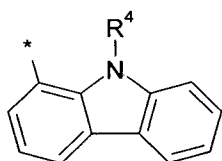
Bevorzugt steht kein Q für N.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Gruppen R, R^1 oder R^2 bei jedem Auftreten im Falle eines aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystems ausgewählt aus den Gruppen mit den Strukturen der Formeln (Ar-1) bis (Ar-18), wobei die allgemeinen Formeln

durch die besonders bevorzugten Ausführungsformen jeweils gemäß der folgenden Formeln (Ar-1-1) bis (Ar-16-6) ersetzt werden (z. B. wird Formel (Ar-1) durch eine der Formeln (Ar-1-1) bis (Ar-1-9) ersetzt), wobei zusätzlich folgende Formeln bevorzugt sind:

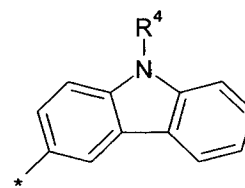
5



Formel (Ar-10-17)

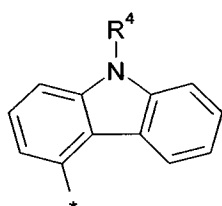


Formel (Ar-10-18)

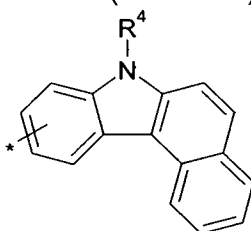


Formel (Ar-10-19)

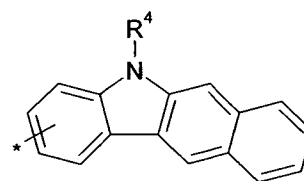
10



Formel (Ar-10-20)

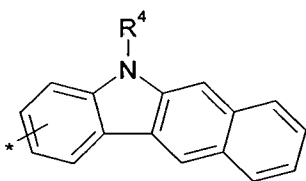


Formel (Ar-10-21)

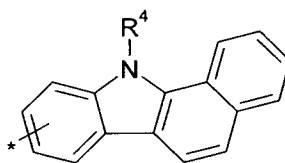


Formel (Ar-10-22)

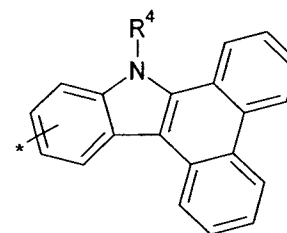
15



Formel (Ar-10-23)

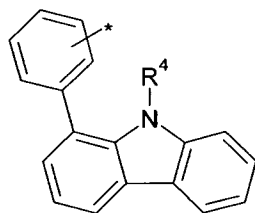


Formel (Ar-10-24)

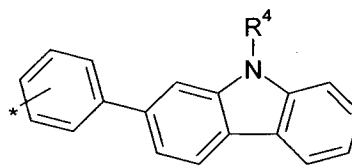


Formel (Ar-10-25)

25



Formel (Ar-11-13)

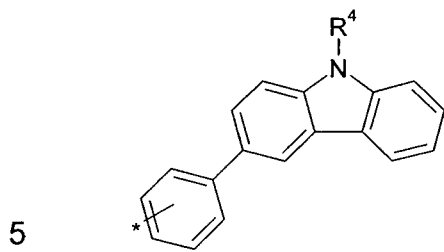


Formel (Ar-11-14)

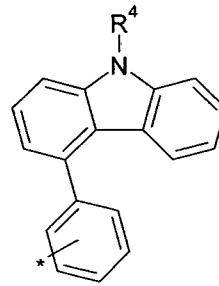
30

35

-30-



Formel (Ar-11-15)



Formel (Ar-11-16)

wobei die Symbole den Symbolen von Formel (1) entsprechen.

10 Bevorzugt sind die Substituenten R^4 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 3, 4, 5 oder 6 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, bevor-
 15 zugt mit 2, 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ring-
 20 atomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^5 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können optional zwei Substituenten R^4 , die an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches,
 25 aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

30 Wenn E bzw. G für NR^4 steht, ist es bevorzugt, wenn der Rest R^4 , der an dieses Stickstoffatom gebunden ist, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen steht, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, besonders bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aroma-
 35 tischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann. Beispiele für geeignete Substituenten R^4 sind ausgewählt aus

der Gruppe bestehend aus Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1,3,5-Triazinyl, 4,6-Diphenyl-1,3,5-triazinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, wobei die Carbazolylgruppe am Stickstoffatom durch einen Rest R^5 ungleich H oder D substituiert ist. Dabei können diese Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein, sind bevorzugt aber unsubstituiert.

10 Wenn E für $C(R^4)_2$ steht, ist es bevorzugt, wenn die Reste R^4 , die an dieses Kohlenstoffatom gebunden sind, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 3, 4, 5 oder 6
15 C-Atomen, oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 2, 3 oder 4 C-Atomen, stehen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder für ein aromatisches oder
20 heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, stehen; dabei können optional die beiden Substituenten R^4 ein monocyclisches oder polycyclisches,
25 aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann. Durch Ringbildung der beiden Substituenten R^4 wird ein Spirosystem aufgespannt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst die Verbindung
30 außer dem zentralen Stickstoffatom keine weiteren unverbrückten Amine. Dies bedeutet, dass zum Beispiel kein Rest für $N(R^4)_2$ steht.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung steht kein Rest der
Verbindung für $N(R^4)_2$ oder $N(R^5)_2$. Die Verbindung umfasst daher keine

35

-32-

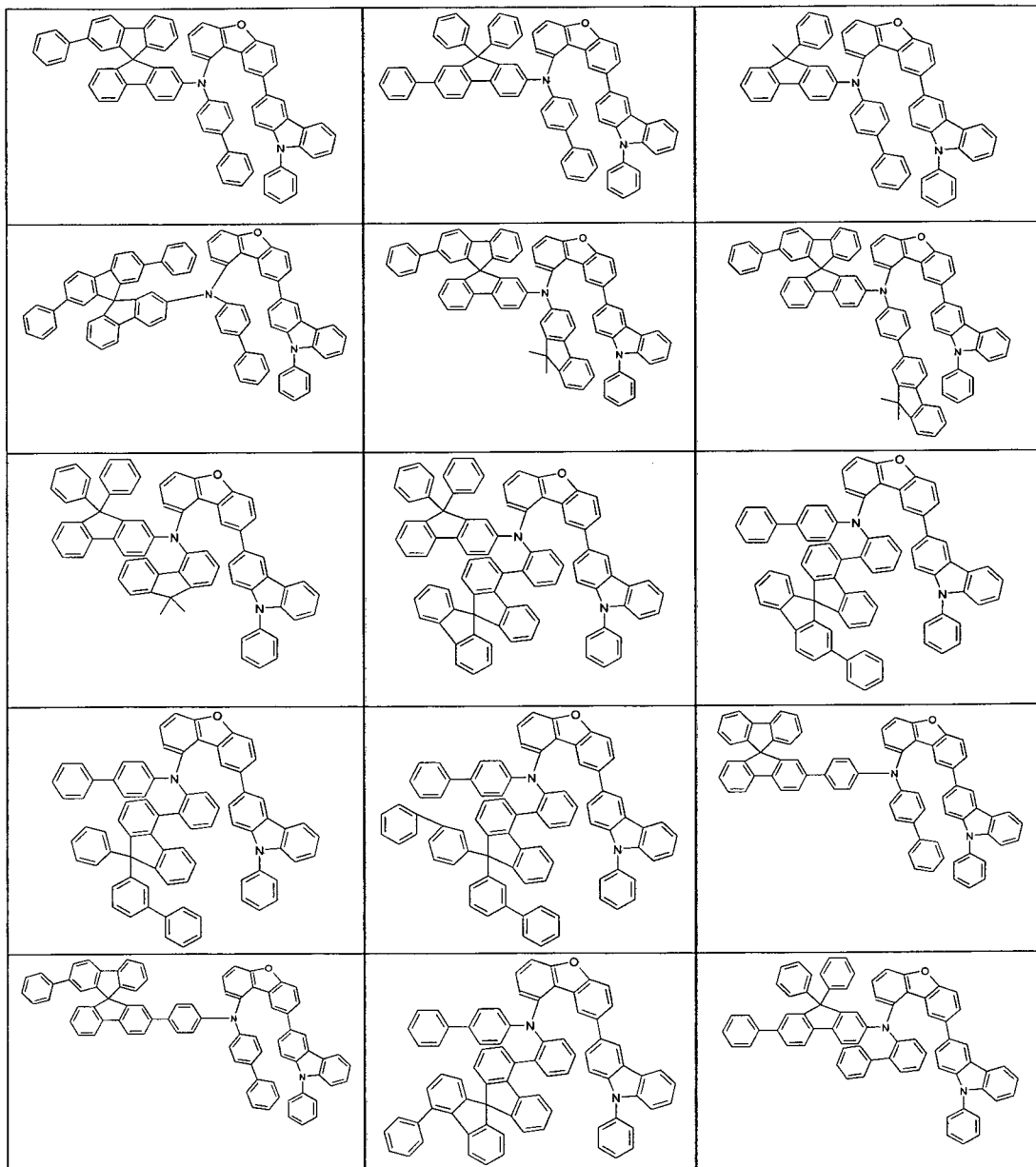
weiteren unverbrückten oder verbrückten Amine, welche – ausgehend von Formel (1) oder (2) – über das Stickstoffatom angebunden sind.

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

5

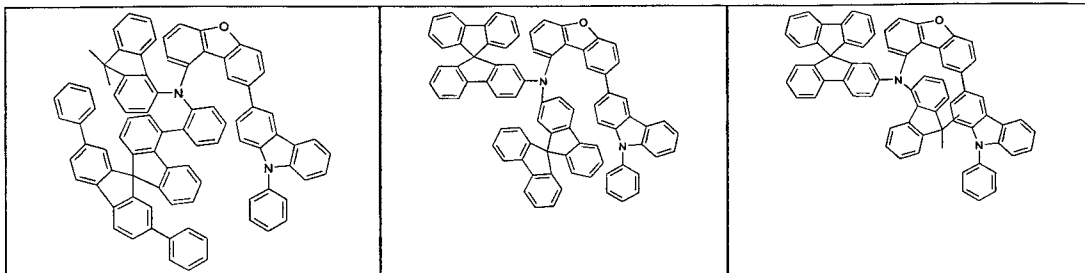
Beispiele für geeignete erfindungsgemäße Verbindungen sind die nachstehend gezeigten Strukturen.

10

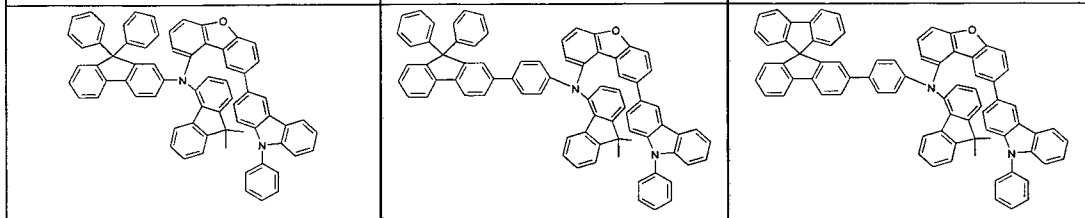


35

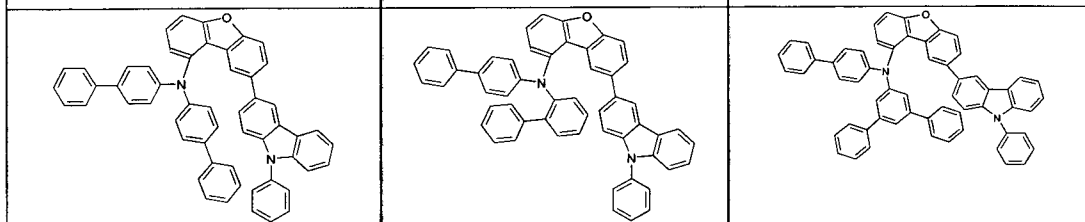
5



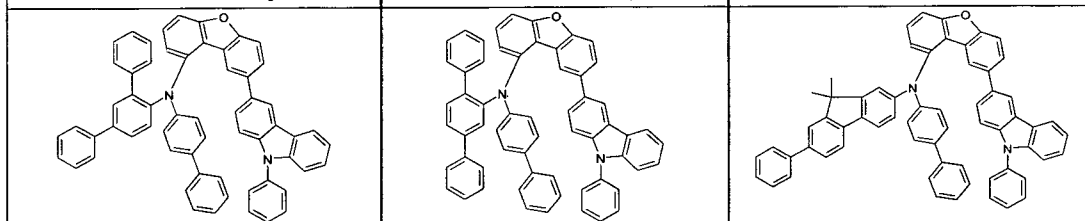
10



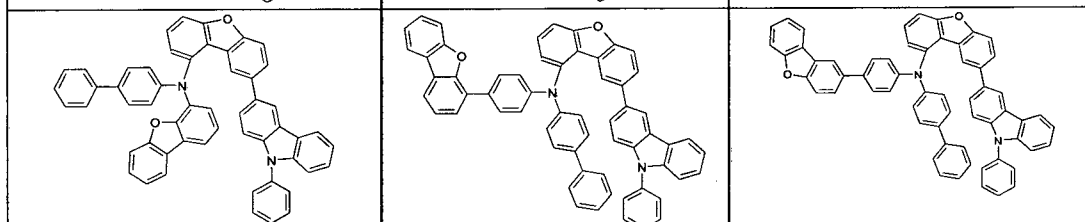
15



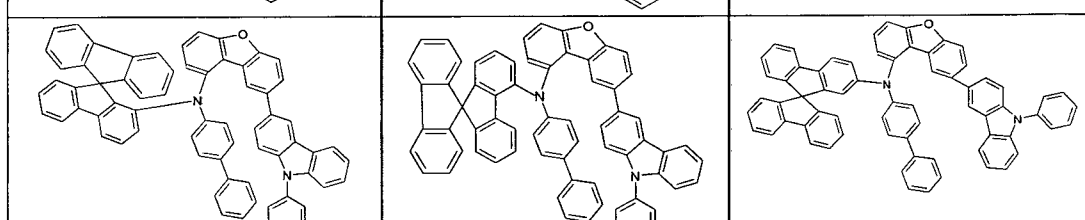
20



25



30



35

5

10

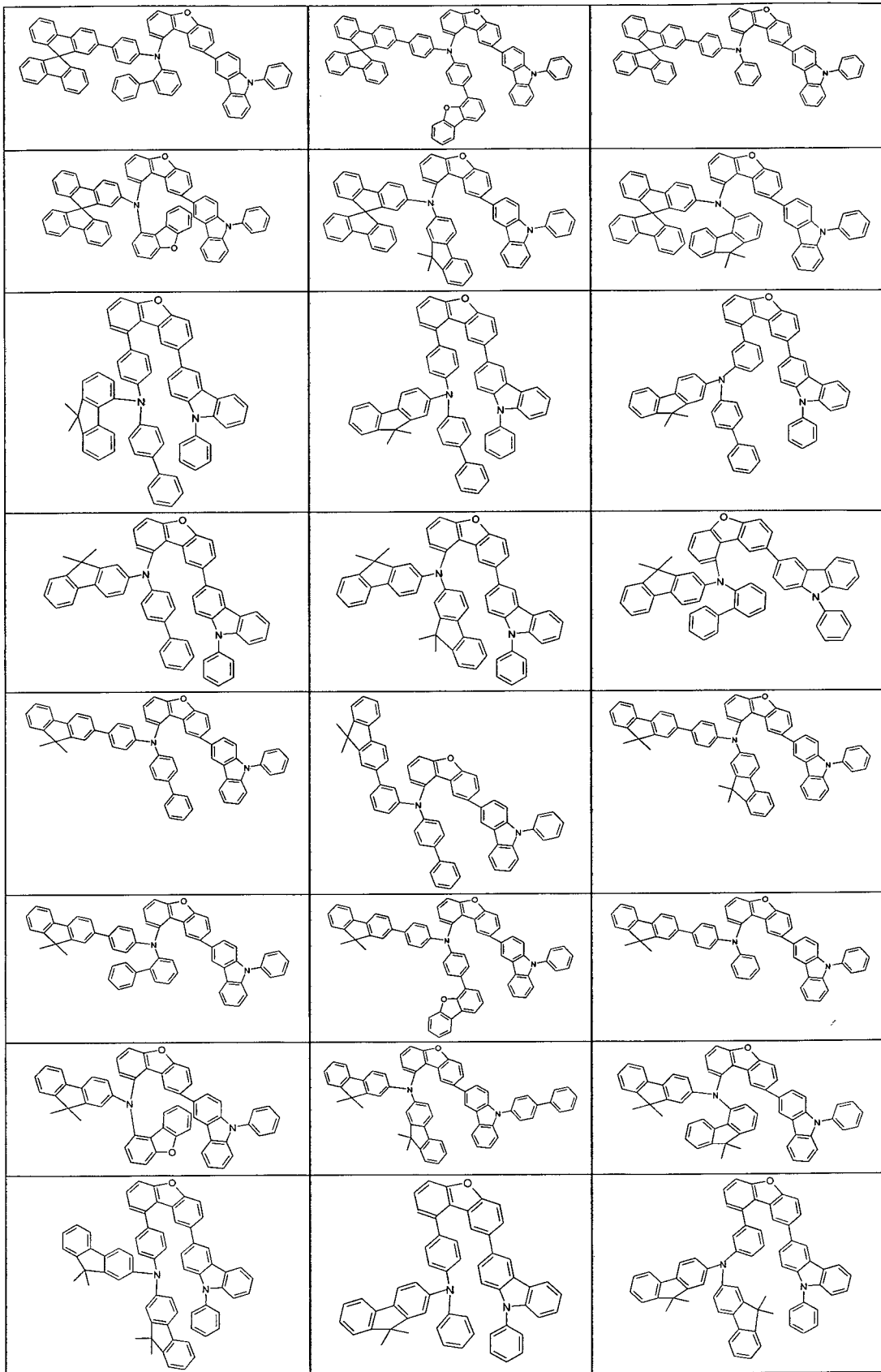
15

20

25

30

35



5

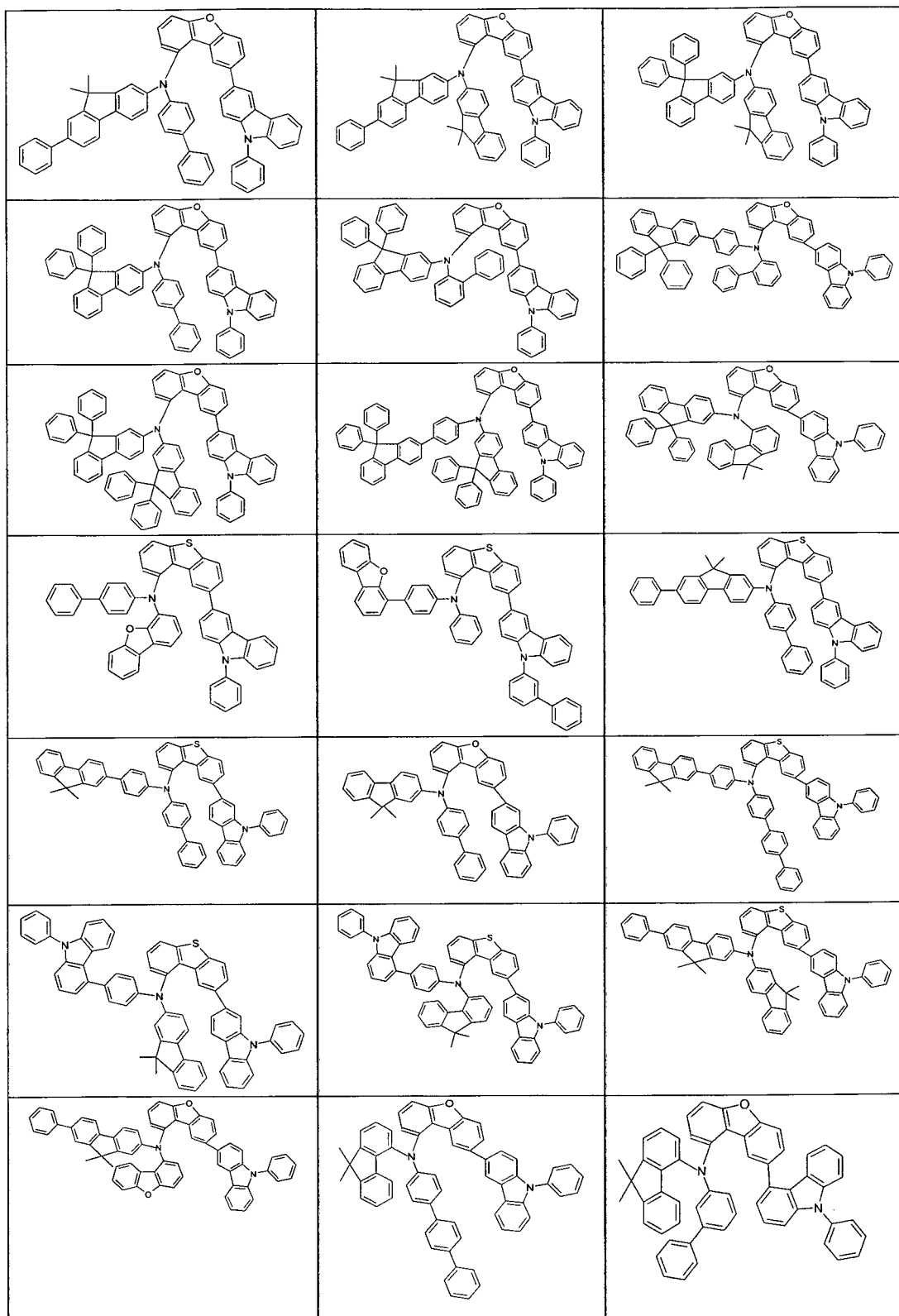
10

15

20

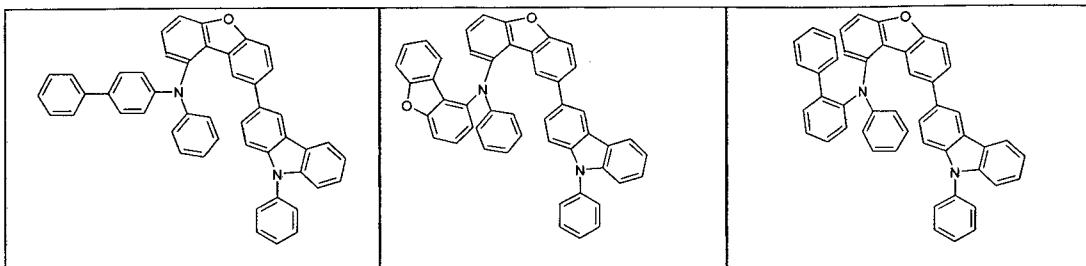
25

30

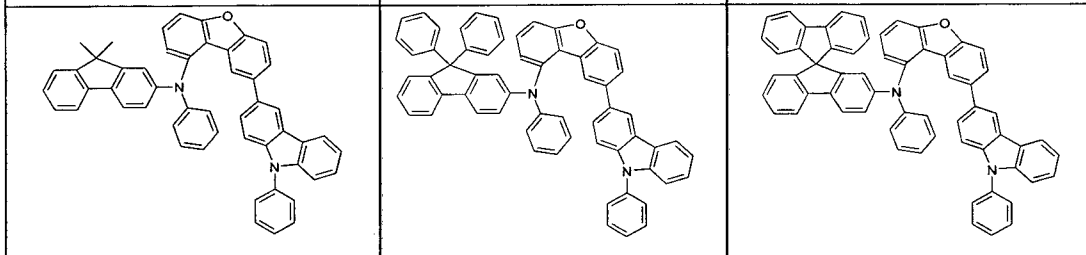


35

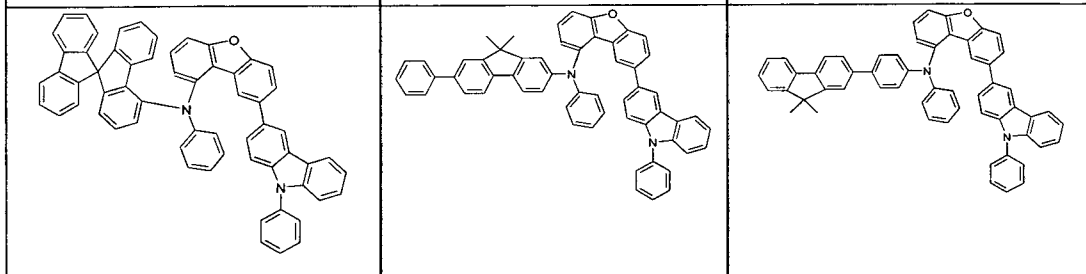
5



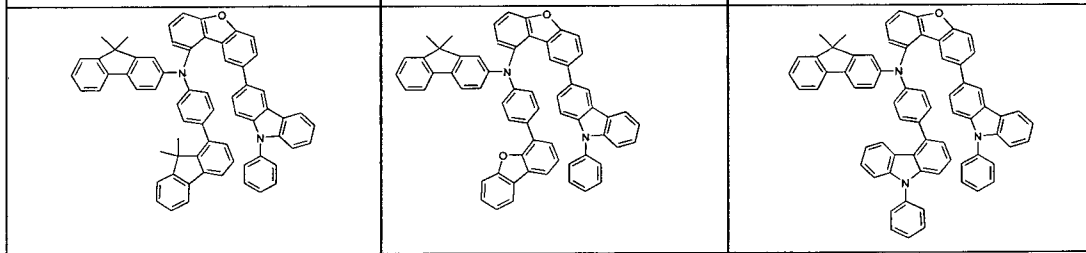
10



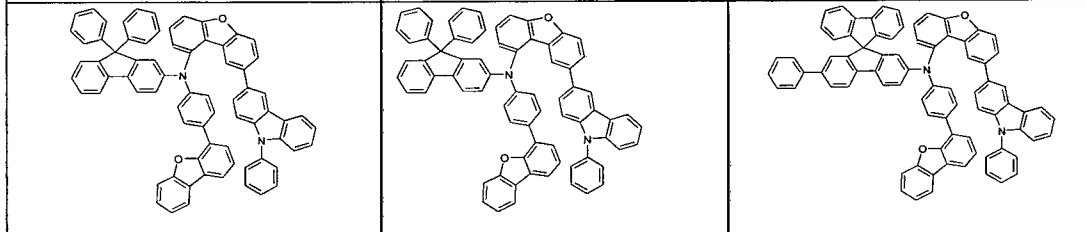
15



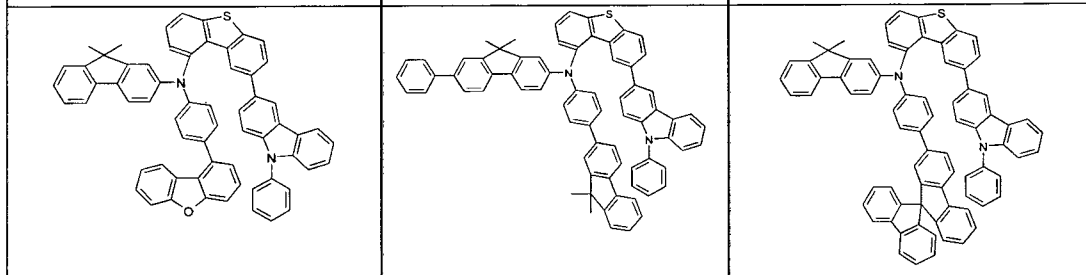
20



25



30



35

5

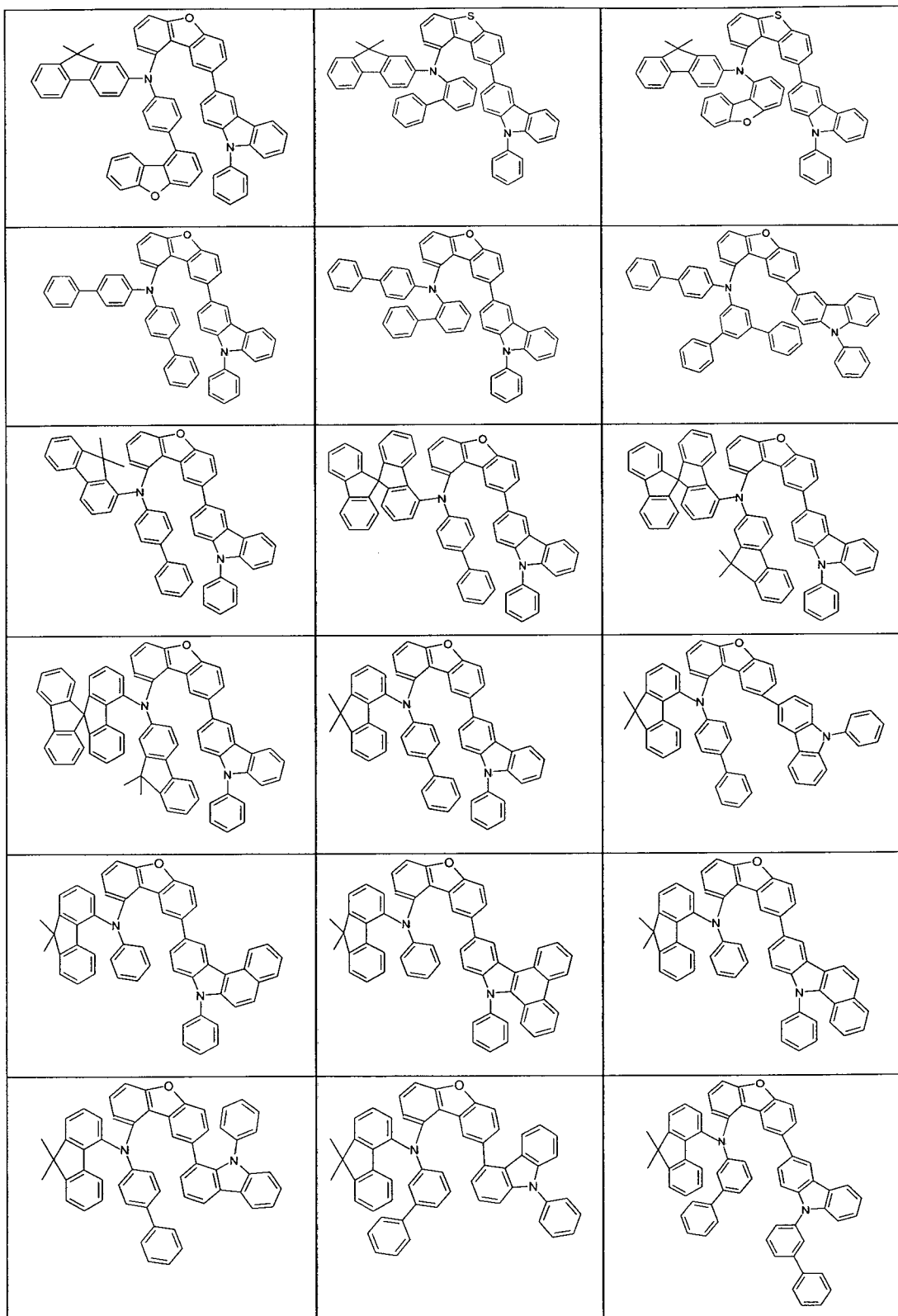
10

15

20

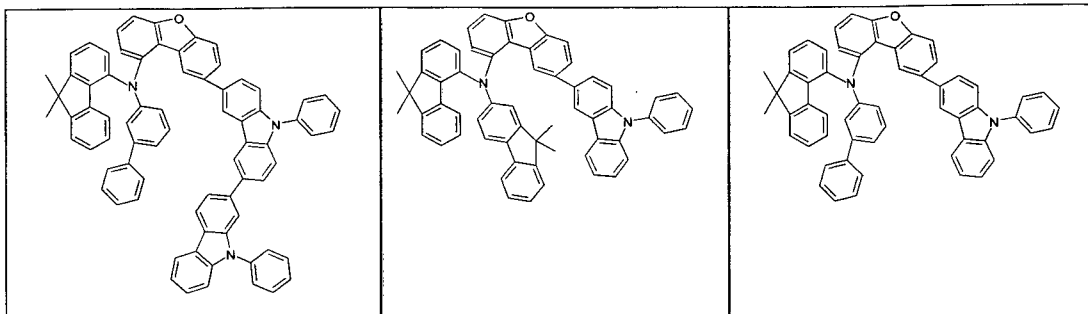
25

30

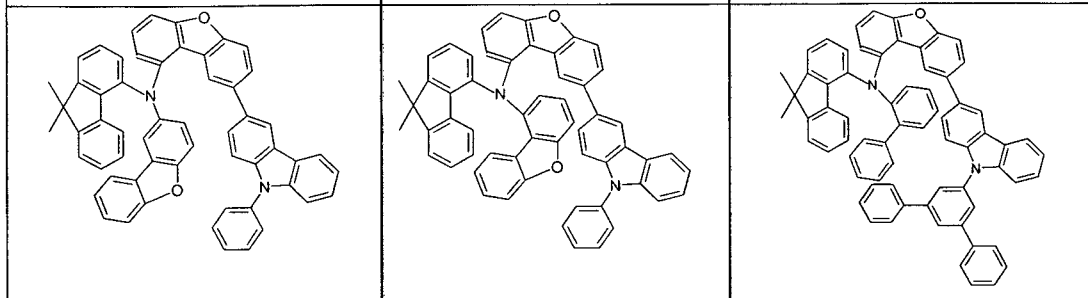


35

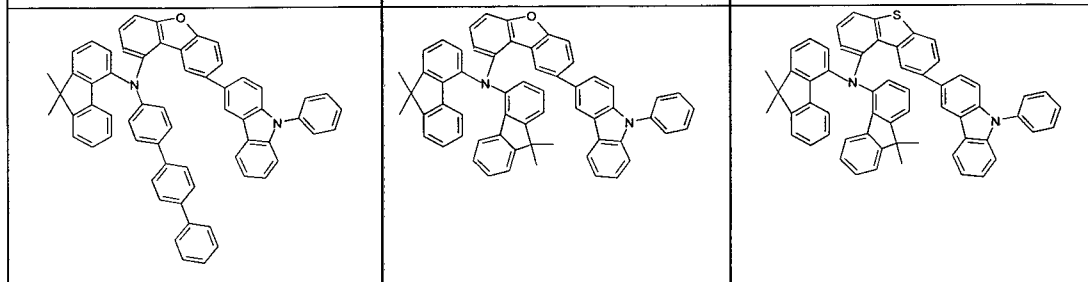
5



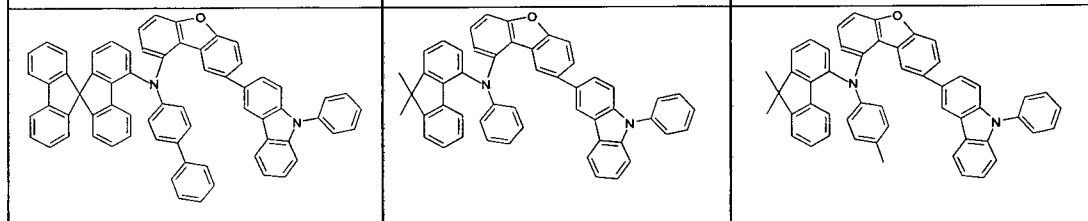
10



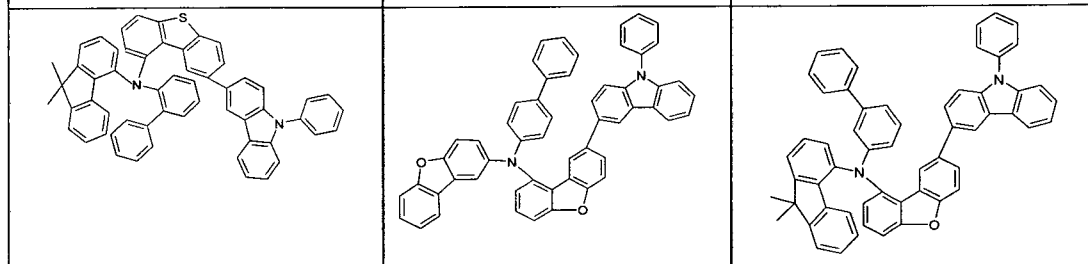
15



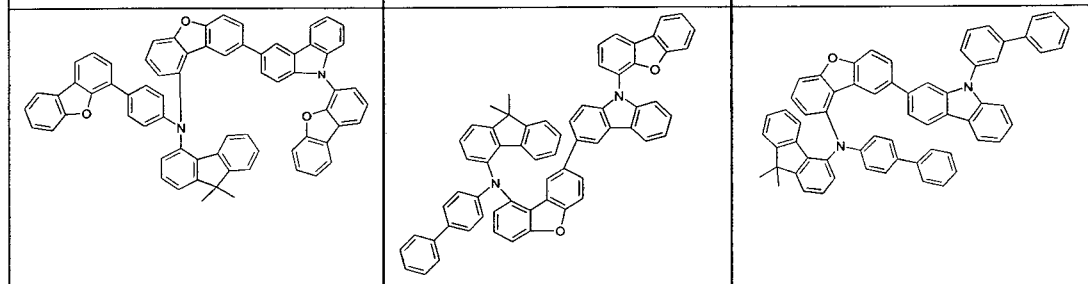
20



25

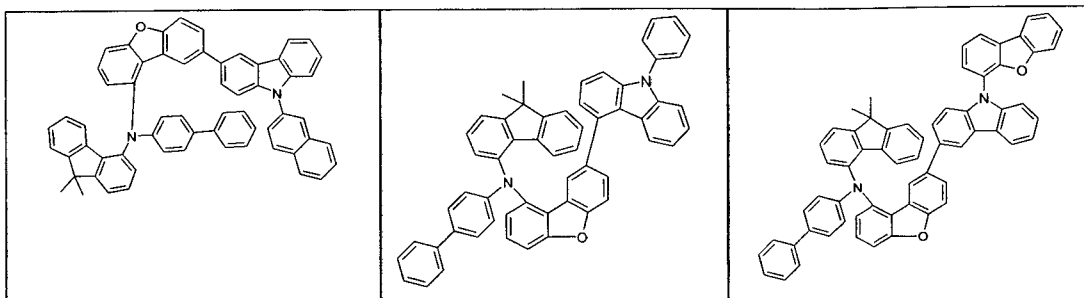


30

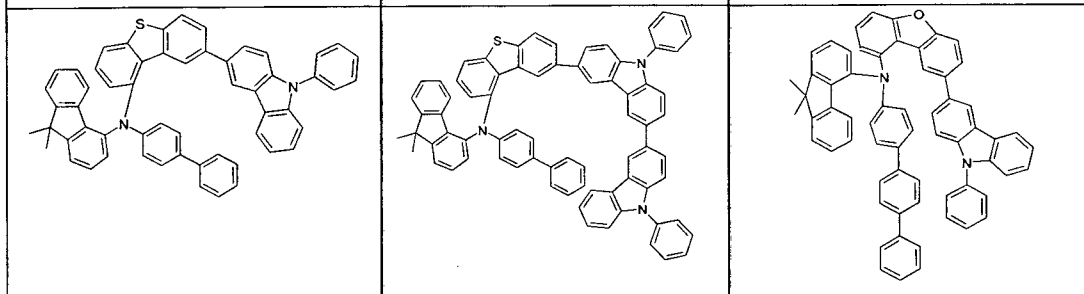


35

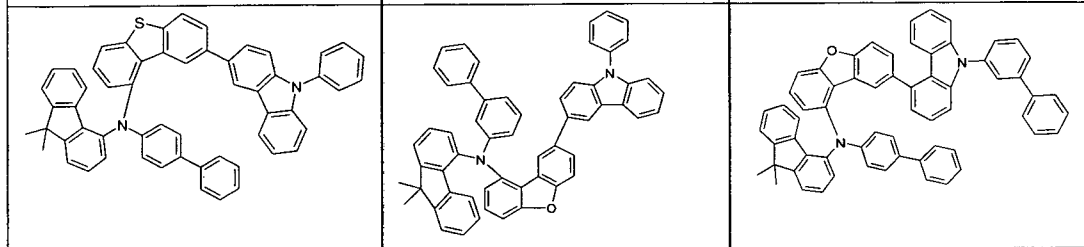
5



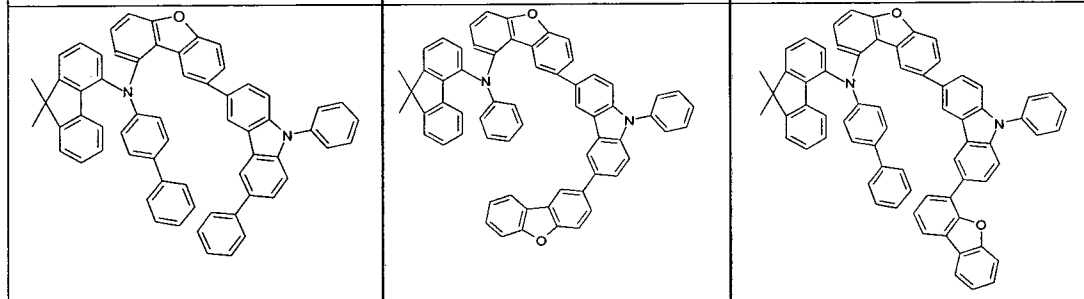
10



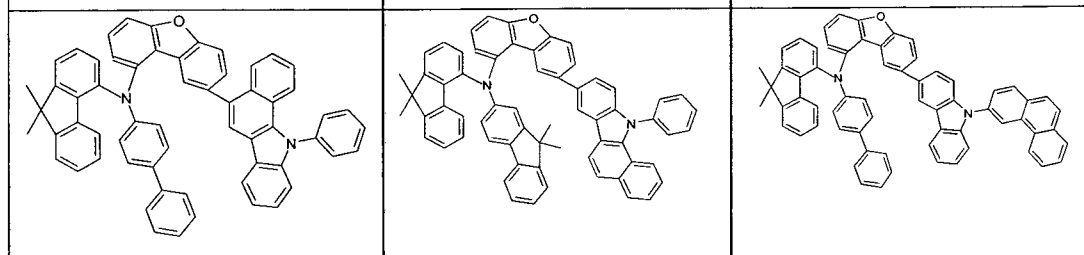
15



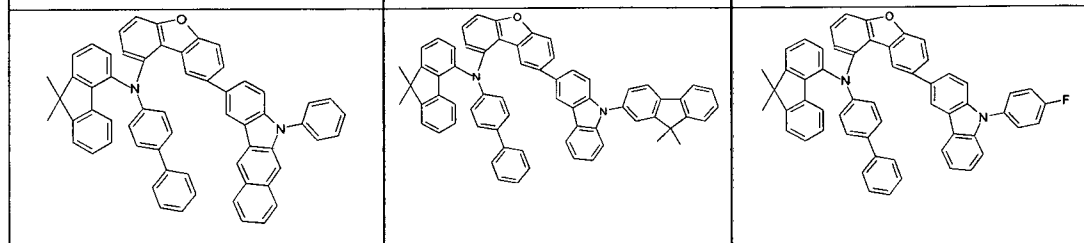
20



25



30



35

5

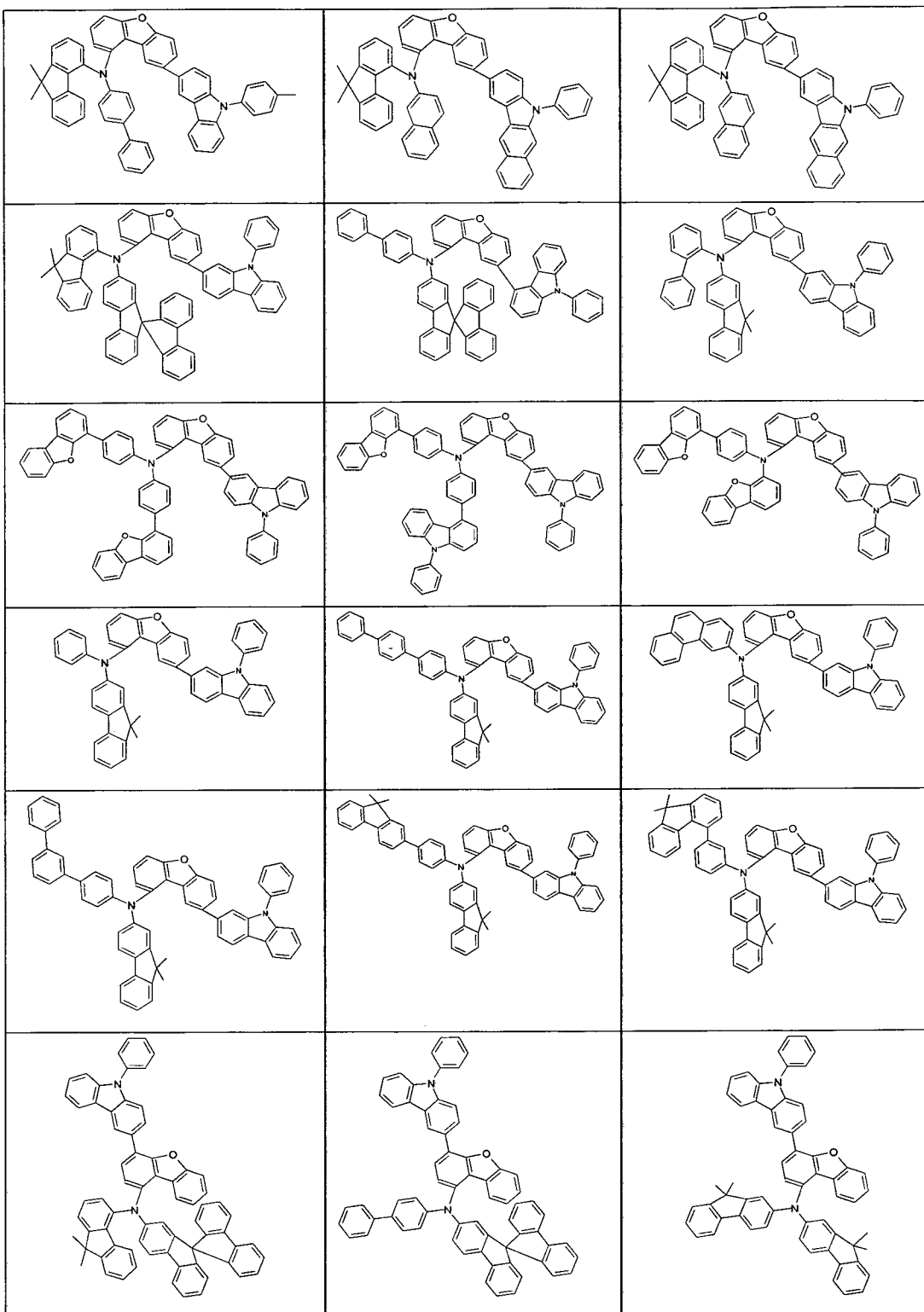
10

15

20

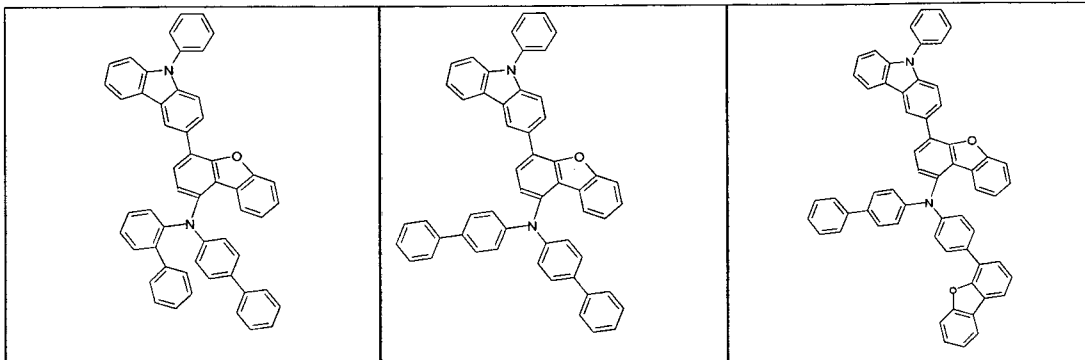
25

30

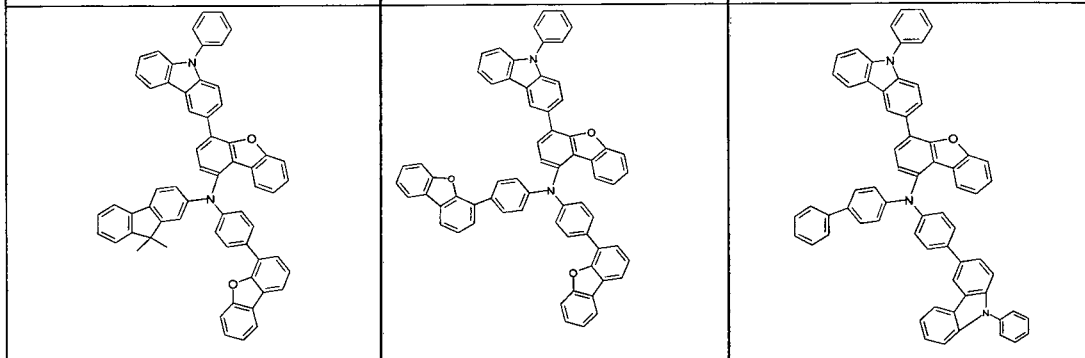


35

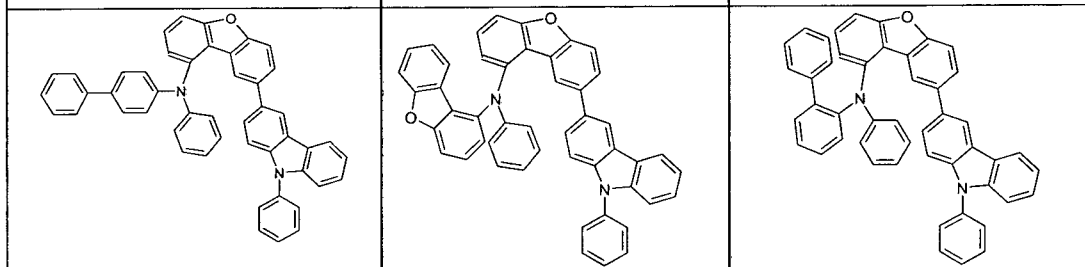
5



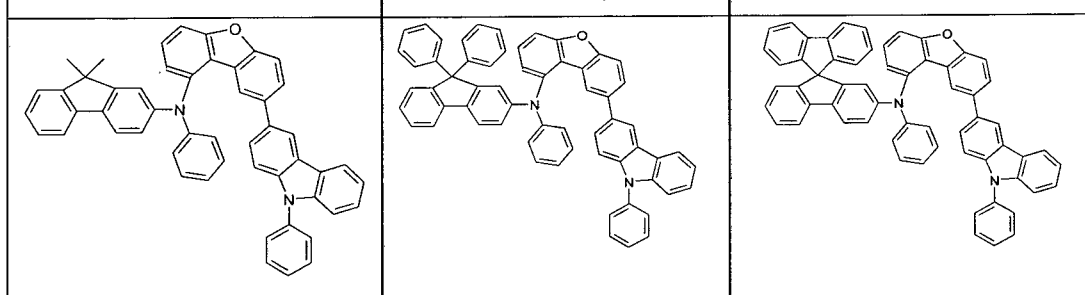
10



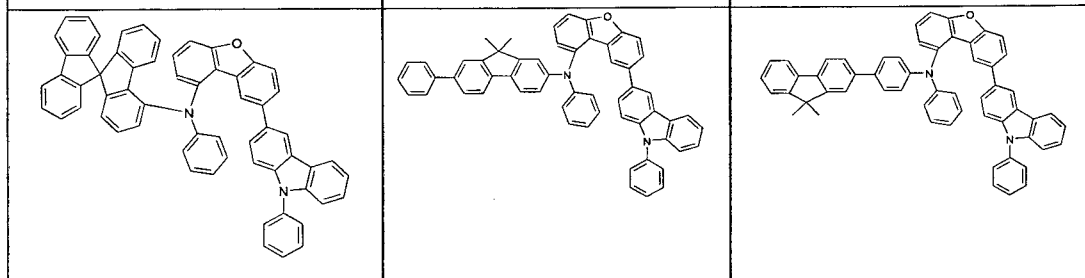
15



20



25



30

35

5

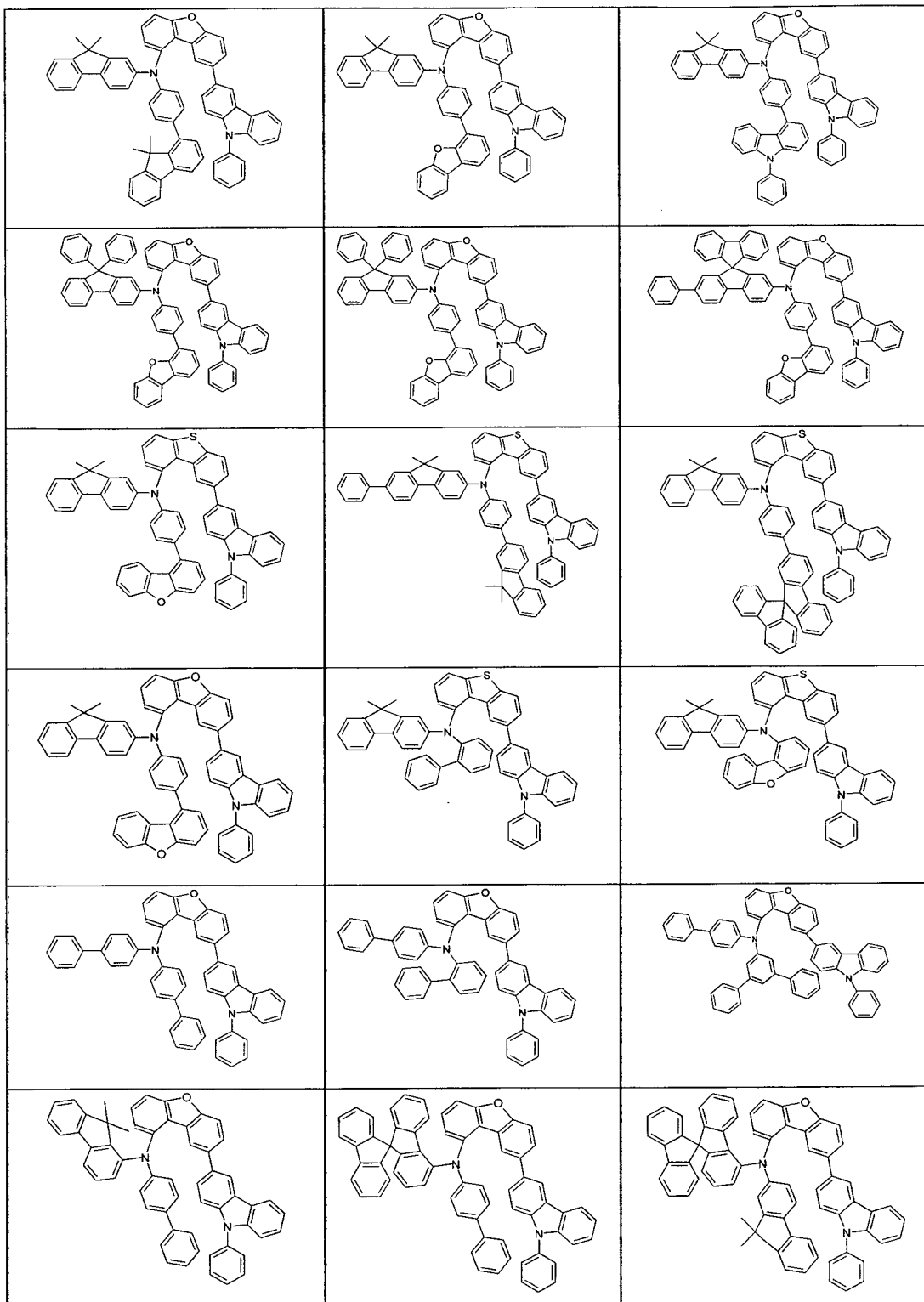
10

15

20

25

30



35

5

10

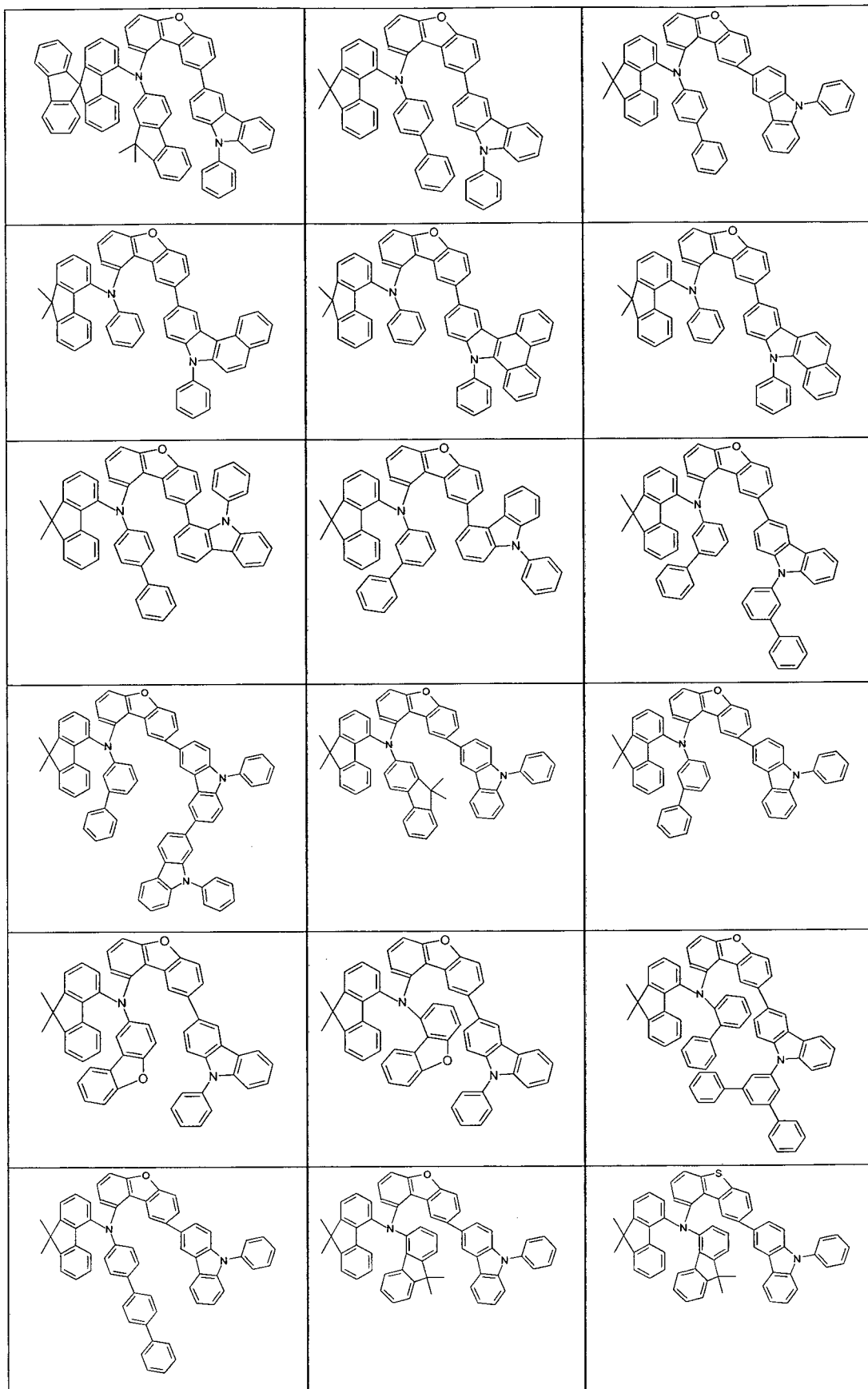
15

20

25

30

35



5

10

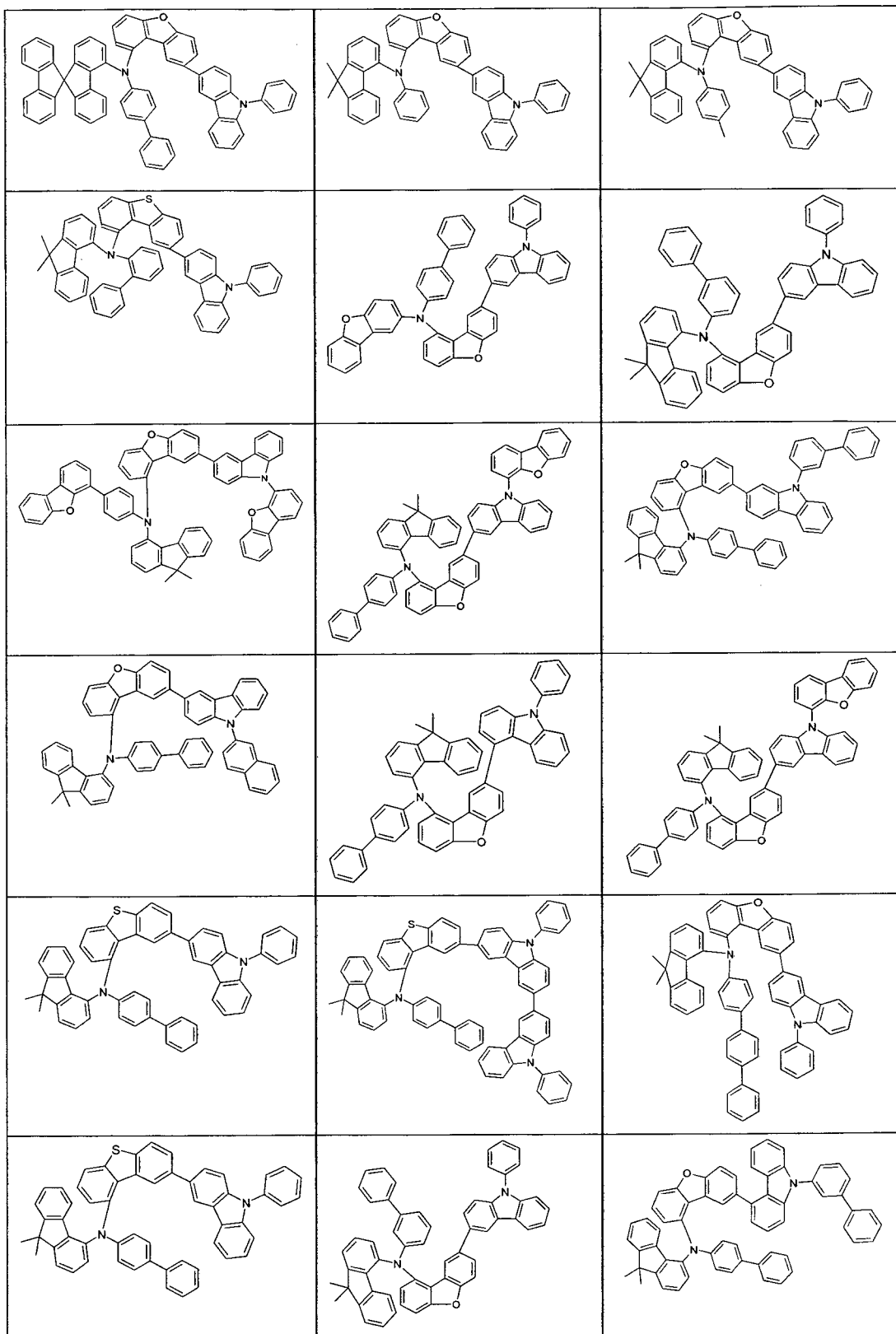
15

20

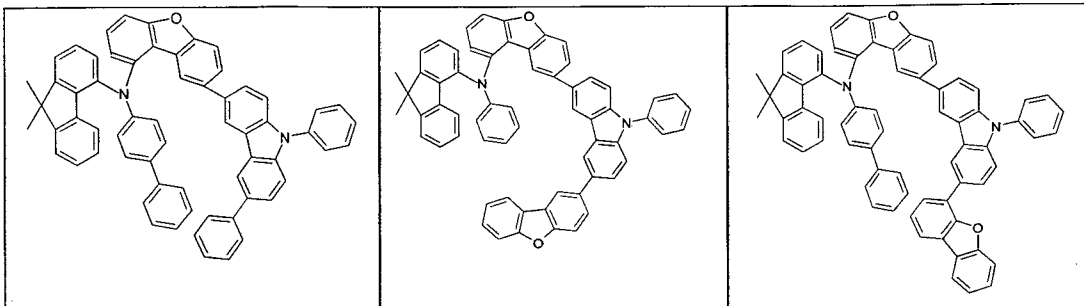
25

30

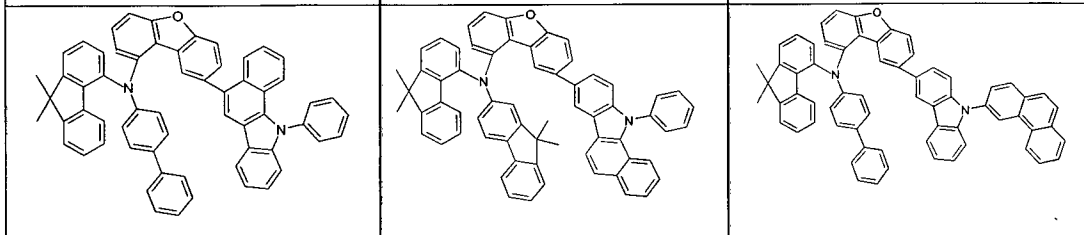
35



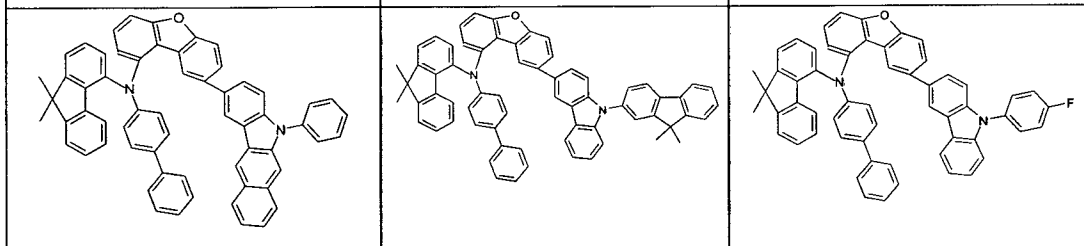
5



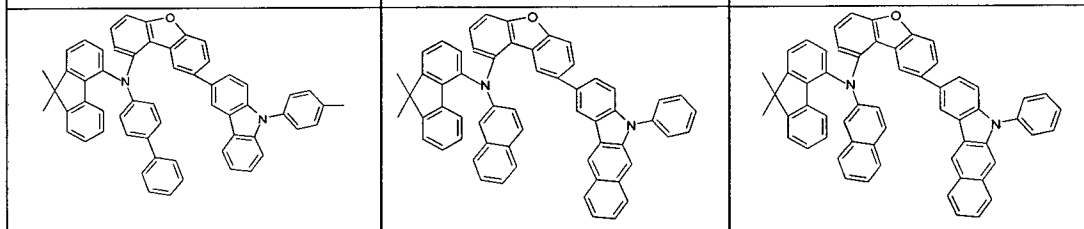
10



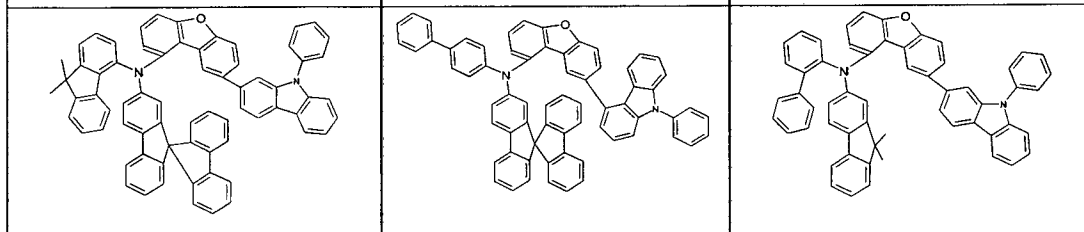
15



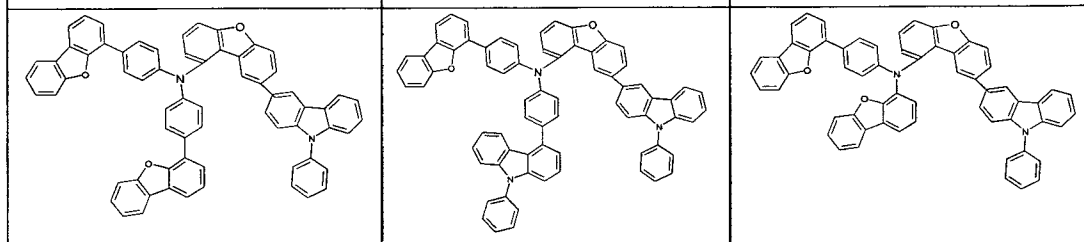
20



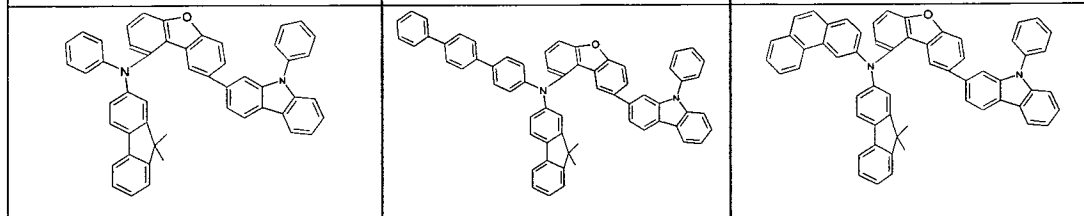
25



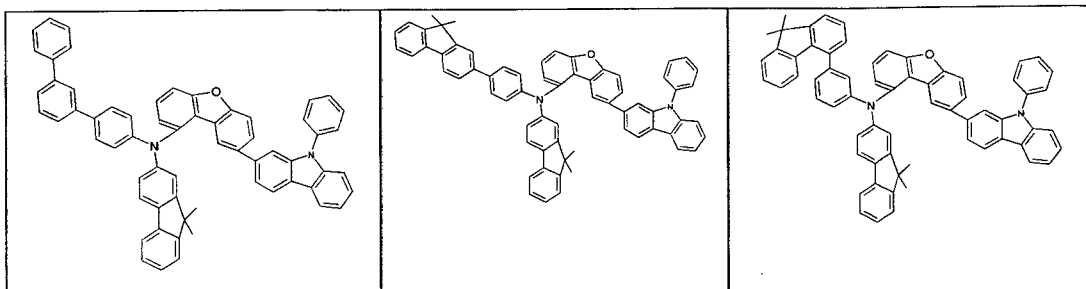
30



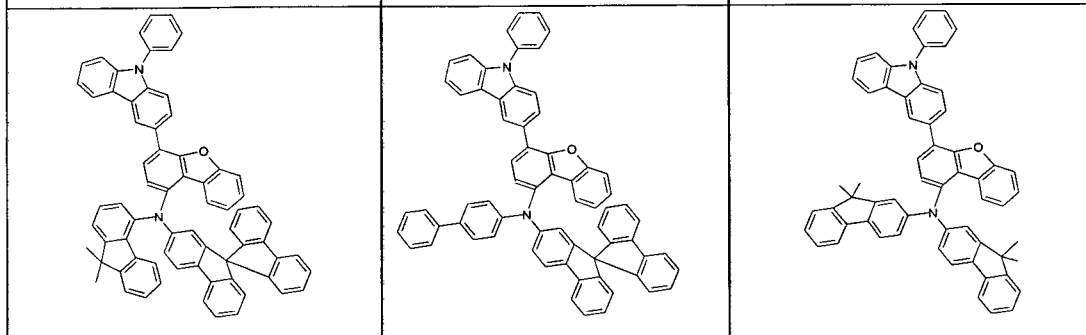
35



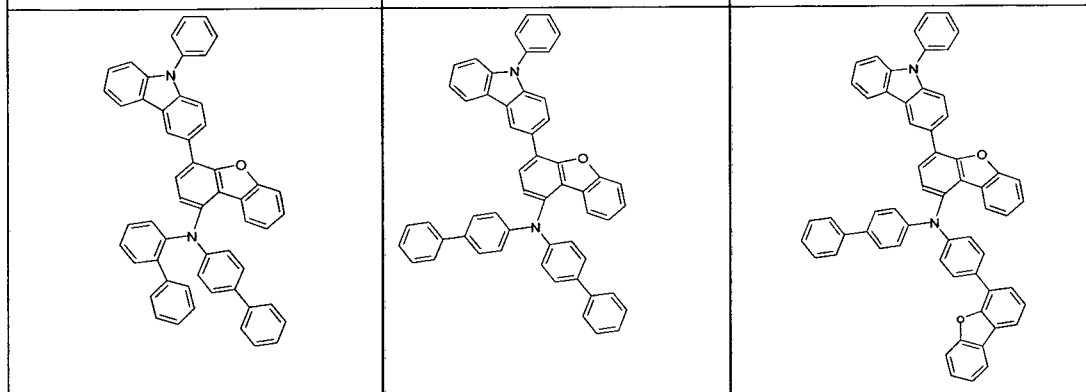
5



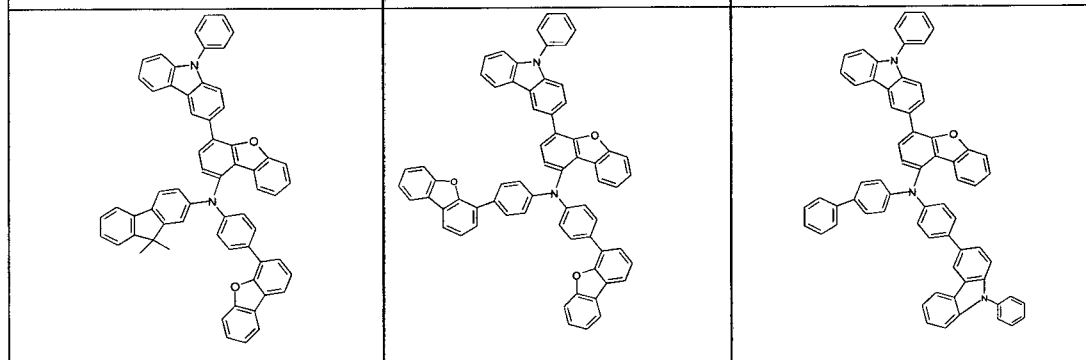
10



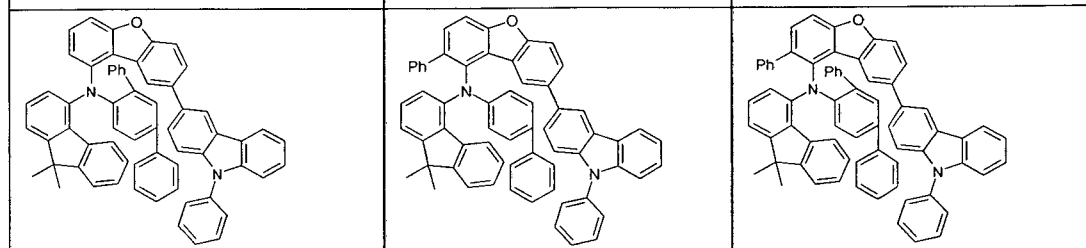
15



20



25



30

35

5

10

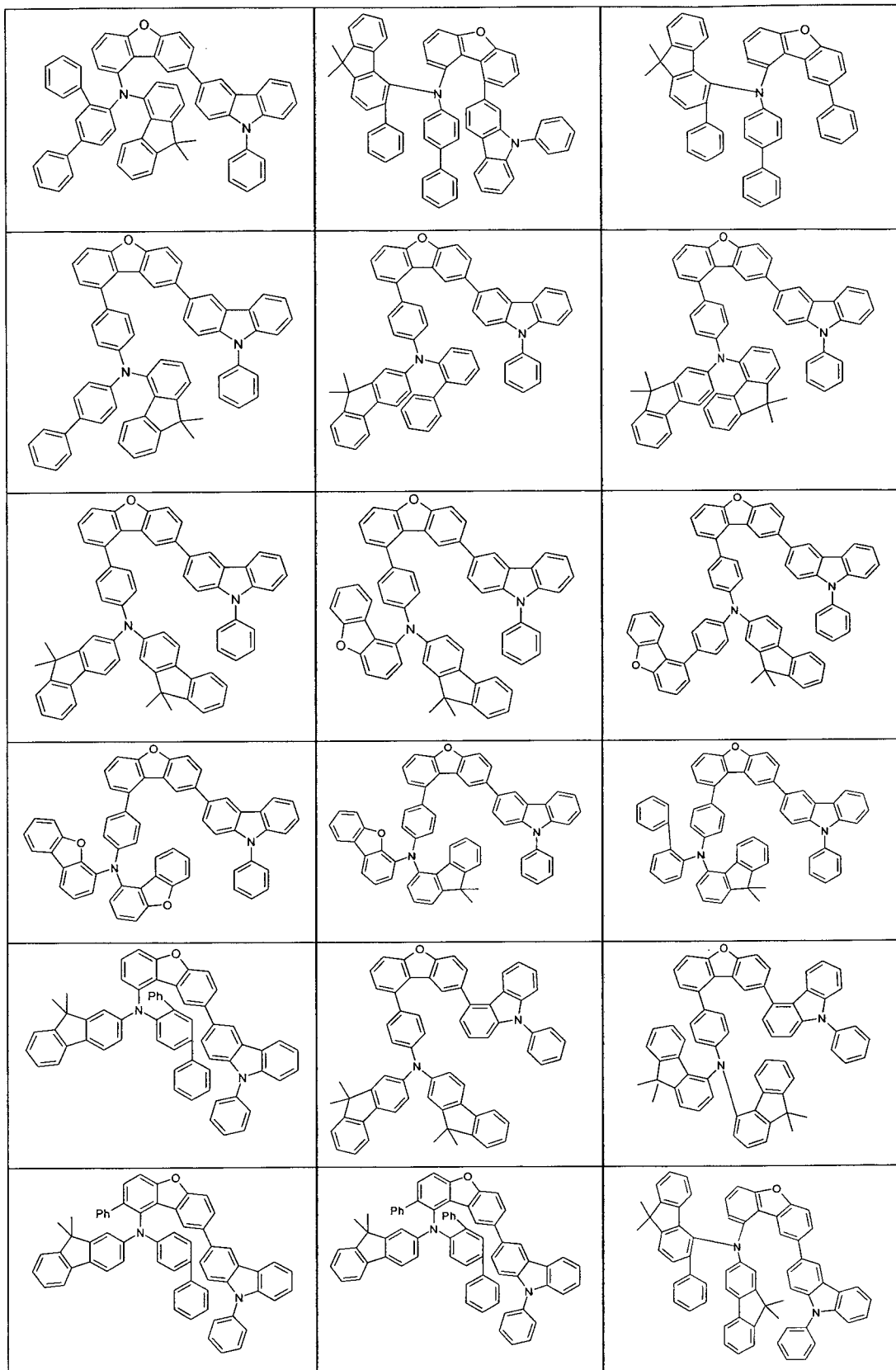
15

20

25

30

35



5

10

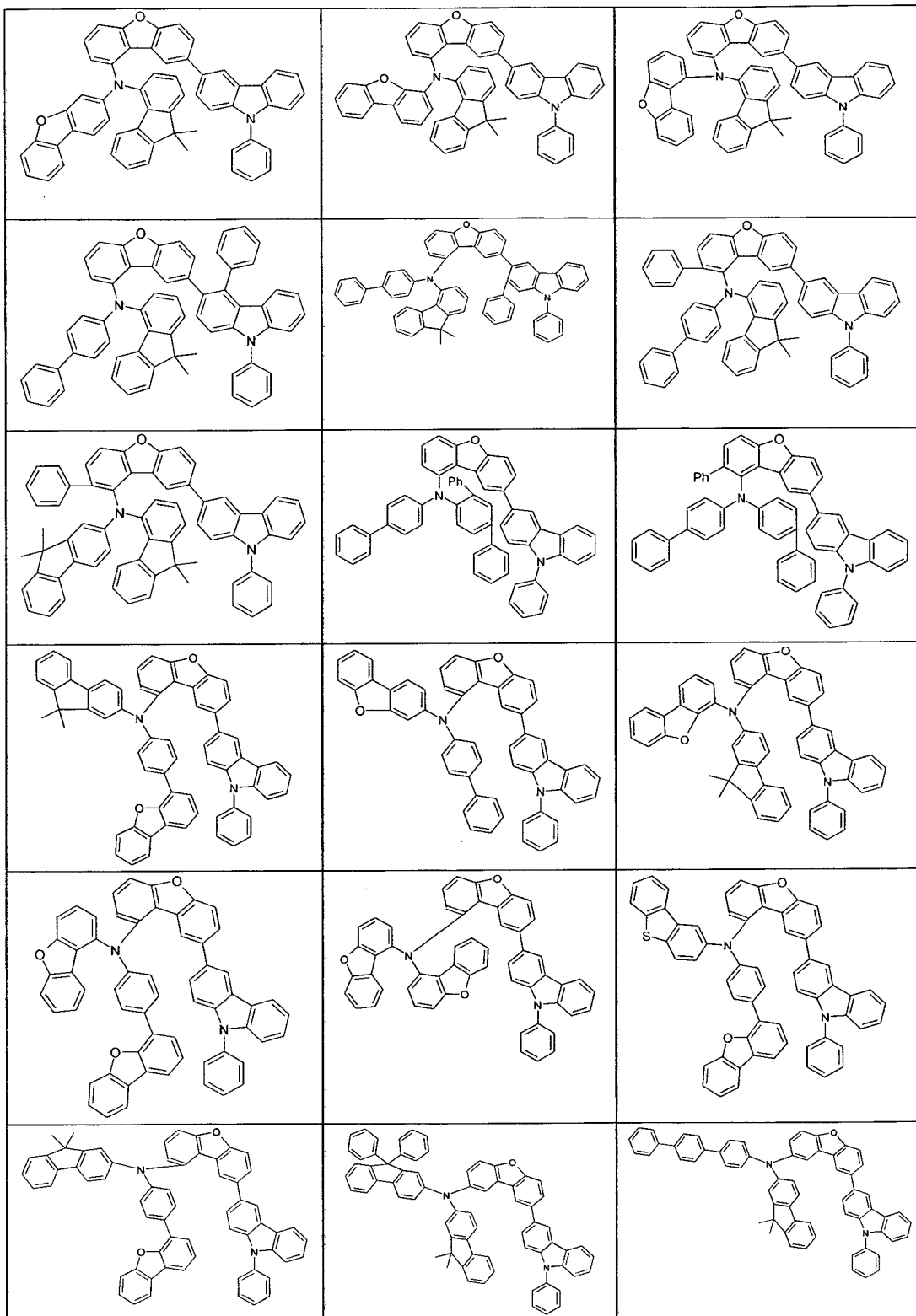
15

20

25

30

35



5

10

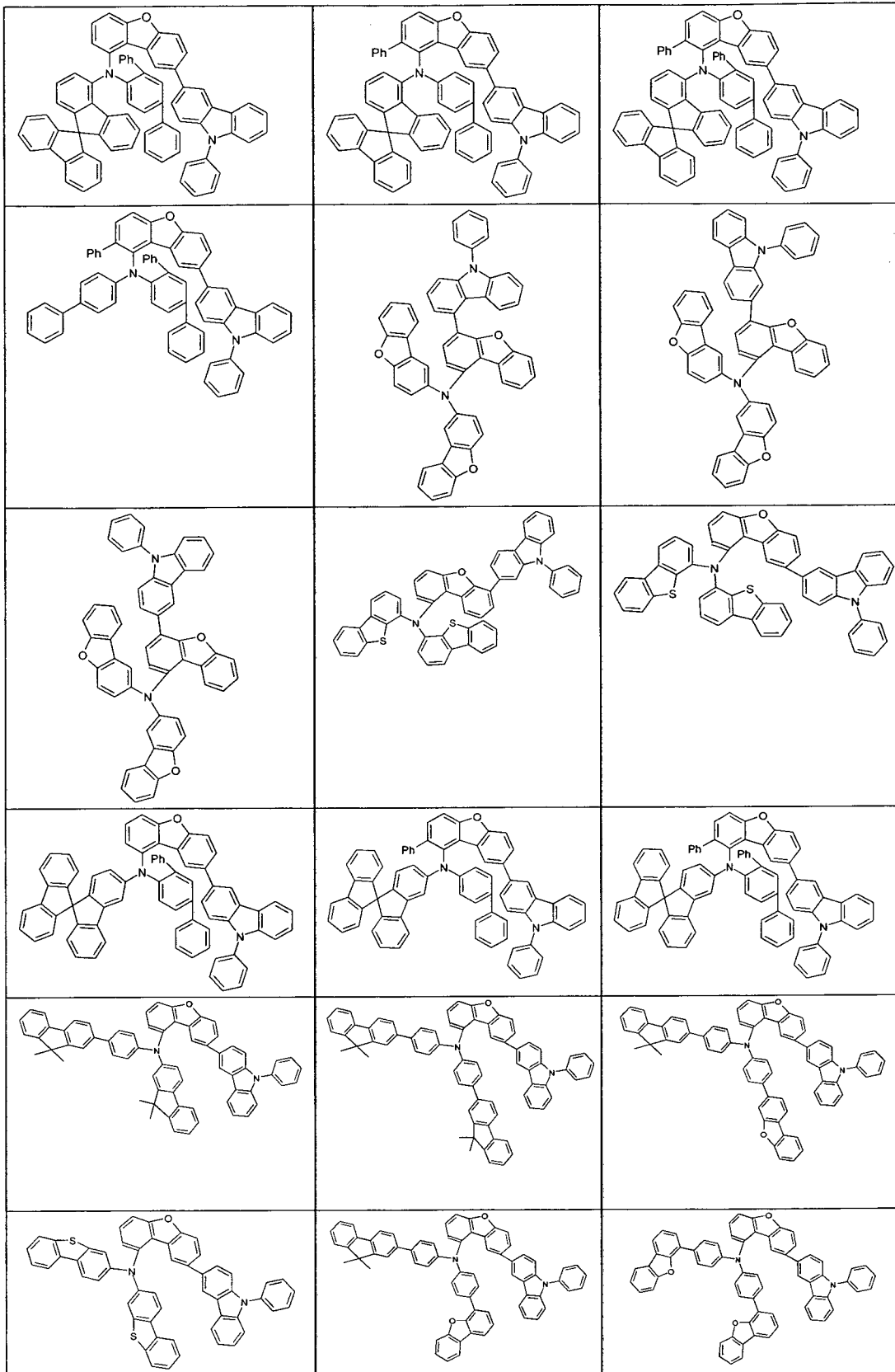
15

20

25

30

35



5

10

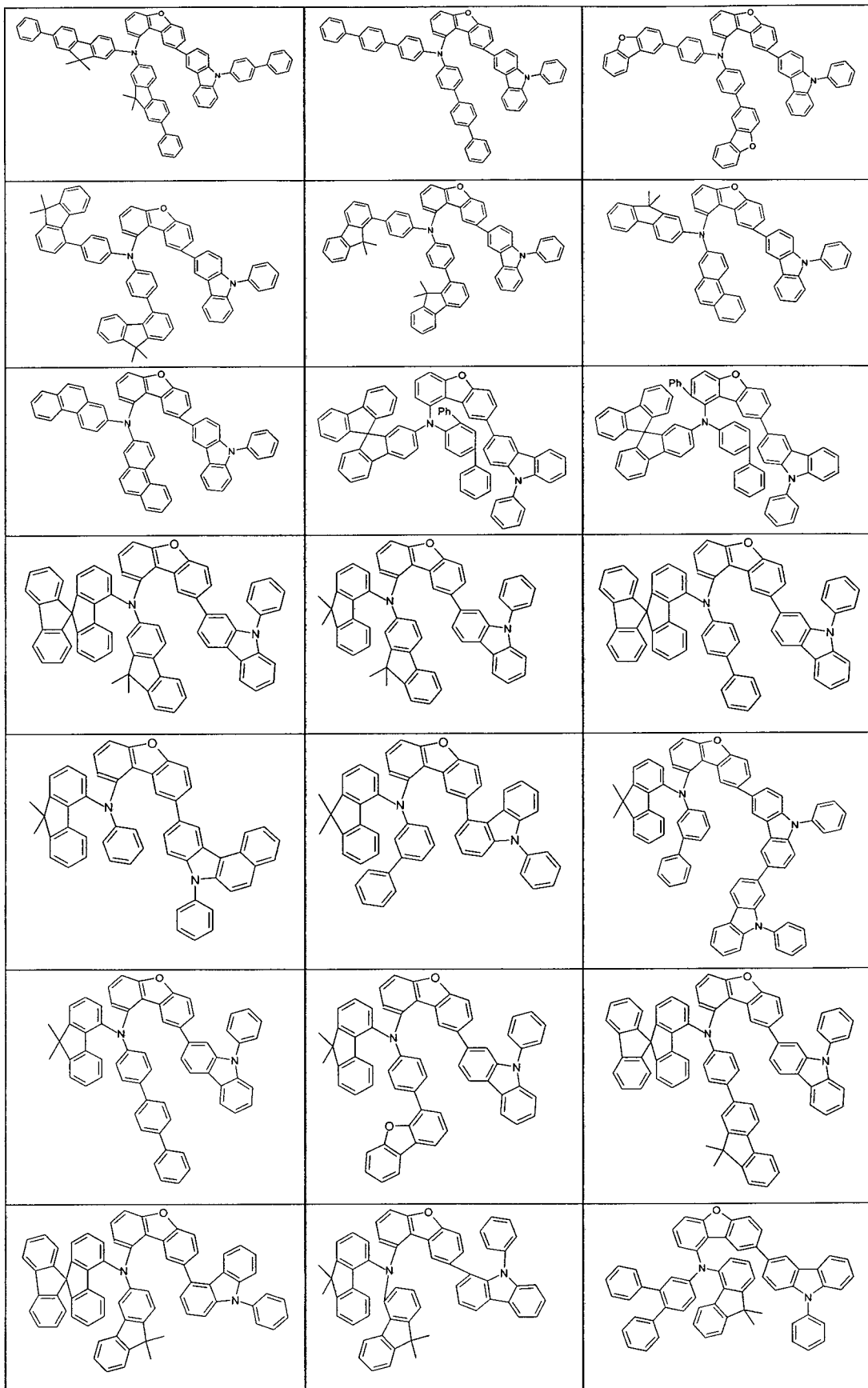
15

20

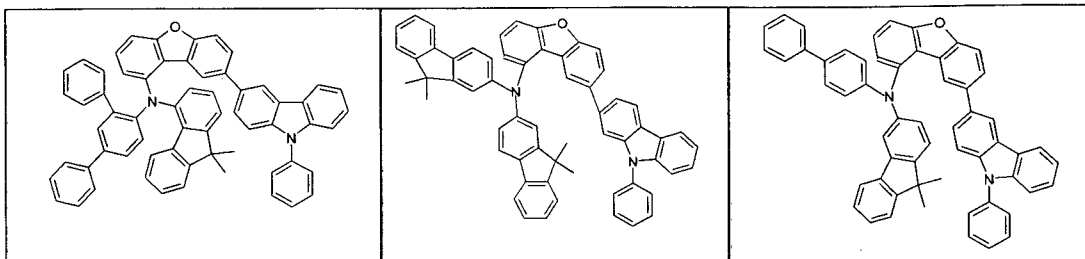
25

30

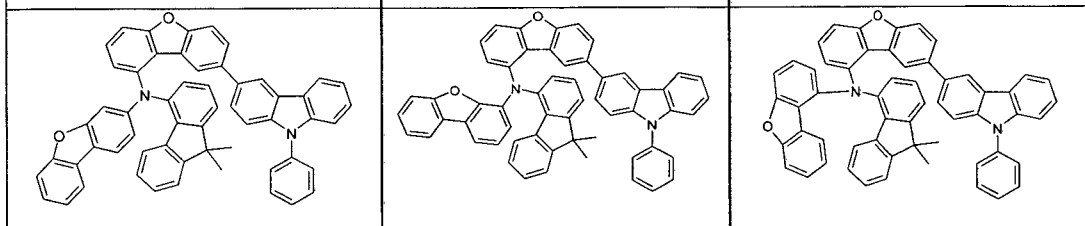
35



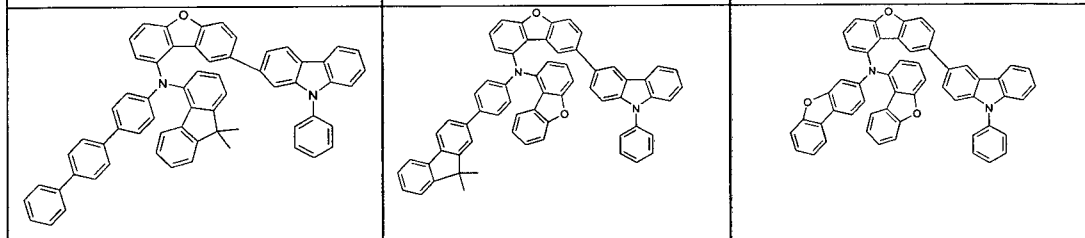
5



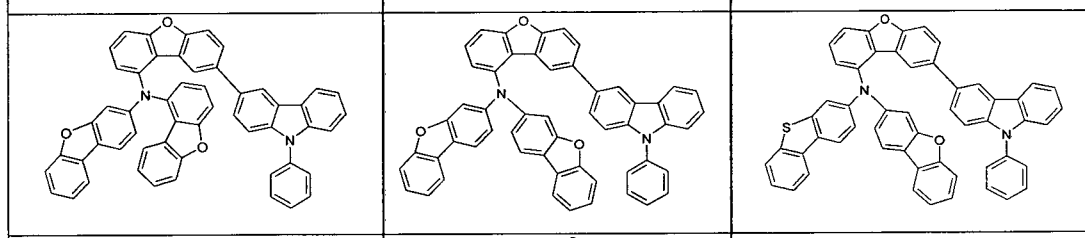
10



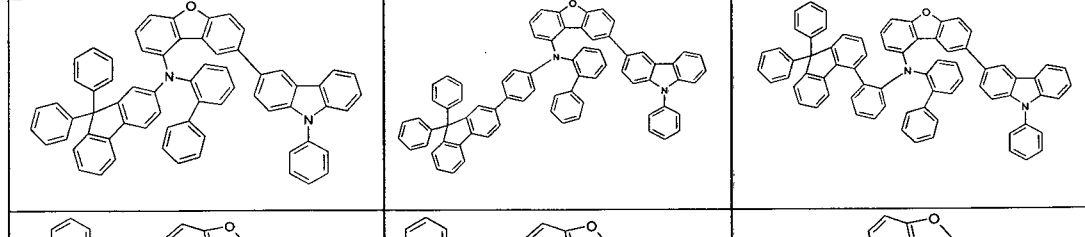
15



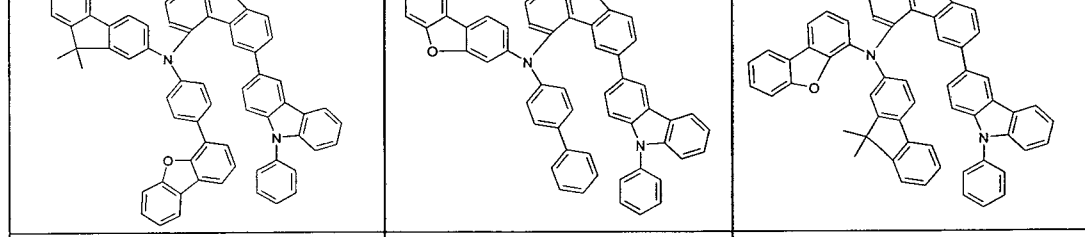
20



25

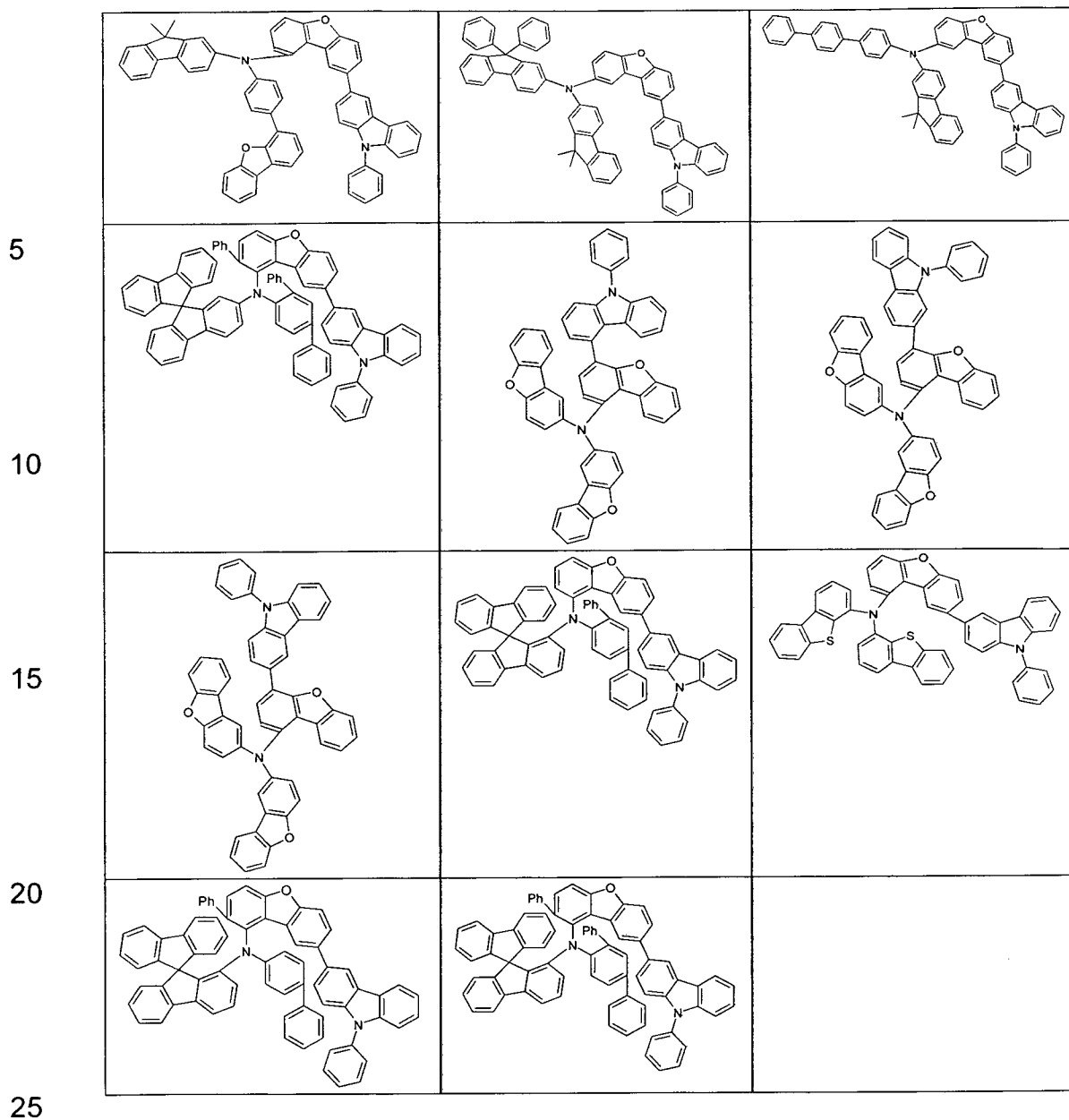


30



35

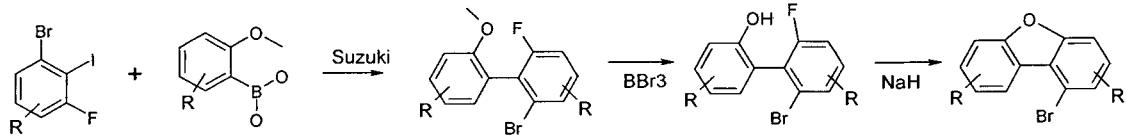
-52-



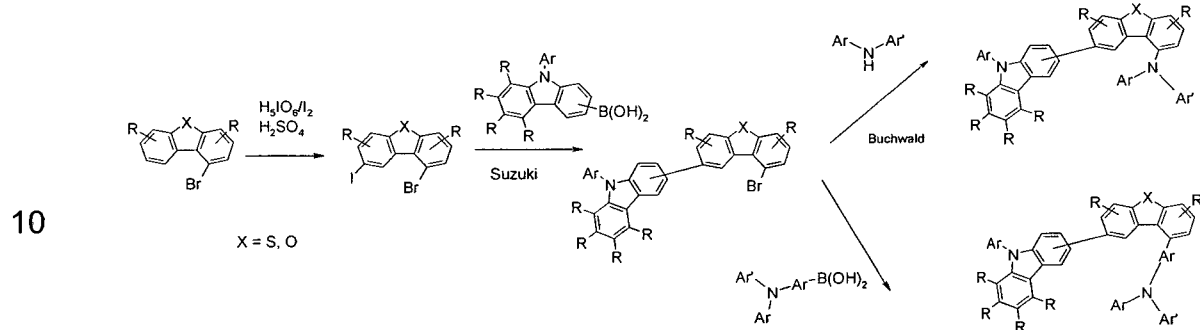
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Bromierung, Suzuki-Kupplung, Ullmann-Kupplung, Hartwig-Buchwald-Kupplung, etc., dargestellt werden. Ein geeignetes Syntheseverfahren ist allgemein im folgenden Schema 1 und Schema 2 dargestellt.

-53-

Schema 1



5 Schema 2



10

15 Dabei steht R entsprechend den Formeln (1) oder (2) für R, R¹, oder R², bzw. Ar, Ar¹ für Ar oder Ar³.

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

20 Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropylnaphthalin, Pentylbenzol,

35

-54-

Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan, Hexamethylindan oder Mischungen dieser Lösemittel.

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

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

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

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

35

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), 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 farbstoff-sensibilisierten Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), insbesondere phosphoreszierenden OLEDs.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Zwischenschichten (Inter-layer) eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen. Weiterhin geeignet sind Tandem-OLEDs. Es kann sich dabei um fluoreszierende oder um phosphoreszierende Emissionsschichten handeln oder um Hybrid-Systeme, bei denen fluoreszierende und phosphoreszierende Emissionsschichten miteinander kombiniert werden. Eine weiß emittierende Elektro-

lumineszenzvorrichtung kann beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen, aber auch in Kombination mit einem Farbfilter für Vollfarb-Displays verwendet werden.

5 Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2) oder gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter oder
10 für Emitter, die TADF (thermally activated delayed fluorescence) zeigen, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht und/oder Lochinjektionsschicht, je nach genauer Substitution. Dabei gelten
15 die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen auch für die Verwendung der Materialien in organischen elektronischen Vorrichtungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung, insbesondere für eine phosphoreszierende Verbindung, in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße
20 Verbindung als Matrixmaterial enthält.
25

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit Spinmultiplizität > 1 verstanden, insbesondere aus einem angeregten
30 Tripletzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden
35

-57-

Übergangsmetallkomplexe und lumineszierenden Lanthanidkomplexe, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

5 Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel
10 (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Werden die Verbindungen aus Lösung
15 verarbeitet, so werden statt der oben angegebenen Mengen in Vol.-% bevorzugt die entsprechenden Mengen in Gew.-% verwendet.

Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein
20 Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten, insbesondere ein Metall mit dieser Ordnungszahl. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzmitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium,
25 Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden alle lumineszierenden Verbindungen, die die oben genannten Metalle
30 enthalten, als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO
35 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089,

WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO
2011/066898, WO 2011/157339, WO 2012/007086, WO 2014/008982,
WO 2014/023377, WO 2014/094961, WO 2014/094960, WO
2015/036074, WO 2015/104045, WO 2015/117718, WO 2016/015815
und WO 2016/124304 entnommen werden. Generell eignen sich alle
5 phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik
für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem
Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt
sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere
phosphoreszierende Komplexe verwenden.

10 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist
der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2) bzw.
gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen
phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrix-
15 material. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das
weitere Matrixmaterial eine Lochtransportierende Verbindung. In einer
weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das weitere
Matrixmaterial eine elektronentransportierende Verbindung. In nochmals
einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das weitere Matrixmaterial
20 eine Verbindung mit großem Bandabstand, das nicht oder nicht in wesent-
lichem Umfang am Loch- und Elektronentransport in der Schicht beteiligt
ist.

Geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen
25 gemäß Formel (1) oder Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Aus-
führungsformen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone,
aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone,
z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder
WO 2010/006680, Triarylamine, insbesondere Monoamine, z. B. gemäß
30 WO 2014/015935, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbi-
phenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381,
EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolo-
carbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746,
Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO
35 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP

1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol-
5 bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 oder WO 2012/143080, Triphenylen-
10 derivate, z. B. gemäß WO 2012/048781, Lactame, z. B. gemäß WO 2011/116865, WO 2011/137951 oder WO 2013/064206, oder 4-Spirocarbazol-Derivate, z. B. gemäß WO 2014/094963 oder WO 2015/192939. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung
15 vorhanden sein.

15 Bevorzugte Co-Host-Materialien sind Triarylaminderivate, insbesondere Monoamine, Indenocarbazolderivate, 4-Spirocarbazolderivate, Lactame und Carbazolderivate.

20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochinjektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockierschicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht grenzt direkt an die Lochinjektionsschicht oder die Anode an, und/oder die
25 emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder die Elektroneninjectionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 2005/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metallkomplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO
30 2009/030981 beschrieben.

Weiterhin ist es möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Lochtransport- oder Elektronenblockierschicht einzusetzen.
35

In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) oder Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen, verwenden.

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

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden.

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine verbesserte Oxidationsstabilität insbesondere in Lösung auf, insbesondere gegenüber

-61-

üblicherweise verwendeten Diaminen. Dies ist insbesondere für Druckverfahren von Bedeutung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich außerdem durch eine hohe Temperaturstabilität aus, so dass sie im Hochvakuum unzersetzt verdampft werden können. Die Temperaturstabilität erhöht auch die operative Lebensdauer der Verbindungen.

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

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen generell sehr gute Eigenschaften auf. Insbesondere ist bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen die Lebensdauer wesentlich besser im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen gemäß dem Stand der Technik. Dabei sind die weiteren Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere die Effizienz und die Spannung, ebenfalls besser oder zumindest vergleichbar.

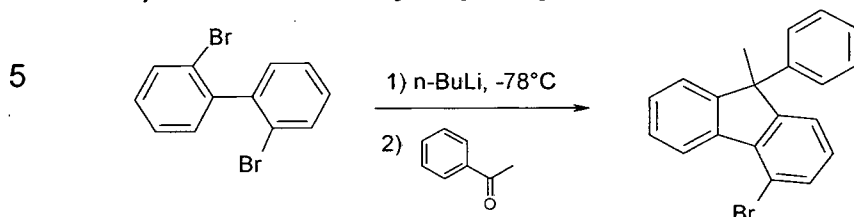
Die Erfindung wird nun durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

30 **Beispiele**

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

Synthesebeispiele

a) 4-Brom-9-methyl-9-phenyl-9H-fluoren

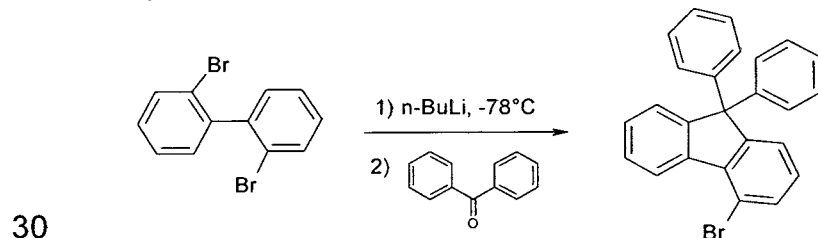


10 30 g (94 mmol) 2,2'-Dibrom-biphenyl werden in einem ausgeheizten Kolben in 200 mL getrocknetem THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 37.7 mL einer 2.5 M-Lösung n-Butyllithium in Hexan (94 mmol) langsam zugetropft (Dauer: ca 1 h). Der Ansatz wird 1 h bei -70 °C nachgerührt. Anschließend werden

15 11.1 mL Acetophenon (94 mmol) in 100 ml THF gelöst und bei -70 °C zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, mit NH₄Cl gequencht und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Die einrotierte Lösung wird vorsichtig mit 300 ml Essigsäure versetzt, und anschließend werden 50 ml rauchende HCl zugegeben. Der Ansatz wird 6 h auf 75 °C erhitzt. Dabei fällt ein

20 weißer Feststoff aus. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 40°C getrocknet. Ausbeute: 25.3 g (75 mmol) (80% der Theorie).

b) 4-Brom-9,9-diphenyl-9H-fluoren



35 37 g (152 mmol) 2,2'-Dibrom-biphenyl werden in einem ausgeheizten Kolben in 300 mL getrocknetem THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 75 mL einer 15%-igen Lösung n-Butyllithium in Hexan (119 mmol) langsam zugetropft (Dauer: ca 1 h). Der Ansatz wird 1 h bei -70 °C nachgerührt. Anschließend werden

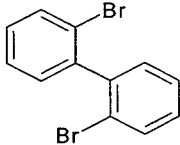
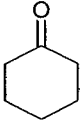
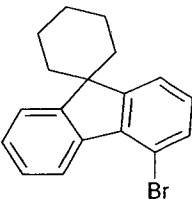
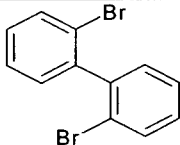

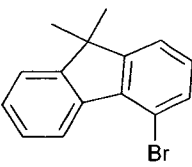
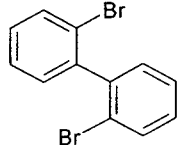
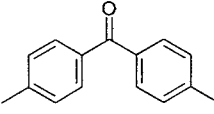
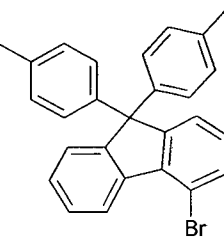
-63-

21.8 g Benzophenon (119 mmol) in 100 ml THF gelöst und bei -70 °C zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, mit NH₄Cl gequenchet und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Die einrotierte Lösung wird vorsichtig mit 510 ml Essigsäure versetzt und anschließend werden 100 ml rauchende HCl zugegeben. Der Ansatz wird 4 h auf 75 °C erhitzt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Ausbeute: 33.2 g (83 mmol) (70% der Theorie).

10

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

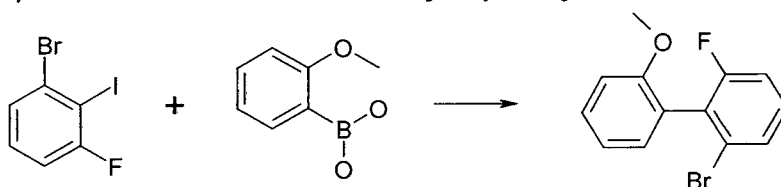
15

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
b1				78%
b2				70%
b3				82%

25

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

30



35

200 g (664 mmol) 1-Brom-3-fluor-2-iodbenzol, 101 g (664 mmol) 2-Methoxyphenylboronsäure und 137.5 g (997 mmol) Natriumtetraborat werden in 1000 mL THF und 600 ml Wasser gelöst und entgast. Es wird

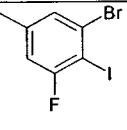
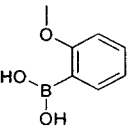
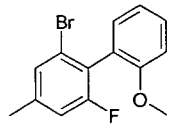
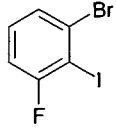
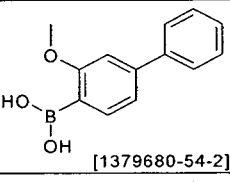
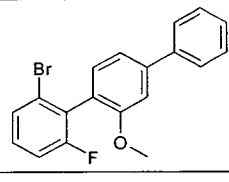
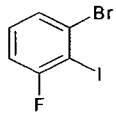
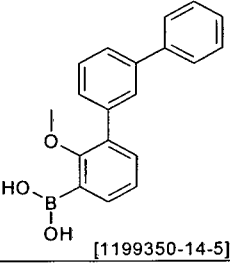
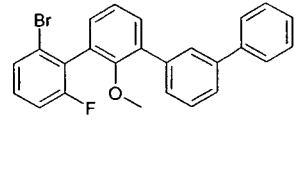
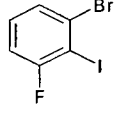
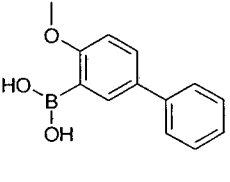
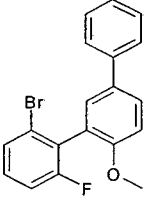
-64-

mit 9.3 g (13,3 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 1 g (20 mmol) Hydraziniumhydroxid versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 70 °C für 48 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol aufgestockt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeignet. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt. Ausbeute: 155 g (553 mmol), 83 % der Theorie.

5

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

10

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
c1	 [1000576-09-9]			77%
c2				74%
c3				76%
c4				71%

30

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



35

112 g (418 mmol) 6-Brom-2-fluor-2'-methoxy-biphenyl werden in 2 L Dichlormethan gelöst und auf 5 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden

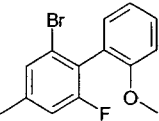
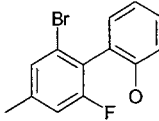
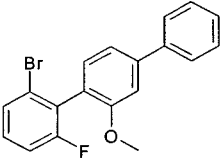
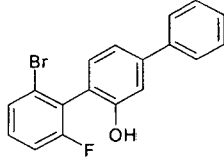
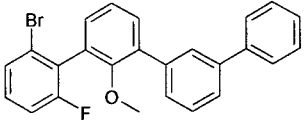
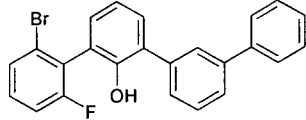
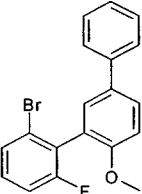
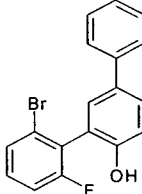
-65-

innerhalb von 90 min. 41.01 ml (431 mmol) Bortribromid zugetropft und über Nacht weiter gerührt. Das Gemisch wird im Anschluss langsam mit Wasser versetzt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, einrotiert und chromatographisch gereinigt. Ausbeute: 104 g (397 mmol), 98 % der Theorie.

5

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

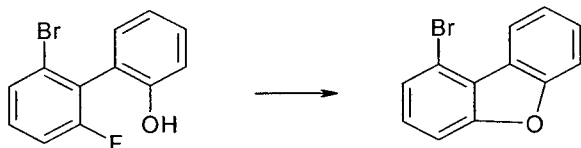
10

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
d1			92%
d2			90%
d3			93%
d4			94%

20

e)1-Brom-dibenzofuran

25



30

111 g (416 mmol) 6'-Brom-2'-fluor-biphenyl-2-ol werden in 2 L DMF (max. 0.003 % H_2O) SeccoSolv® gelöst und auf 5 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden portionsweise 20 g (449 mmol) Natriumhydrid (60% Suspension in Paraffinöl) zugegeben, nach beendeter Zugabe 20 min. nachgerührt und dann für 45 min. auf 100 °C erhitzt. Das Gemisch wird nach dem Abkühlen langsam mit 500 ml Ethanol versetzt, einrotiert und chromatographisch gereinigt. Ausbeute: 90 g (367 mmol), 88.5 % der Theorie.

35

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

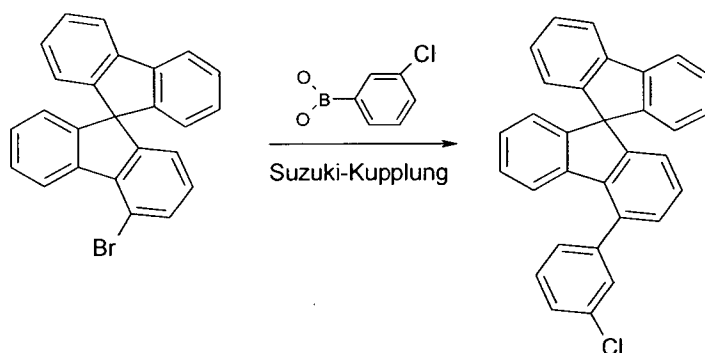
-66-

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
e1			81%
5 e2			78%
10 e3			73%
15 e4			79%

15

f) 4-(3-Chloro-phenyl)-9,9-spirobifluoren

20



25

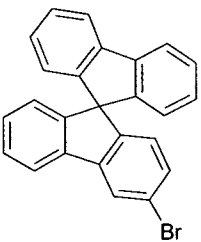
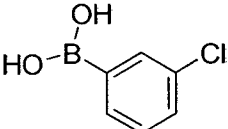
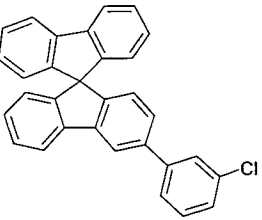
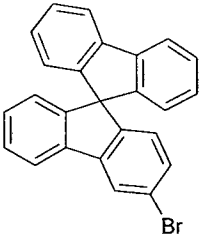
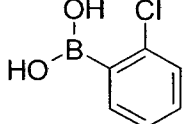
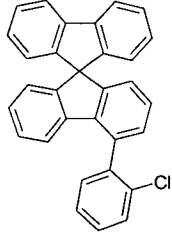
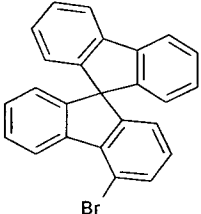
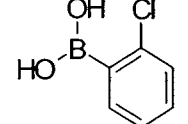
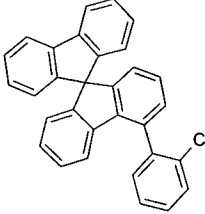
30

21.7 g (139 mmol) 4-Chlorbenzolboronsäure, 50 g (126 mmol) 4-Brom-9,9-spirobifluoren und 208 mL einer wässrigen 2 M K_2CO_3 -Lösung (416 mmol) werden in 300 mL Tetrahydrofuran suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1.45 g (1,26 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 300 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Heptan/ Essigsäureethylester (20:1) erhält man 48 g (89%) 4-(3-Chloro-phenyl)-9,9-spirobifluoren.

35

-67-

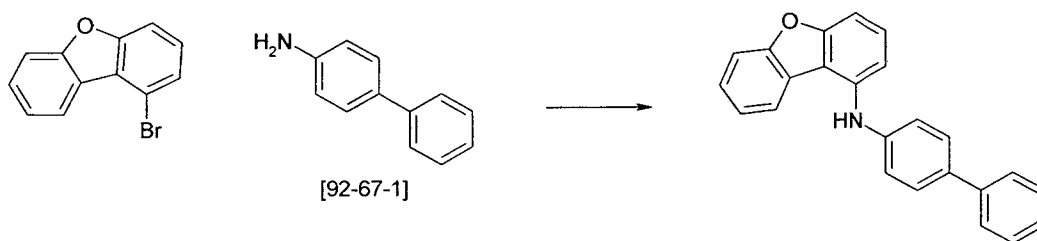
Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5				88%
10				85%
15				89%

20

g) Biphenyl-4-yl-dibenzofuran-1-yl-amin

25



30

30.0 g (177 mmol, 1.0 eq) 4-Aminobiphenyl werden zusammen mit 43.7 g (177 mmol, 1.0 eq) 1-Bromdibenzofuran und 23.4 g (212 mmol, 1.20 eq) Natrium-*tert*-pentoxid [14593-46-5] in 600 ml absolutem Toluol vorgelegt und für 30 Minuten entgast. Anschließend werden 398 mg (1.77 mmol, 0.01 eq) Palladium(II)-acetat [3375-31-3] und 1.46 g (3.56 mmol, 0.02 eq) 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl SPHOS [657408-07-6] zugegeben und der Ansatz über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und

35

-68-

mit 500 ml Wasser extrahiert. Anschließend wird die wässrige Phase dreifach mit Toluol gewaschen, die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der braune Rückstand wird in ca. 200 ml Toluol aufgenommen und über Silicagel filtriert. Zur weiteren Aufreinigung wird eine Umkristallisation aus Toluol/Heptan durchgeführt. Ausbeute: 44 g (133 mmol), 76 % der Theorie.

5

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

10

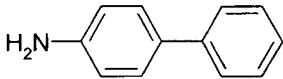
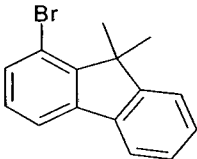
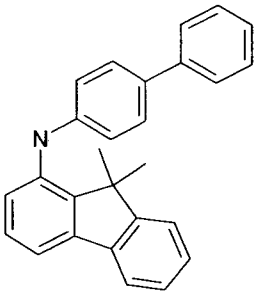
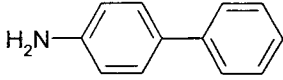
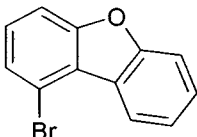
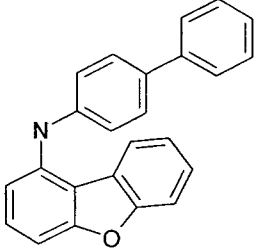
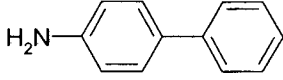
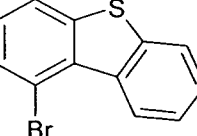
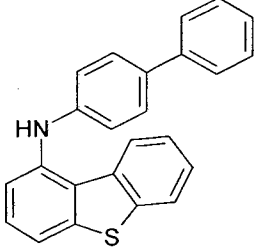
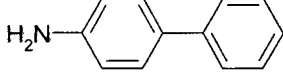
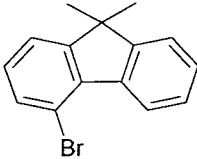
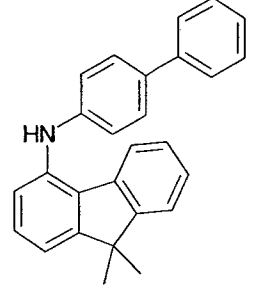
15

20

25

30

35

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt 3	Ausbeute [%]
g1	 [92-67-1]	 [89827-45-2]		45
g2	 [92-67-1]	 [50548-45-3]		61
g3	 [92-67-1]	 [65642-94-6]		68
g4	 [92-67-1]	 [942615-32-9]		34

5

10

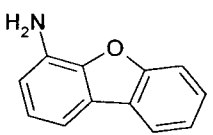
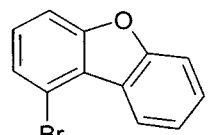
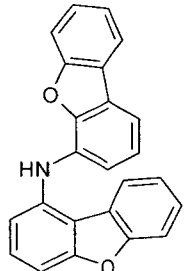
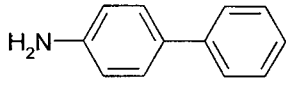
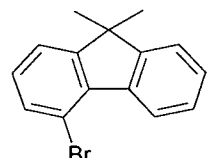
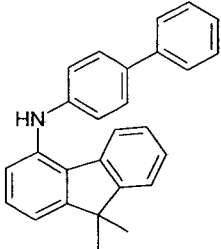
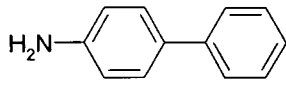
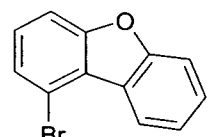
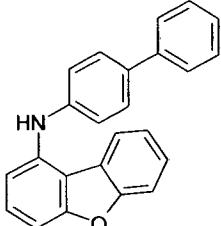
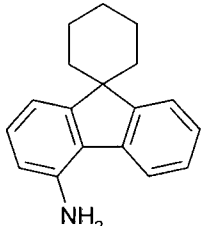
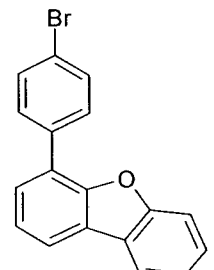
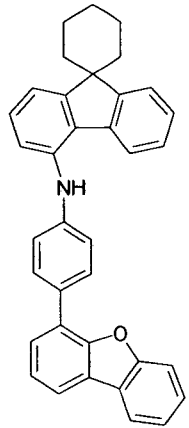
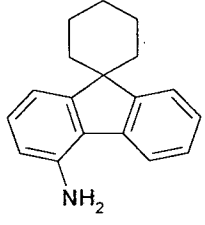
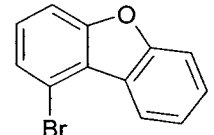
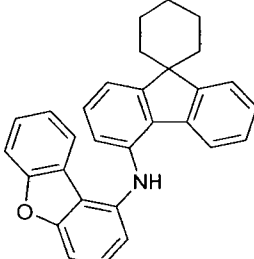
15

20

25

30

35

g5	 <p>[50548-43-1]</p>	 <p>[50548-45-3]</p>		73
g6	 <p>[92-67-1]</p>	 <p>[942615-32-9]</p>		51
g7	 <p>[92-67-1]</p>	 <p>[50548-45-3]</p>		65
g8	 <p>[18998-24-8]</p>	 <p>[1225053-54-2]</p>		62
g9	 <p>[18998-24-8]</p>	 <p>[50548-45-3]</p>		43

5

10

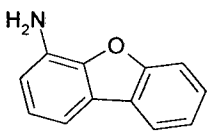
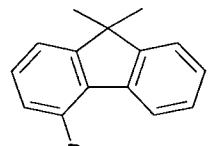
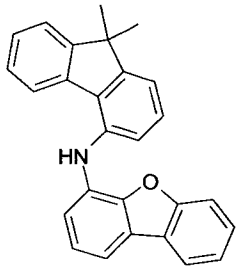
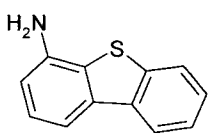
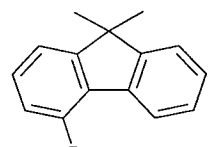
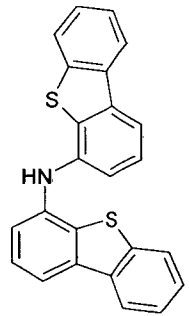
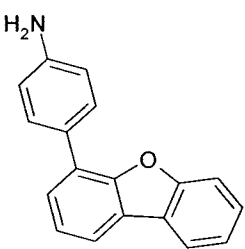
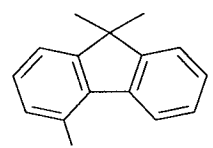
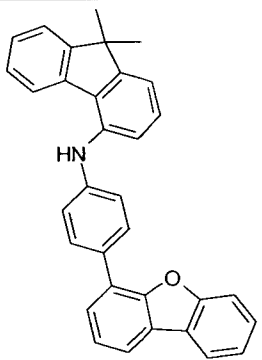
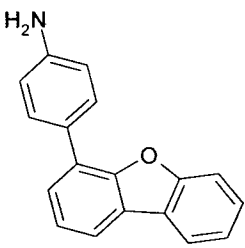
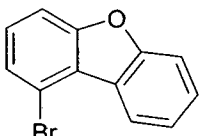
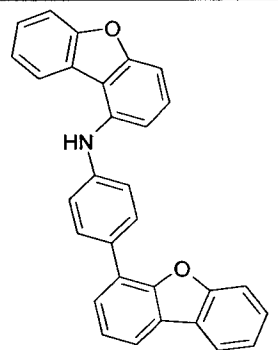
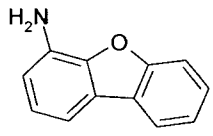
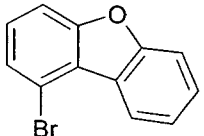
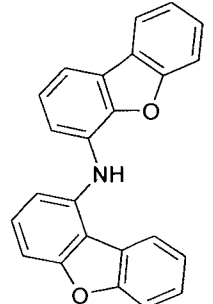
15

20

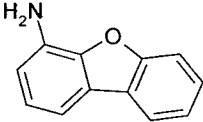
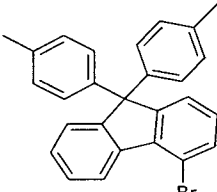
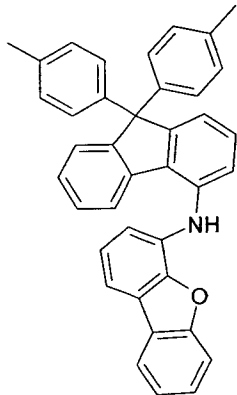
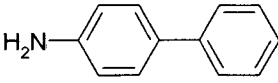
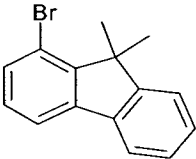
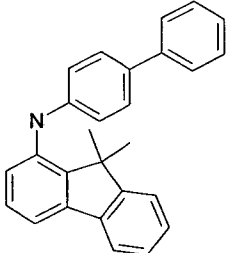
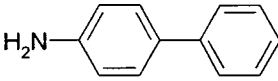
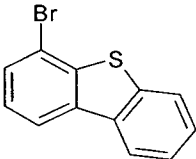
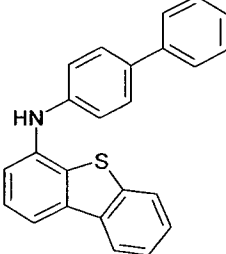
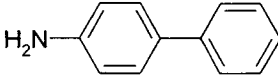
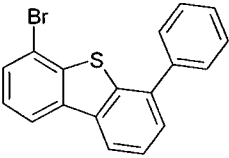
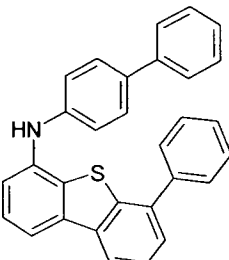
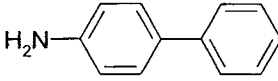
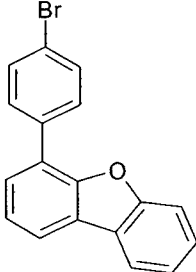
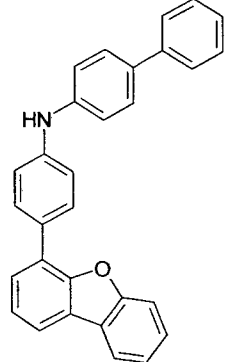
25

30

35

g10	 <p>[50548-43-1]</p>	 <p>[942615-32-9]</p>		34
g11	 <p>[72433-66-0]</p>	 <p>[942615-32-9]</p>		55
g12	 <p>[578027-21-1]</p>	 <p>[942615-32-9]</p>		62
g13	 <p>[578027-21-1]</p>	 <p>[50548-45-3]</p>		70
g14	 <p>[50548-43-1]</p>	 <p>[50548-45-3]</p>		77

5

<p>g15</p>	 <p>[50548-43-1]</p>			<p>75</p>
<p>g16</p>	 <p>[92-67-1]</p>	 <p>[89827-45-2]</p>		<p>45</p>
<p>g17</p>	 <p>[92-67-1]</p>	 <p>[97511-05-2]</p>		<p>68</p>
<p>g18</p>	 <p>[92-67-1]</p>	 <p>[1415844-67-5]</p>		<p>34</p>
<p>g19</p>	 <p>[92-67-1]</p>	 <p>[1225053-54-2]</p>		<p>78</p>

35

5

10

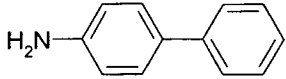
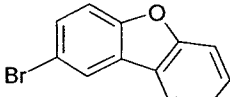
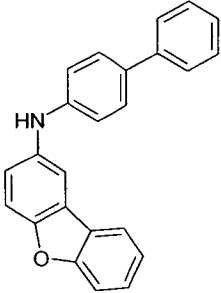
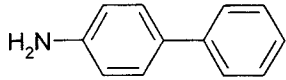
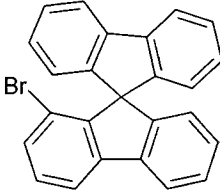
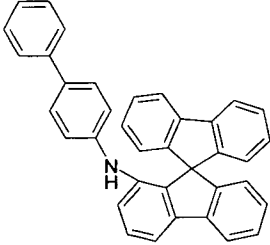
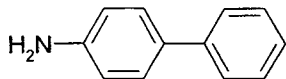
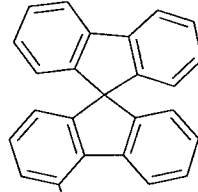
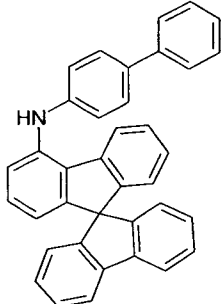
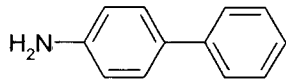
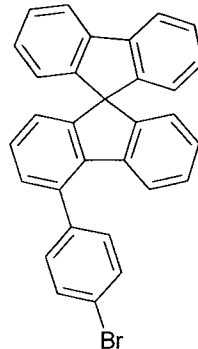
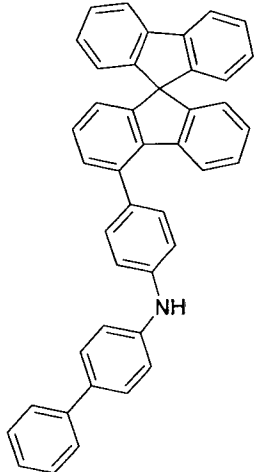
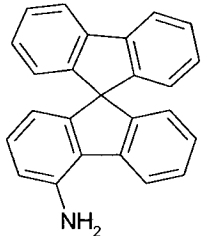
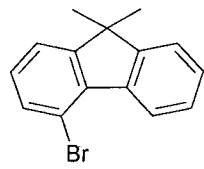
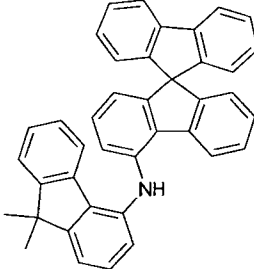
15

20

25

30

35

g20	 <p>[92-67-1]</p>	 <p>[86-76-0]</p>		51
g21	 <p>[92-67-1]</p>	 <p>[1450933-18-2]</p>		23
g22	 <p>[92-67-1]</p>	 <p>[1161009-88-6]</p>		55
g23	 <p>[92-67-1]</p>	 <p>[1421789-08-3]</p>		68
g24	 <p>[1579281-06-3]</p>	 <p>[942615-32-9]</p>		29

5

10

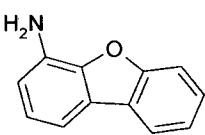
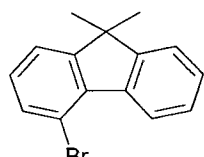
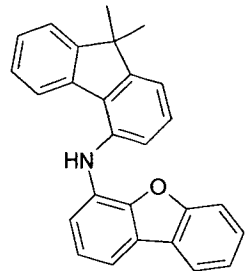
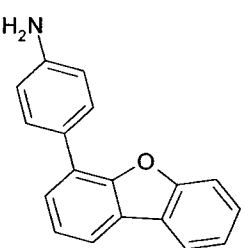
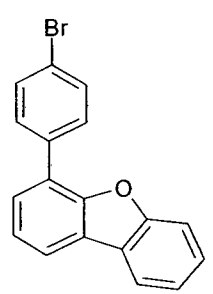
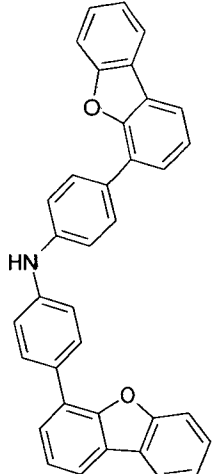
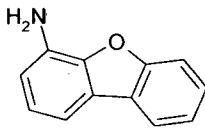
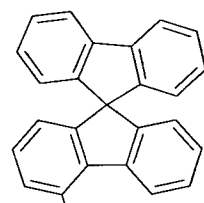
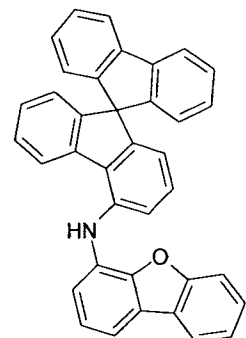
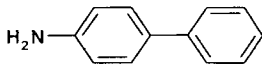
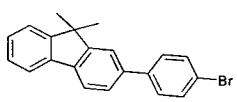
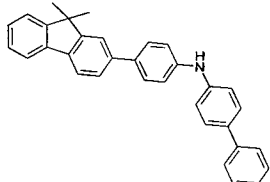
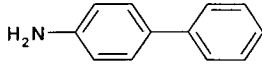
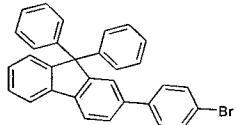
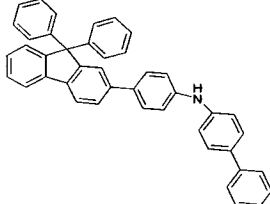
15

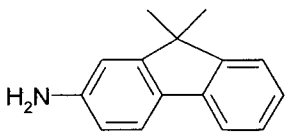
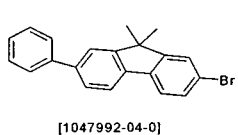
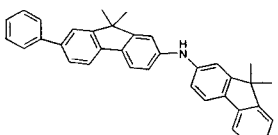
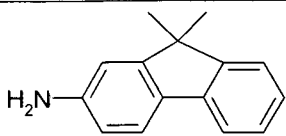
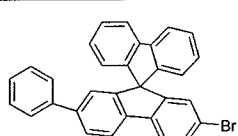
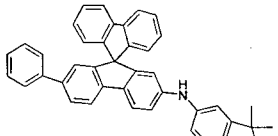
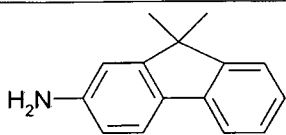
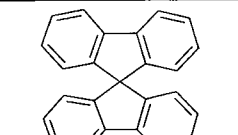
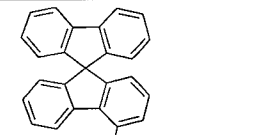
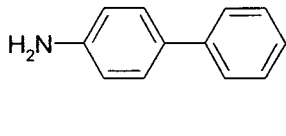
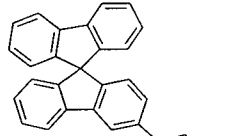
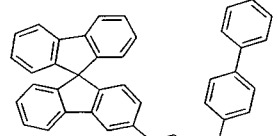
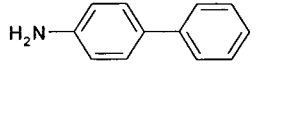
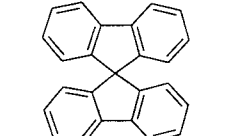
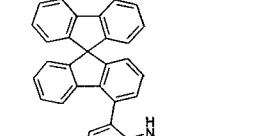
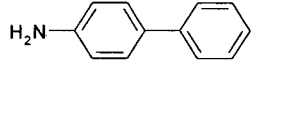
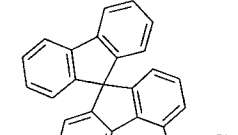
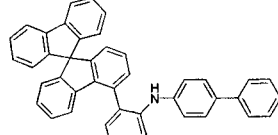
20

25

30

35

g25	 <p>[50548-43-1]</p>	 <p>[942615-32-9]</p>		34
g26	 <p>[578027-21-1]</p>	 <p>[1225053-54-2]</p>		72
g27	 <p>[50548-43-1]</p>	 <p>[1161009-88-6]</p>		45
g28		 <p>[574750-94-0]</p>		56
g29		 <p>[736928-23-7]</p>		63

5	g30  [108714-73-4]	 [1047992-04-0]		60
10	g31  [108714-73-4]	 [1361305-36-3]		69
15	g32  [108714-73-4]	 [1361305-36-3]		66
20	g33  [108714-73-4]	 [1361305-36-3]		68
25	g34  [108714-73-4]	 [1361305-36-3]		71
30	g35  [108714-73-4]	 [1361305-36-3]		72

5

10

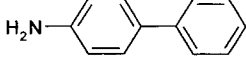
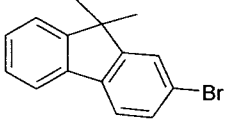
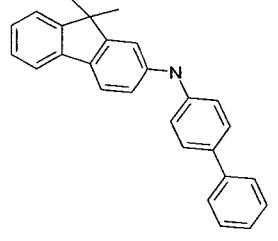
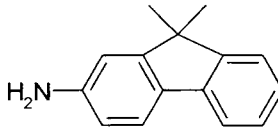
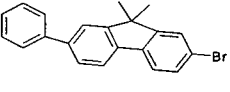
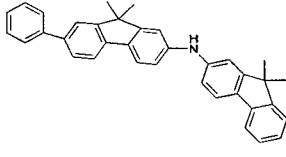
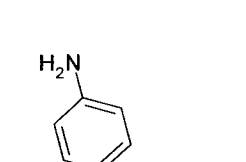
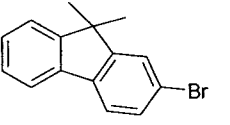
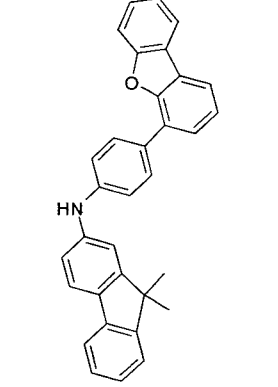
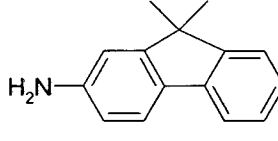
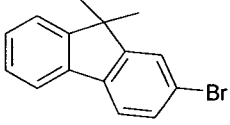
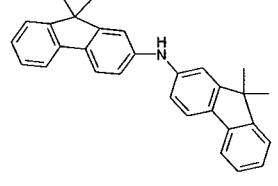
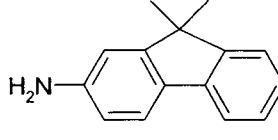
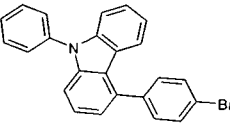
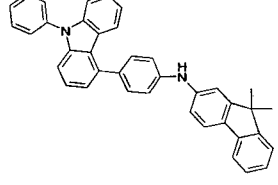
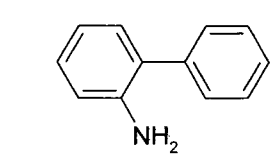
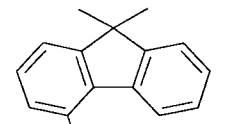
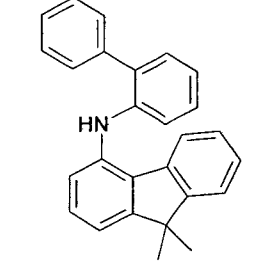
15

20

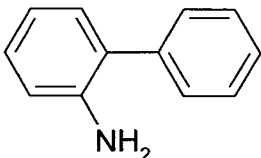
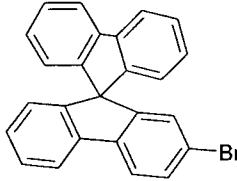
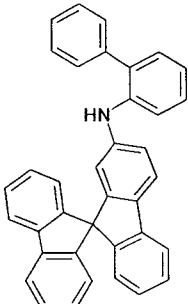
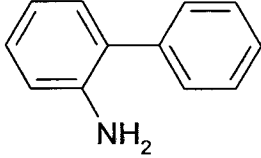
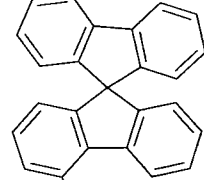
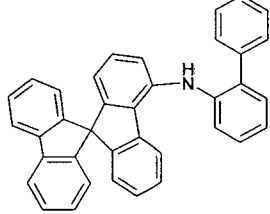
25

30

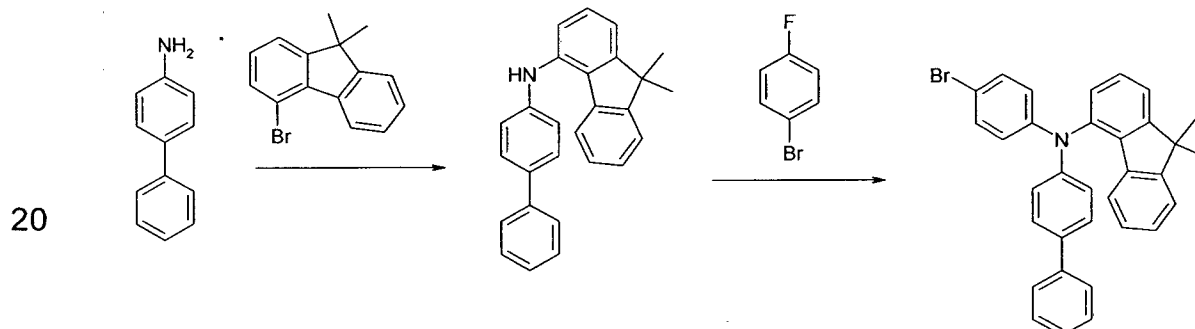
35

g36				77%
g37	 <p>[108714-73-4]</p>	 <p>[1047992-04-0]</p>		61
g26	 <p>[578027-21-1]</p>			74
g27	 <p>[108714-73-4]</p>			66
g28	 <p>[108714-73-4]</p>	 <p>[1505512-86-6]</p>		60
g29	 <p>[90-41-5]</p>	 <p>[942615-32-9]</p>		64

-76-

5	 <p>g30 [90-41-5]</p>	 <p>[171408-76-7]</p>		60
10	 <p>g31 [90-41-5]</p>	 <p>[1161009-88-6]</p>		66

15 **h) Biphenyl-4-yl-(4-bromo-phenyl)-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-4-yl)-amin**



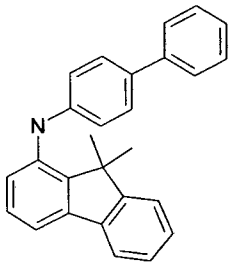
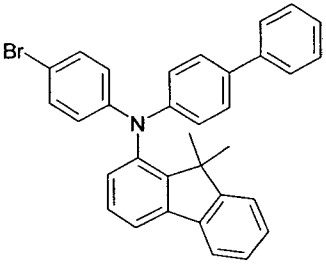
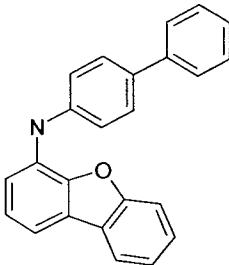
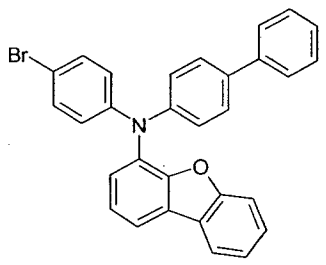
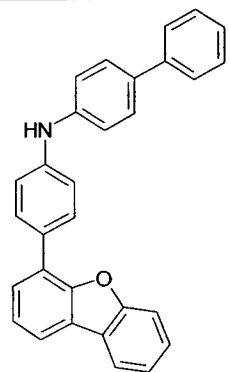
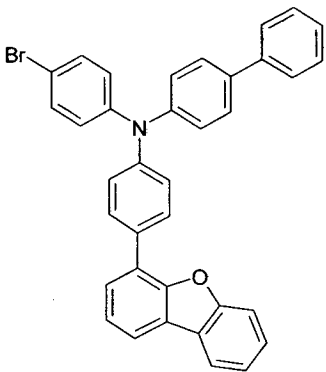
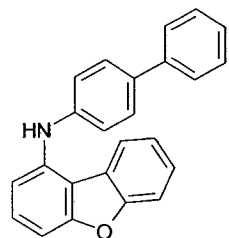
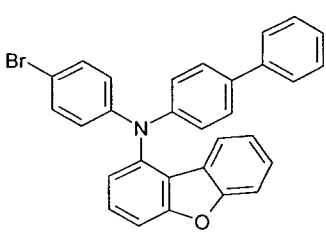
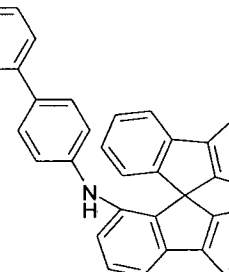
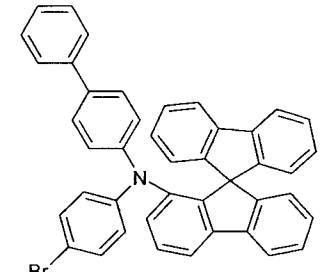
25 In einem 1L-Vierhalskolben werden 51.3 g (142 mmol, 1.00 eq) des Biphenylamins, sowie 75.6 g (426 mmol, 3.00 eq) 1-Bromo-4-fluorobenzol [460-00-4] und 92.5 g (284 mmol, 2.00 eq) Cäsiumcarbonat [534-17-8] vorgelegt und mit 500 ml Dimethylacetamid versetzt. Das Reaktions-

30 gemisch wird für drei Tage bei 150 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und der Feststoff über Celite abfiltriert. Die Mutterlauge wird eingeeengt und der ausgefallene Feststoff nach Filtration mit heißem Methanol ausgerührt. Nach Trocknung werden 43.5 g (135 mmol, 95%) des farblosen Produktes erhalten.

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

35

-77-

	Edukt 3	Produkt 5	Aus- beute [%]
5			78
10			81
15			71
20			65
25			26
30			
35			

5

10

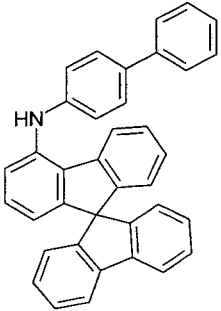
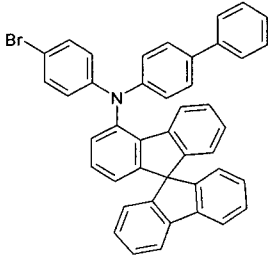
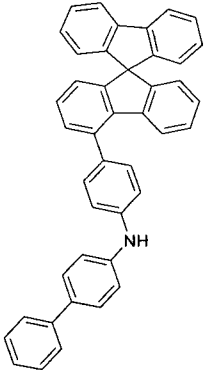
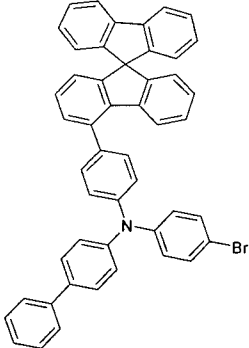
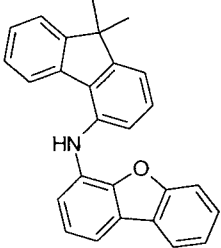
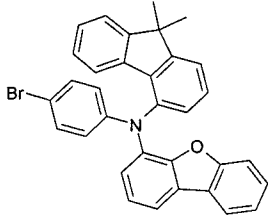
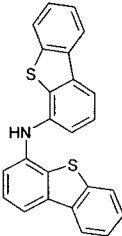
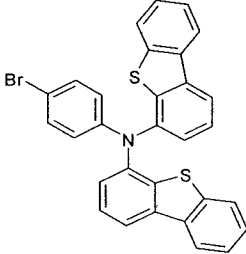
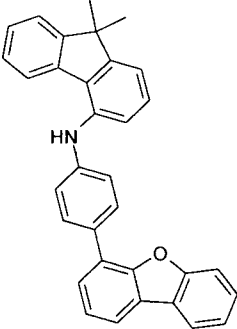
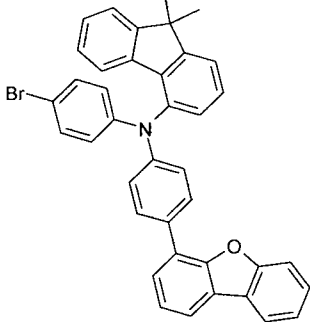
15

20

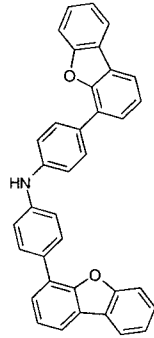
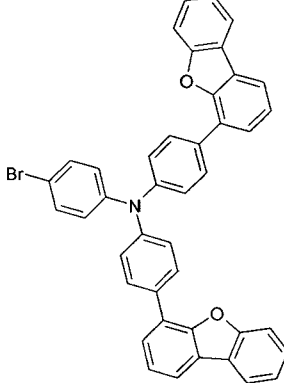
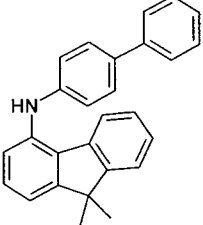
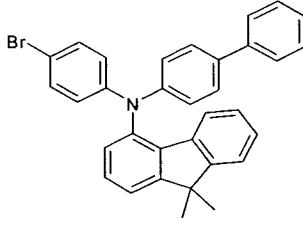
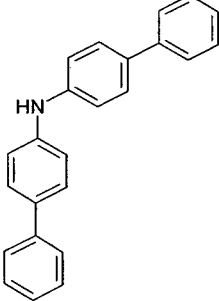
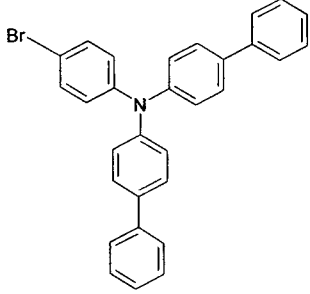
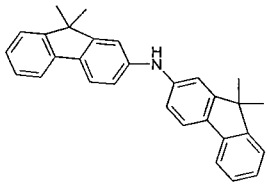
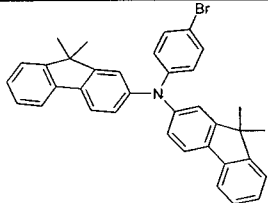
25

30

35

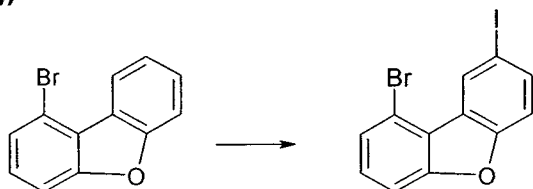
h6			84
h7			68
h8			67
h9			56
h10			44

-79-

5	h11			25
10	h12			59
15	h13	 [102113-98-4]		74
20	h14			70

j) 1-Bromo-8-iodo-dibenzofuran

30



35

20 g (80 mmol) Dibenzofuran-1-boronsäure, 2.06 g (40.1 mmol) Iod,
3.13 g (17.8 mmol) Iodsäure, 80 ml Essigsäure, 5 ml Schwefelsäure, 5 ml

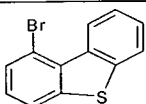
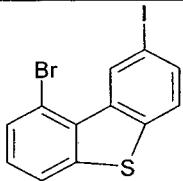
-80-

Wasser und 2 ml Chloroform werden 3 h bei 65 °C gerührt. Nach Erkalten wird die Mischung mit Wasser versetzt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und dreimal mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan /Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 25.6 g (68 mmol), entsprechend 85 % der Theorie.

5

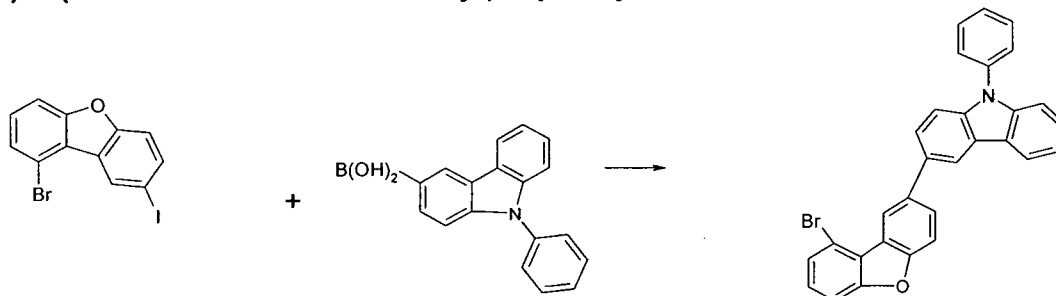
Analog dazu wird die folgende Verbindung hergestellt:

10

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
j1	 [65642-94-6]		81%

i) 3-(9-Bromo-dibenzofuran-2-yl)-9-phenyl-9H-carbazol

15



20

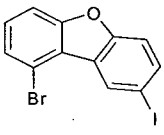
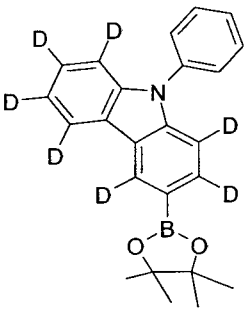
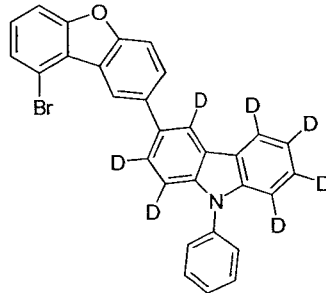
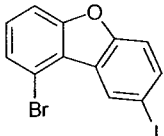
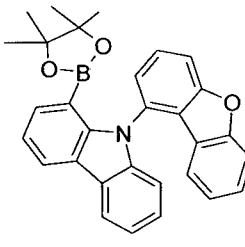
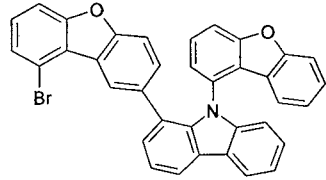
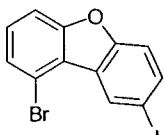
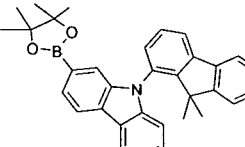
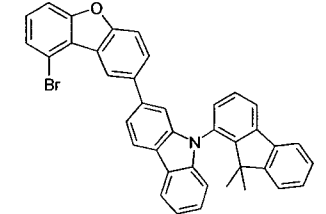
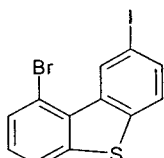
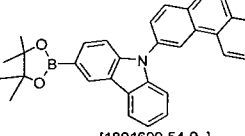
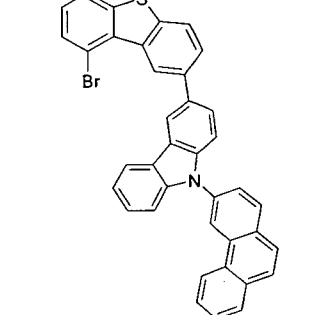
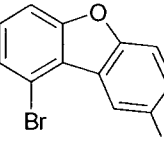
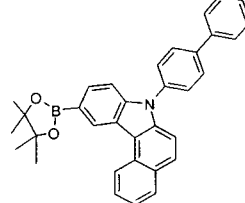
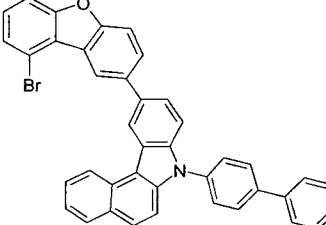
58 g (156 mmol) 1-Bromo-8-iodo-dibenzofuran, 50 g (172 mmol) N-Phenyl-carbazol-3-boronsäure und 36 g (340 mmol) Natriumcarbonat werden in 1000 mL Ethylenglycoldimethylether und 280 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1.8 g (1.5 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Die Ausbeute beträgt 48 g (89 mmol), entsprechend 64 % der Theorie.

30

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

35

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute [%]

<p>5</p>	<p>i1</p> 	 <p>[1807978-29-5]</p>		<p>67</p>
<p>10</p>	<p>i2</p> 	 <p>[1807910-31-1]</p>		<p>65</p>
<p>15</p>	<p>i3</p> 	 <p>[1807910-29-7]</p>		<p>60</p>
<p>20</p>	<p>i4</p> 	 <p>[1801609-54-0]</p>		<p>63</p>
<p>30</p>	<p>i5</p> 	 <p>1493716-02-1]</p>		<p>61</p>

5

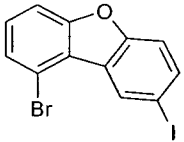
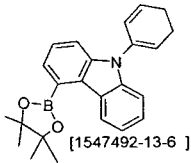
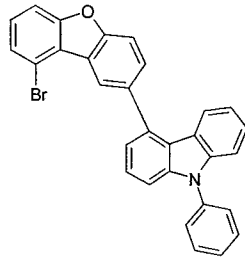
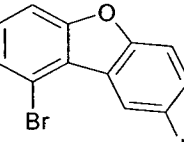
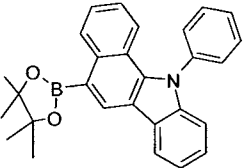
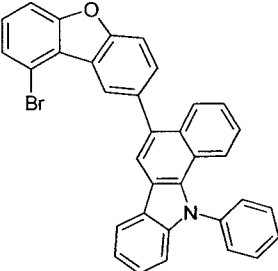
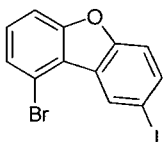
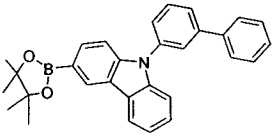
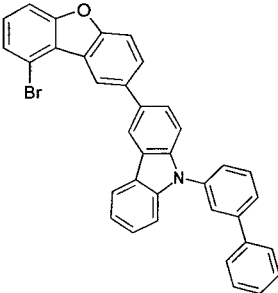
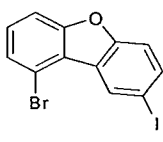
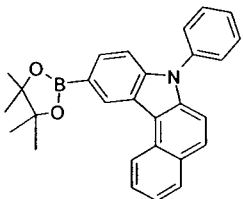
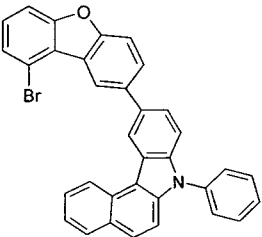
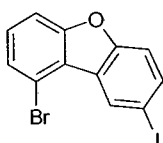
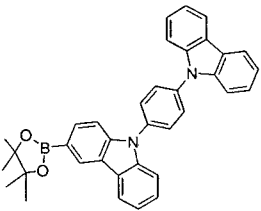
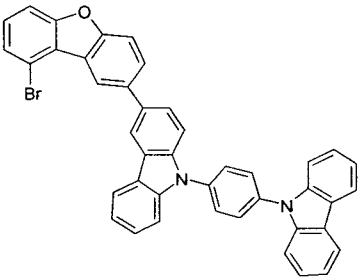
10

15

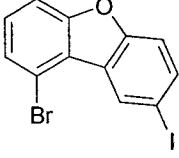
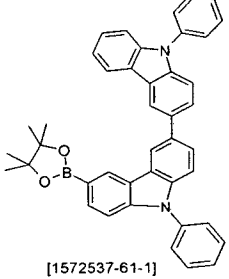
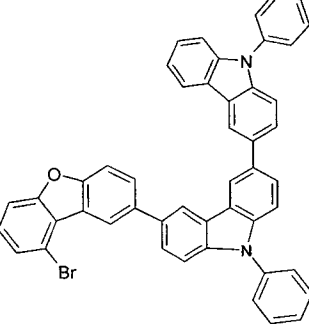
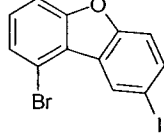
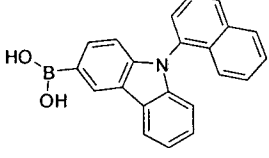
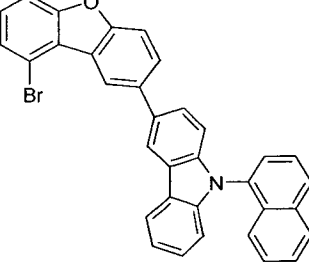
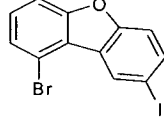
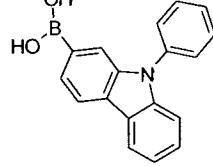
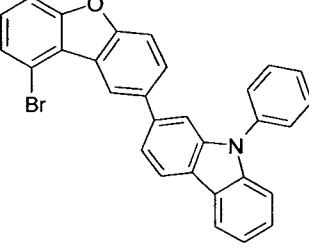
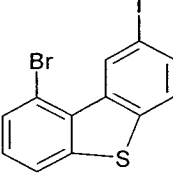
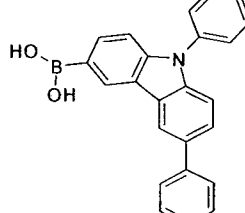
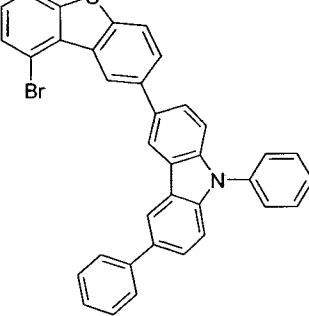
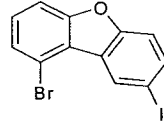
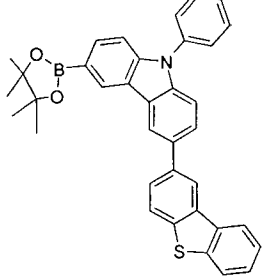
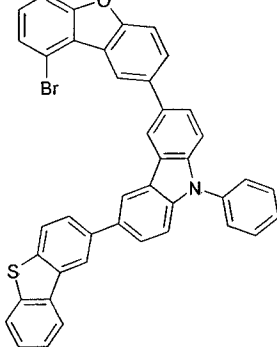
20

25

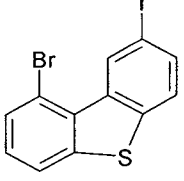
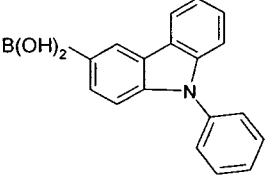
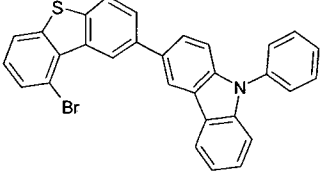
30

i6		 <p>[1547492-13-6]</p>		60
i7		 <p>[1493715-37-9]</p>		56
i8		 <p>[1416814-68-0]</p>		68
i9		 <p>[1246562-39-9]</p>		67
i10		 <p>[1240963-83-0]</p>		66

35

<p>5</p>	<p>i11</p> 	 <p>[1572537-61-1]</p>		<p>60</p>
<p>10</p>	<p>i12</p> 	 <p>[1133057-97-2]</p>		<p>63</p>
<p>15</p>	<p>i13</p> 	 <p>[1001911-63-2]</p>		<p>62</p>
<p>20</p>	<p>i14</p> 	 <p>[1133058-06-6]</p>		<p>59</p>
<p>30</p>	<p>i15</p> 	 <p>[1582801-74-8]</p>		<p>65</p>

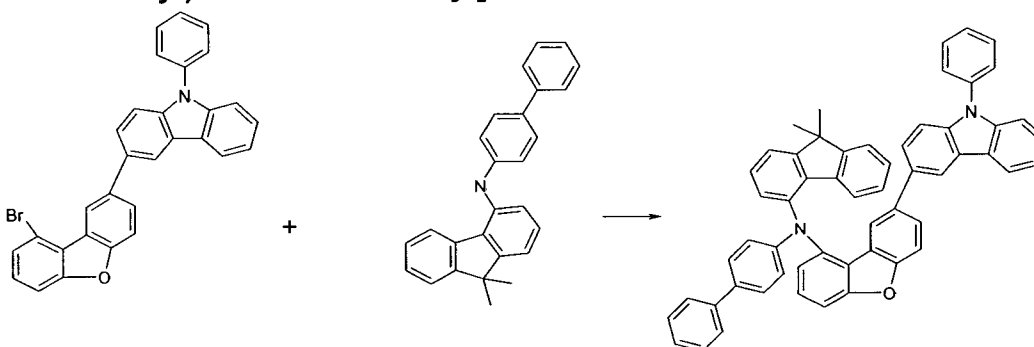
-84-

i16		 854952-58-2		57
-----	-----------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------	----

5

k) Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-4-yl)-[8-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-dibenzofuran-1-yl]-amin

10



15

20

25

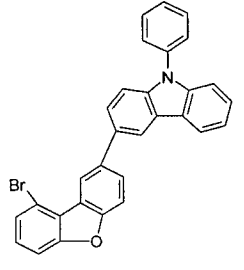
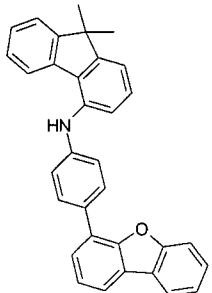
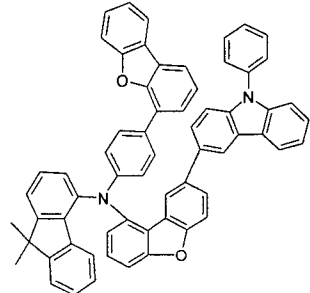
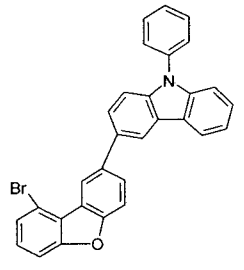
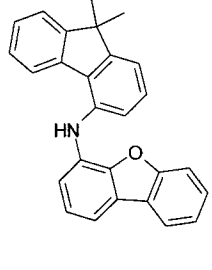
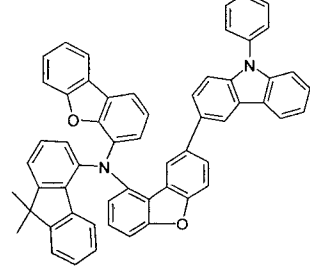
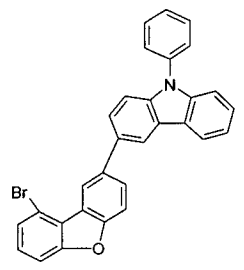
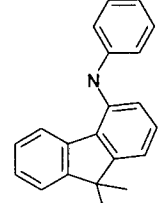
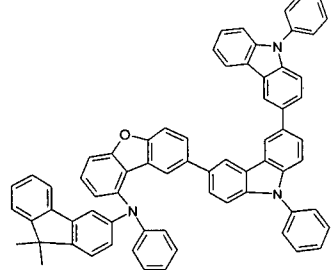
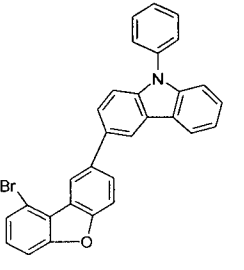
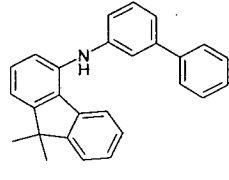
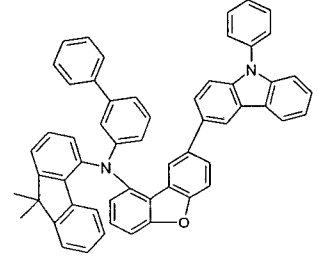
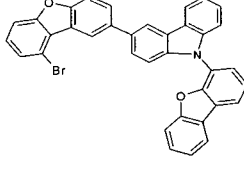
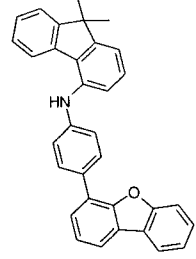
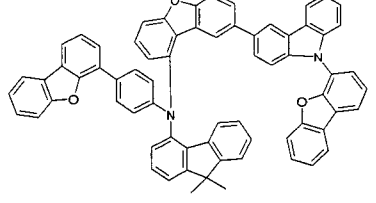
Ein Gemisch aus 9.3 g (26 mmol) Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-4-yl)-amin, 12 g (26 mmol) 3-(9-Brom-dibenzofuran-2-yl)-9-phenyl-9-H-carbazol, 7.7 g (80 mmol) Natrium-tert-butylat, 2.6 ml (78 mmol) Tri-tert-butylphosphin (1M, Toluol), 224 mg (2.6 mmol) Palladium(II)acetat und 300 ml Mesitylen wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten versetzt man mit 200 ml Wasser, rührt 30 min. nach, trennt die organische Phase ab, filtriert diese über ein kurzes Celite-Bett und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird fünfmal aus DMF umkristallisiert und abschließend zweimal fraktioniert sublimiert (p ca. 10^{-6} mbar, T = 340 – 350 °C). Ausbeute: 13 g (17 mmol), 68 % der Theorie; 99.9 % n. HPLC.

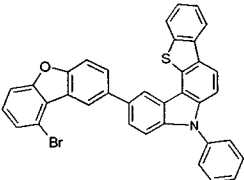
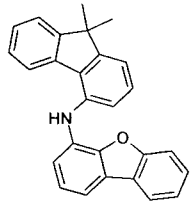
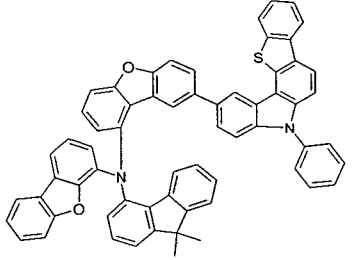
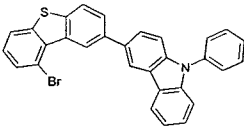
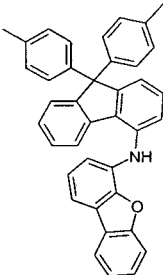
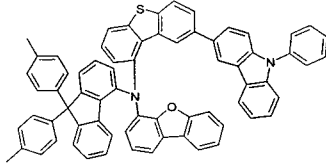
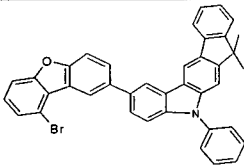
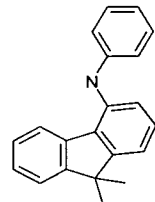
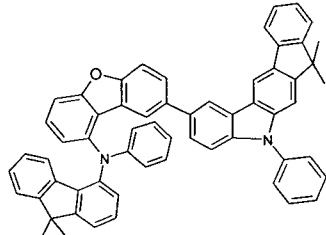
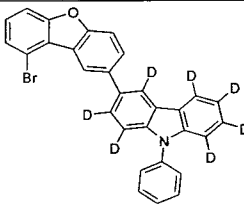
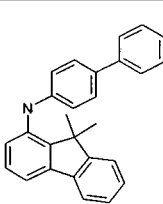
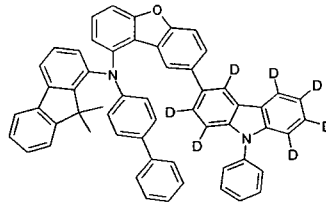
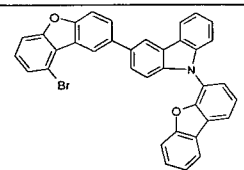
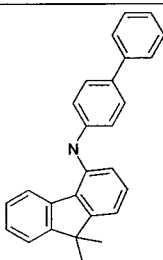
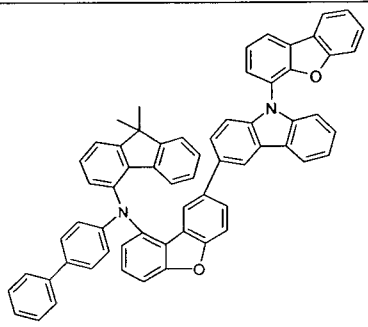
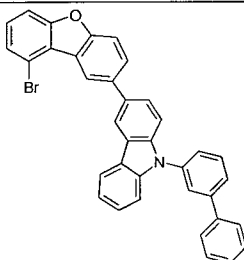
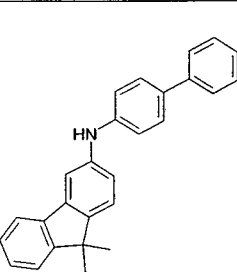
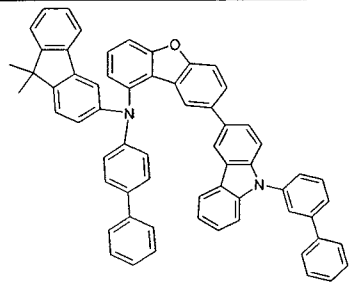
Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

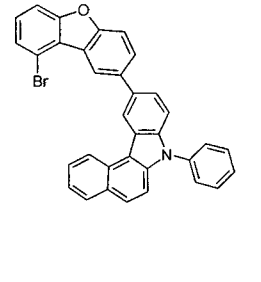
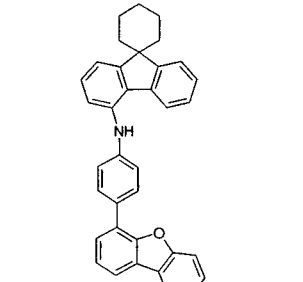
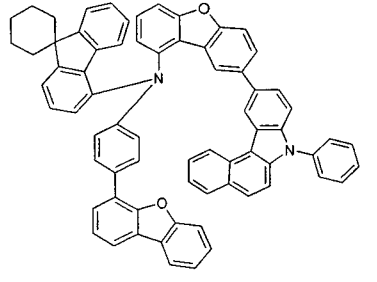
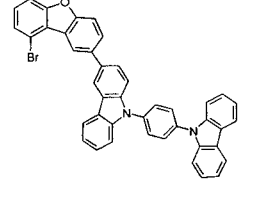
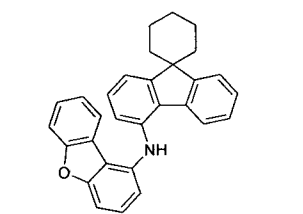
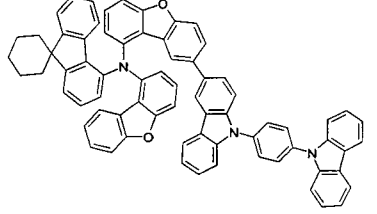
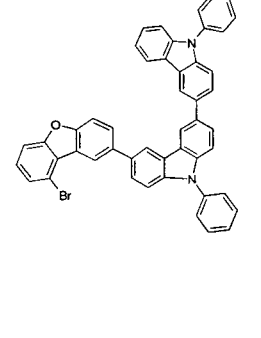
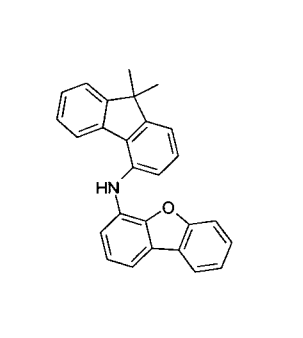
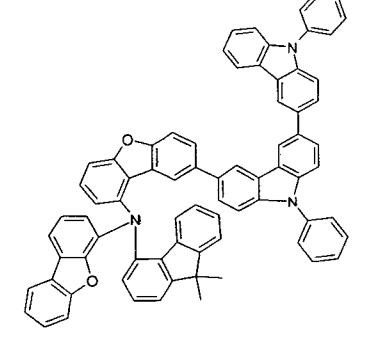
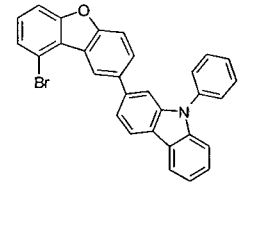
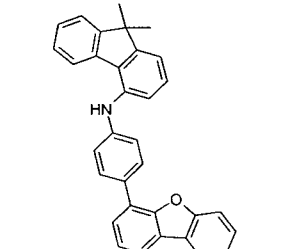
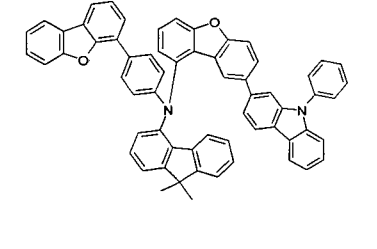
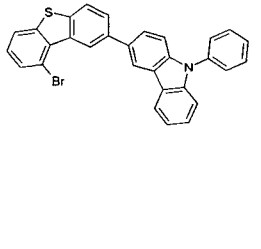
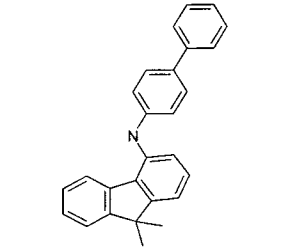
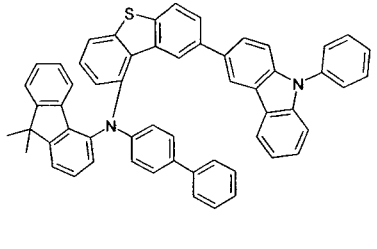
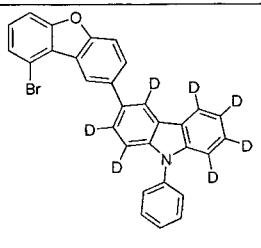
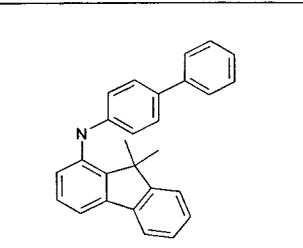
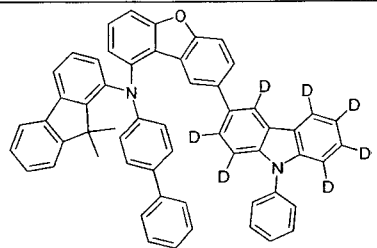
30

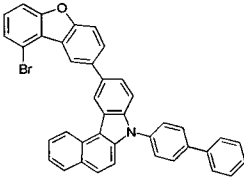
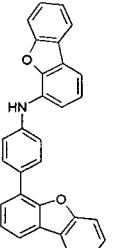
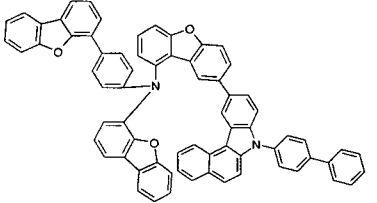
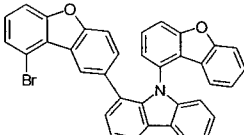
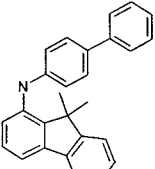
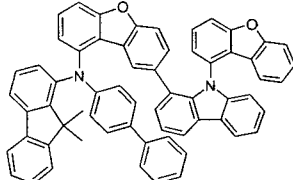
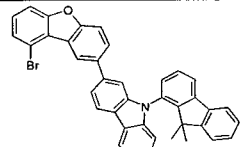
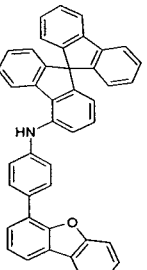
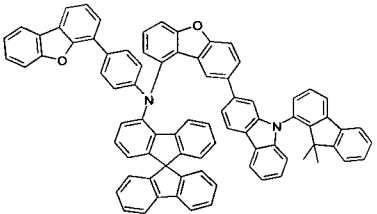
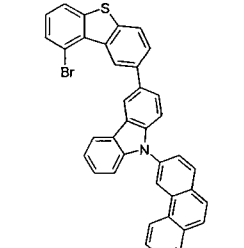
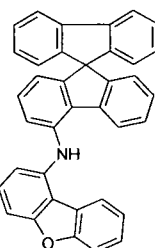
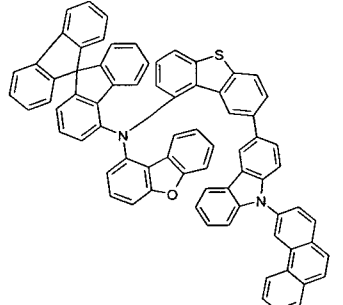
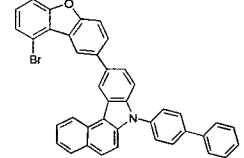
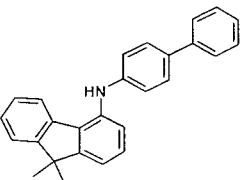
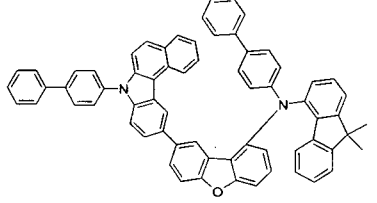
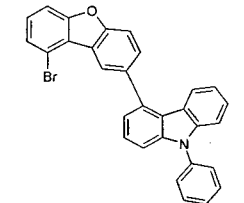
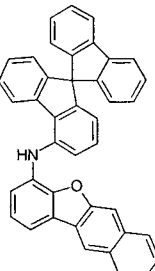
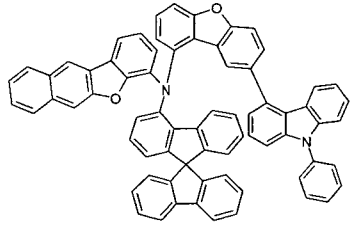
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute [%]

35

5	<p>k1</p> 			61
10	<p>k2</p> 			65
15	<p>k3</p> 	 <p>[1776969-70-0]</p>		57
20	<p>k4</p> 	 <p>1454679-22-1</p>		72
30	<p>k5</p> 			63

5	k6				62
10	k7				54
15	k8		 <p data-bbox="690 1093 844 1120">[1776969-70-0]</p>		51
20	k9				53
25	k10				56
30	k11				66
35					

5	k12				57
10	k13				61
15	k14				52
20	k15				54
25	k16				57
35	k17				61

5	<p>k18</p> 			60
10	<p>k19</p> 			54
15	<p>k20</p> 			59
20	<p>k21</p> 	 <p>[1579281-06-3]</p>		62
25	<p>k22</p> 			61
30	<p>k23</p> 			53

5

10

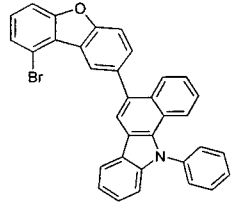
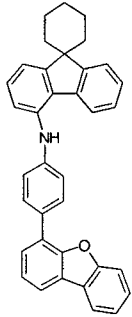
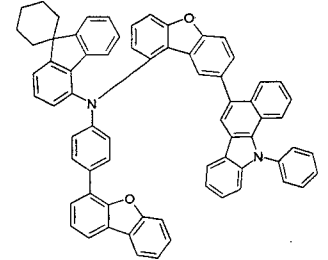
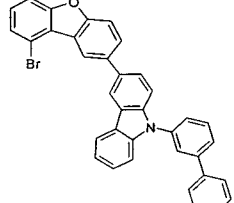
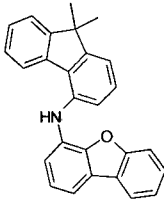
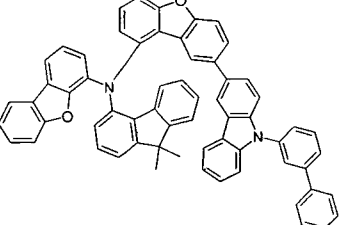
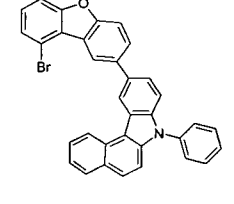
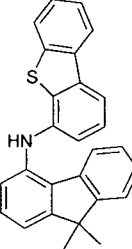
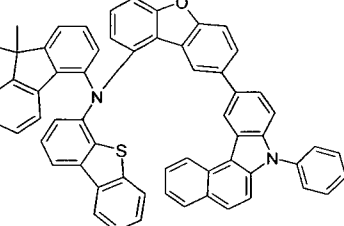
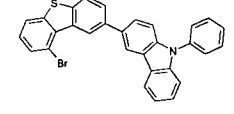
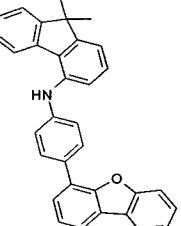
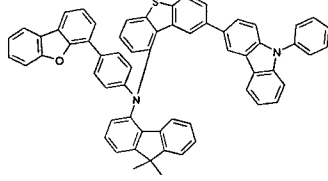
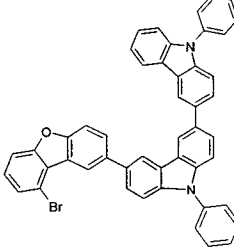
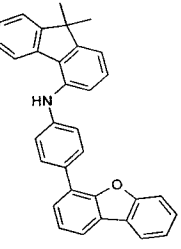
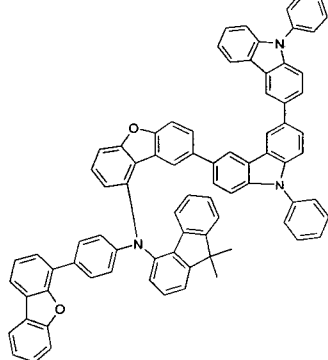
15

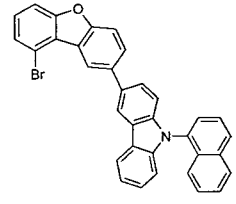
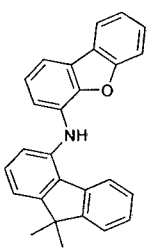
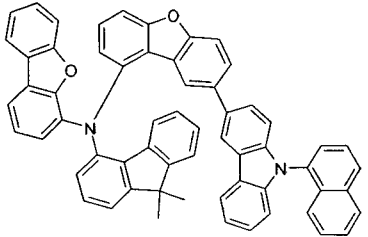
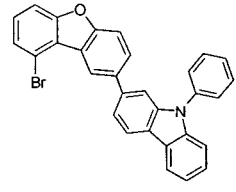
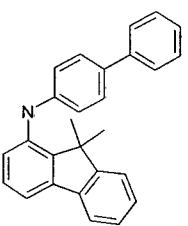
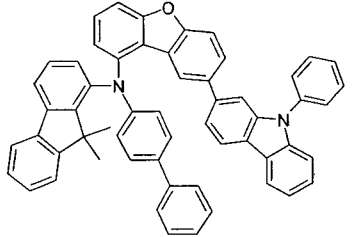
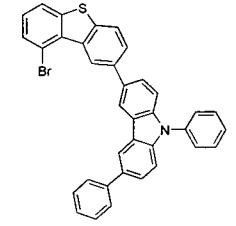
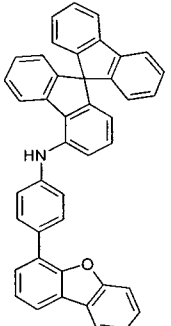
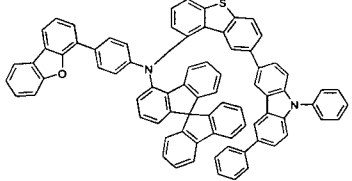
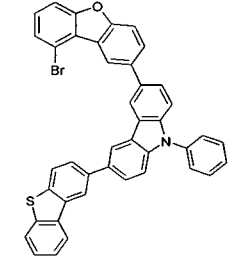
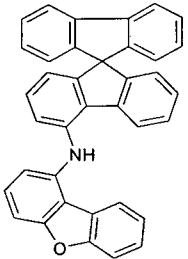
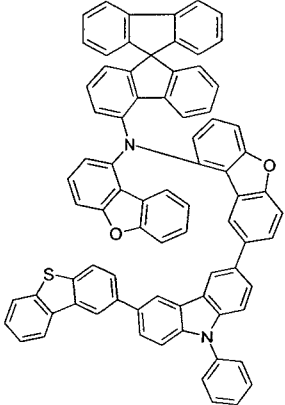
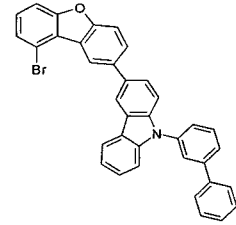
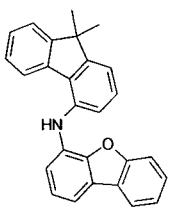
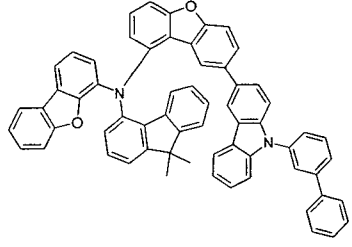
20

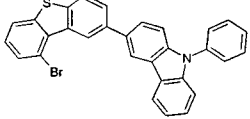
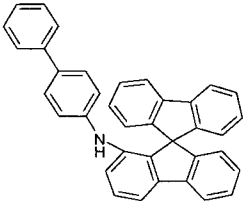
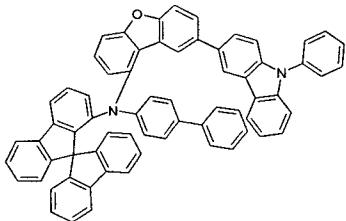
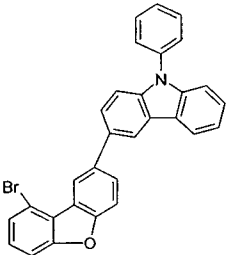
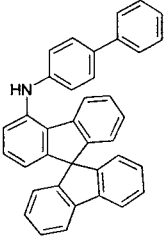
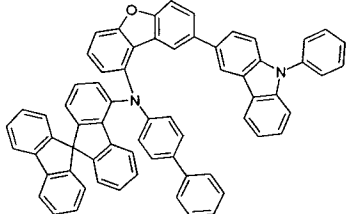
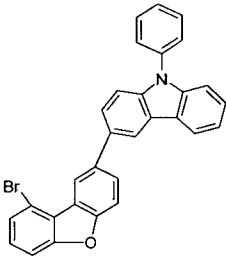
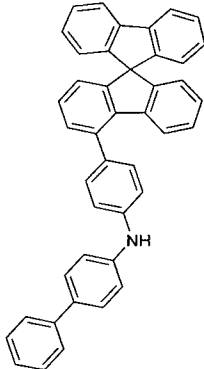
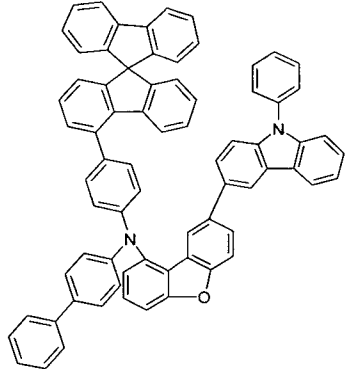
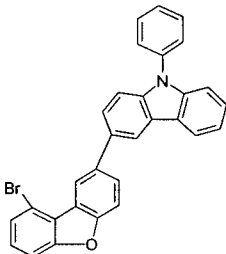
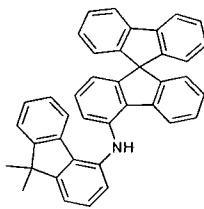
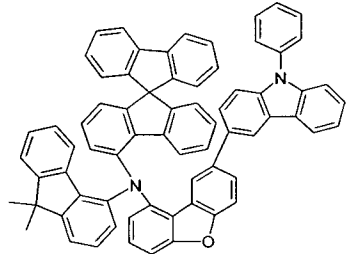
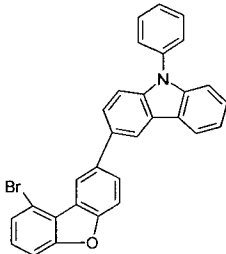
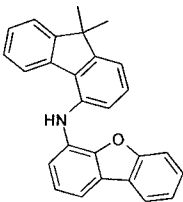
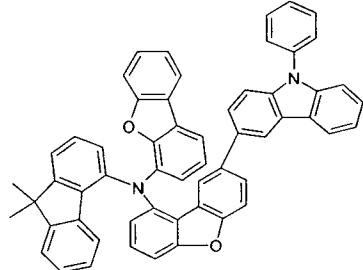
25

30

35

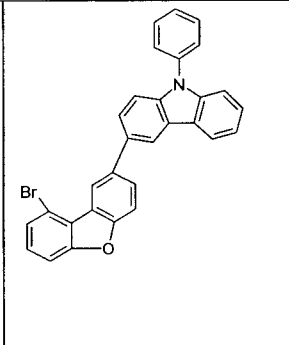
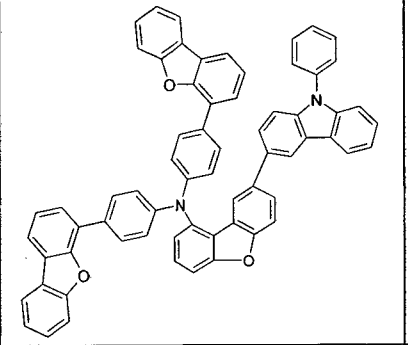
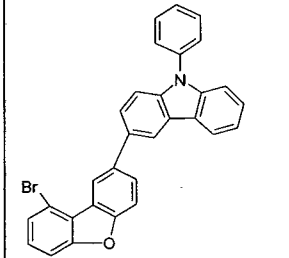
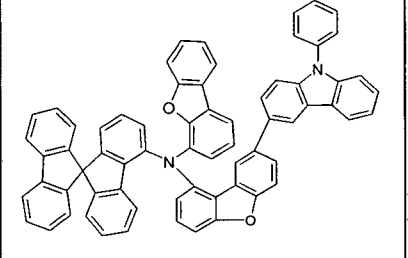
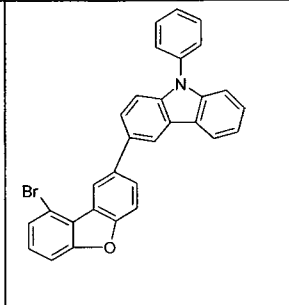
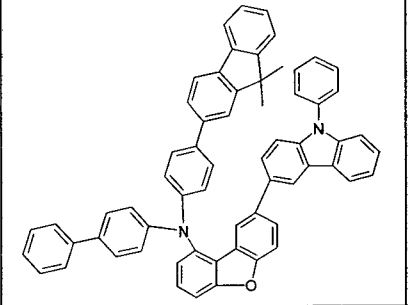
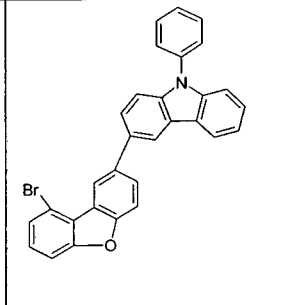
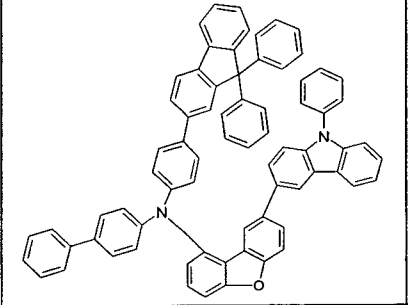
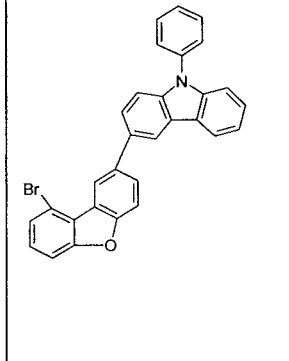
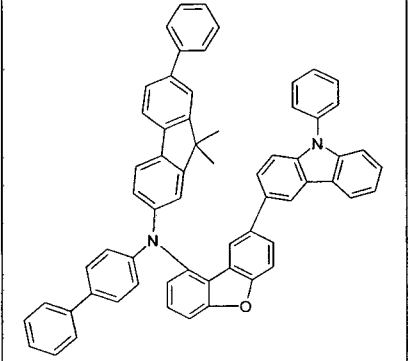
k24				50
k25				61
k26				65
k27				67
k28				52

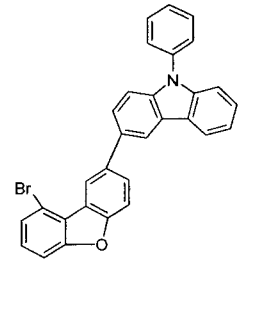
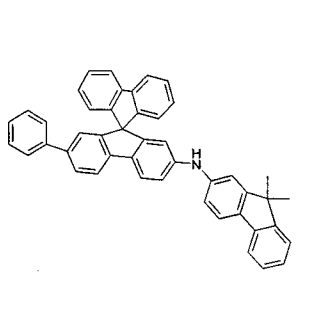
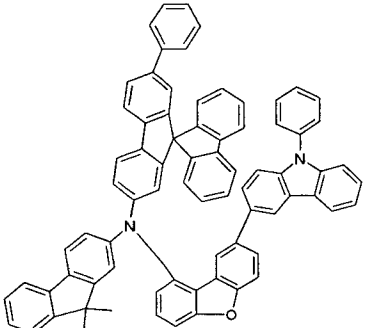
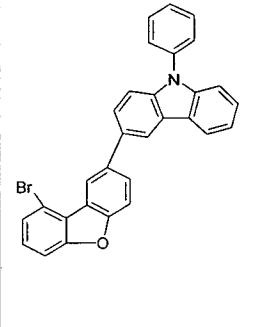
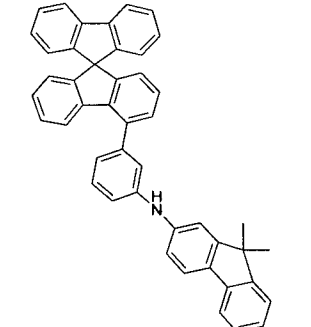
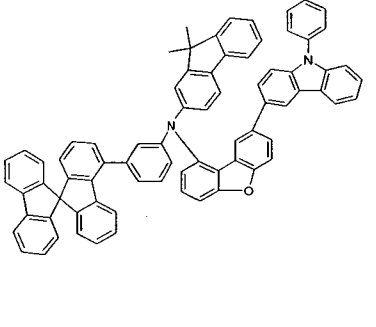
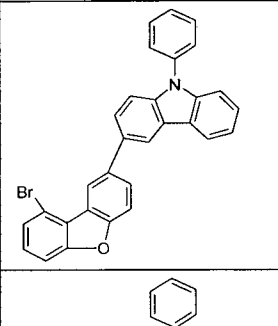
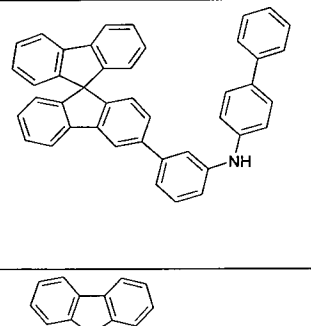
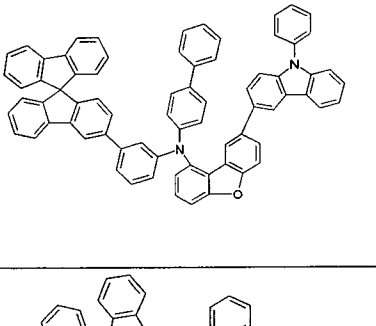
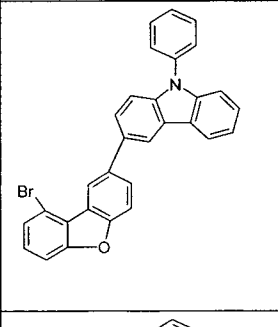
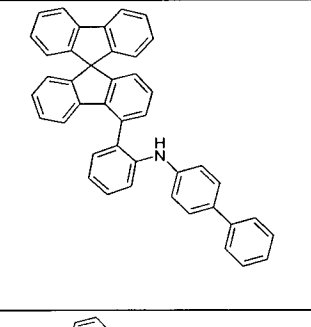
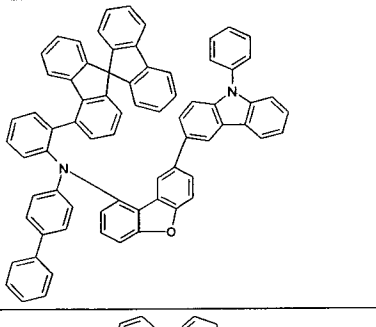
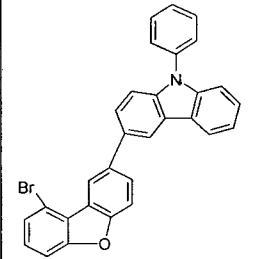
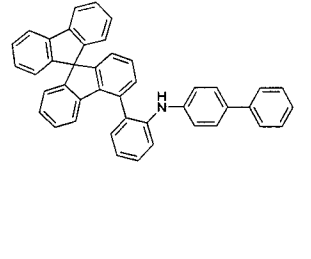
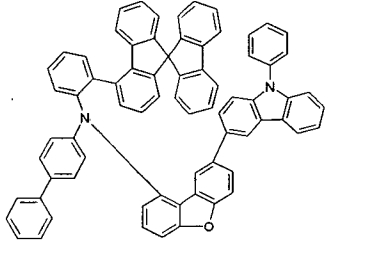
5	<p>k29</p> 		 <p>68</p>
10	<p>k30</p> 		 <p>71</p>
15	<p>k31</p> 		 <p>65</p>
25	<p>k32</p> 	 <p>[1579281-06-3]</p>	 <p>64</p>
35	<p>k33</p> 		 <p>61</p>

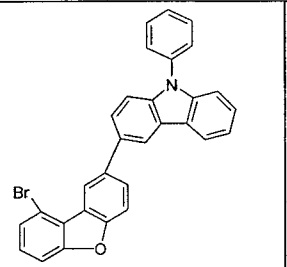
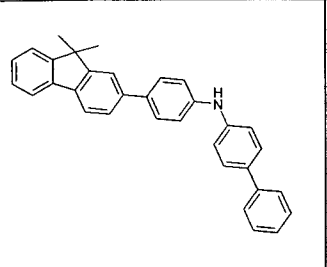
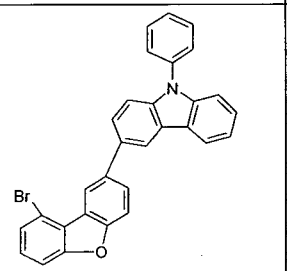
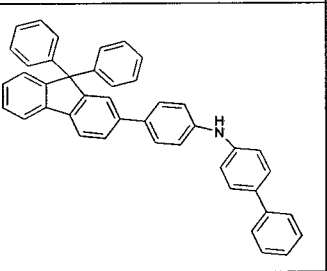
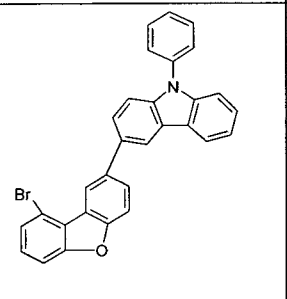
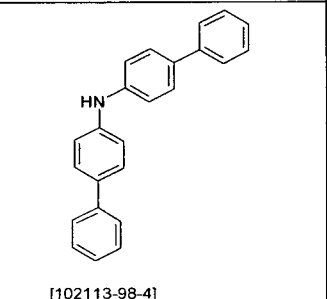
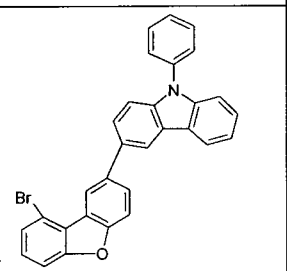
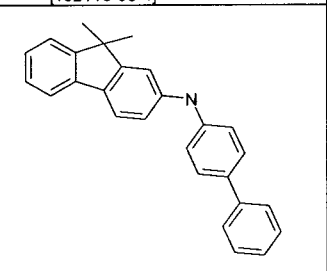
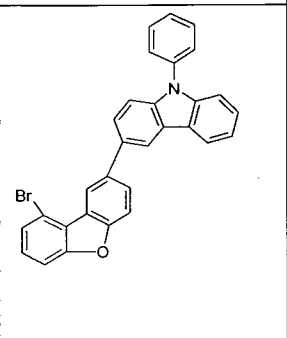
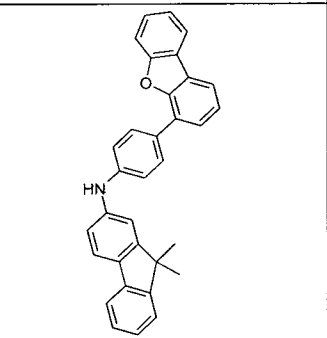
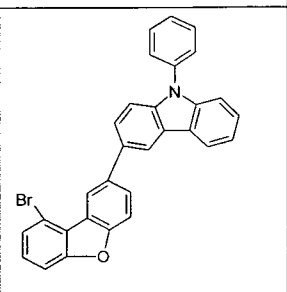
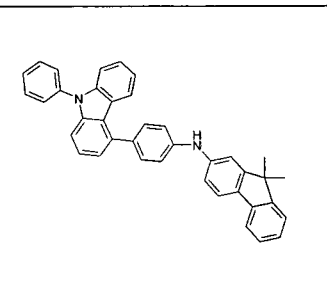
k34				63	
5	k35				71
10	k36				73
20	k37				66
25	k38				65

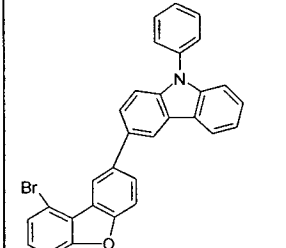
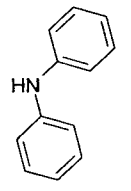
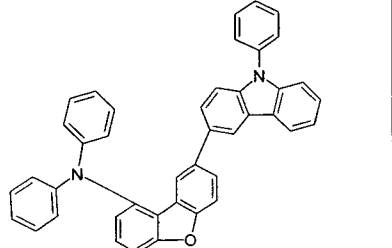
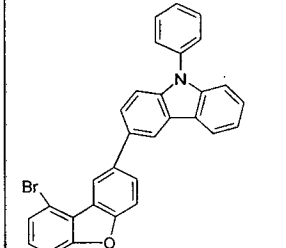
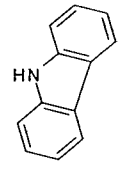
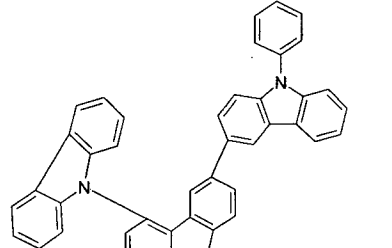
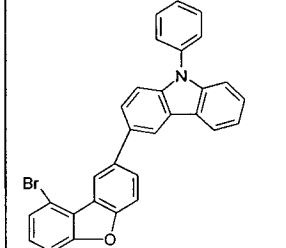
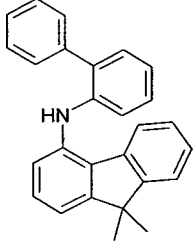
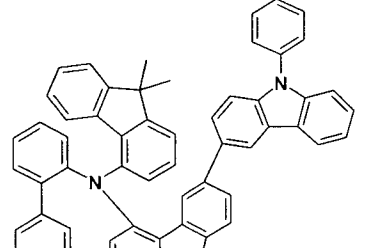
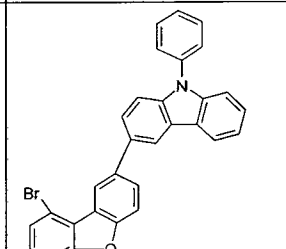
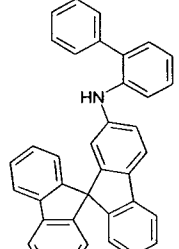
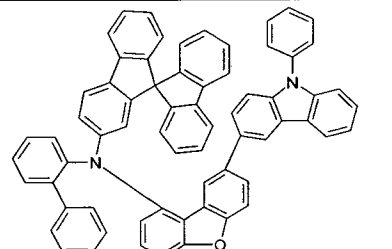
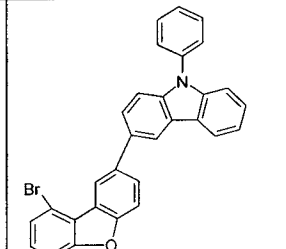
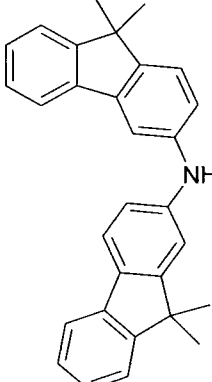
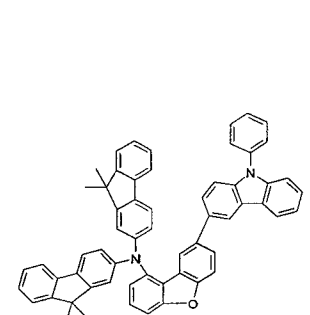
30

35

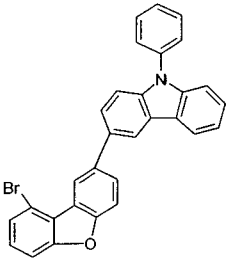
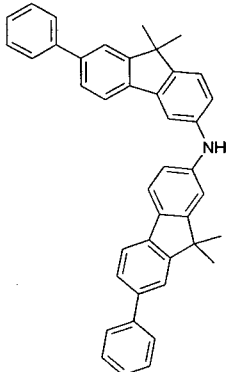
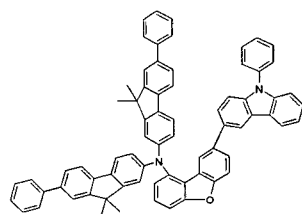
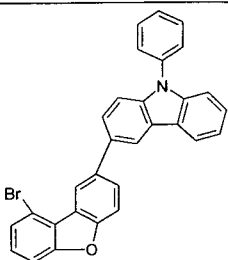
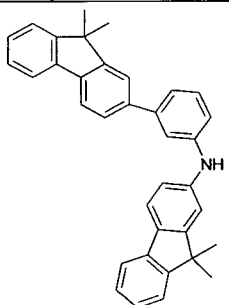
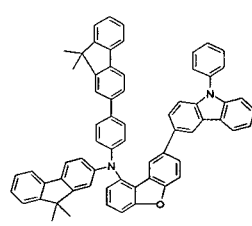
5	<p>k39</p> 		69
10	<p>k40</p> 		58
15	<p>k41</p> 		78
20	<p>k42</p> 		77
30	<p>k43</p> 		74

5	<p>k44</p> 			70
10	<p>k45</p> 			63
15	<p>k46</p> 			72
20	<p>k47</p> 			60
30	<p>k48</p> 			62

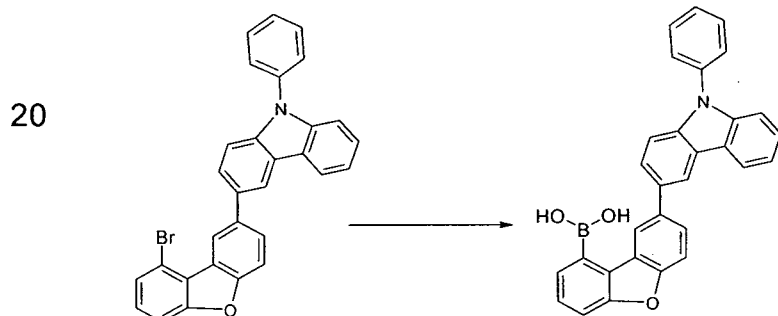
5	<p>k49</p> 		81
10	<p>k50</p> 		78
15	<p>k51</p> 	 <p>[102113-98-4]</p>	79
20	<p>k52</p> 		76
25	<p>k53</p> 		70
35	<p>k54</p> 		66

5	<p>k55</p> 			68
10	<p>k56</p> 			62
15	<p>k57</p> 			59
20	<p>k58</p> 			57
30	<p>k59</p> 	 <p>[500717-23-7]</p>		58%

-96-

5	k60		 [1245939-48-3]		60%
10	k61		 [1372778-80-7]		71%

I) 8-(9-Phenyl-9H-carbazol-3-yl)-dibenzofuran-1-boronsäure

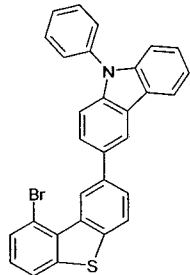
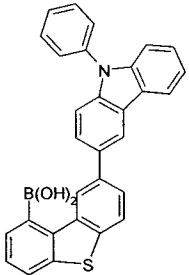
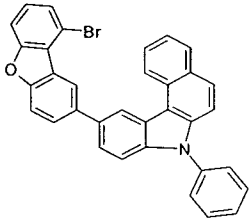
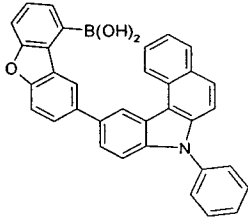
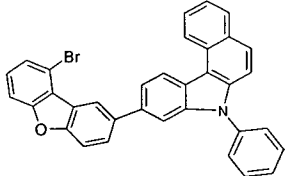
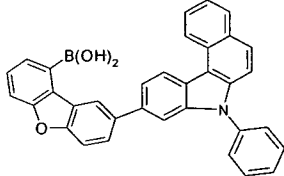
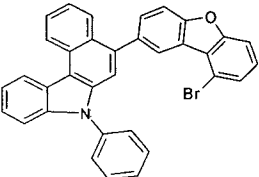
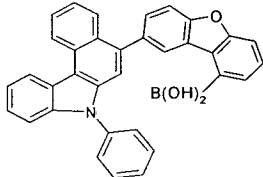


25 20 g (182 mmol) 3-(9-Brom-dibenzofuran-2-yl)-9-phenyl-9H-carbazol
werden in 400 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Bei
dieser Temperatur wird mit 77 mL (190 mmol, 2.5 M in Hexan) n-Butyl-
lithium innerhalb von ca. 5 min. versetzt und anschließend für 2.5 h bei
-78 °C nachgerührt. Bei dieser Temperatur wird möglichst zügig mit 38 g
30 (365 mmol) Borsäuretrimethylester versetzt und die Reaktion langsam auf
Raumtemperatur kommen gelassen (ca. 18 h). Die Reaktionslösung wird
mit Wasser gewaschen und der ausgefallene Feststoff und die organische
Phase mit Toluol azeotrop getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Toluol/
Methylenchlorid bei ca. 40 °C ausgerührt und abgesaugt. Nach Erkalten
35 versetzt man mit 200 ml Wasser, rührt 30 min. nach, trennt die organische

-97-

Phase ab, filtriert diese über ein kurzes Celite-Bett und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird fünfmal aus DMF umkristallisiert und abschließend zweimal fraktioniert sublimiert (p ca. 10^{-6} mbar, T = 380 – 340 °C). Ausbeute: 16.7 g (690 mmol), 90 % der Theorie.

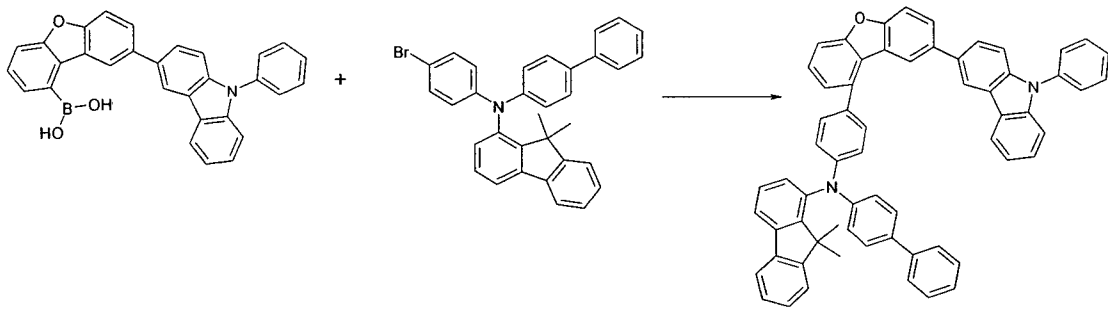
5 Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute [%]
10			84
15			77
20			75
25			70

30 **m) Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-1-yl)-{4-[8-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-dibenzofuran-1-yl]-phenyl}-amin**

35

-98-



5

10

15

49.8 g (110.0 mmol) 8-(9-Phenyl-9H-carbazol-3-yl)-dibenzofuran-1-boronsäure, 56 g (110.0 mmol) Biphenyl-4-yl-(4-bromo-phenyl)-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-1-yl)-amin und 26 g (210.0 mmol) Natriumcarbonat werden in 500 mL Ethylenglycoldimethylether und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3,0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt und abschließend im Hochvakuum ($p = 5 \times 10^{-7}$ mbar) sublimiert (Reinheit 99.9 %). Die Ausbeute beträgt 87 g (86 mmol), entsprechend 83 % der Theorie.

20

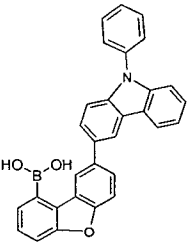
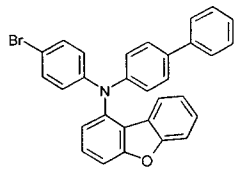
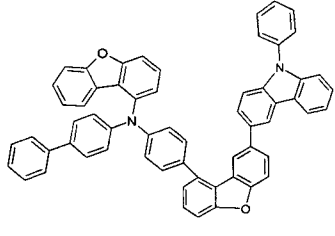
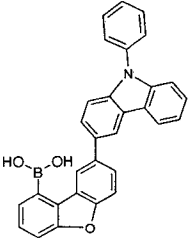
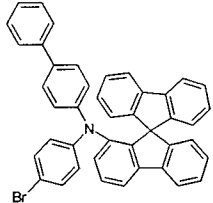
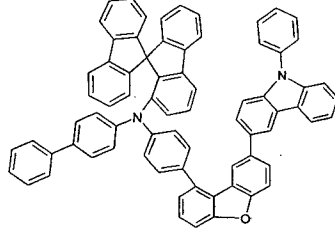
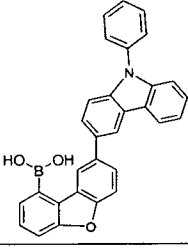
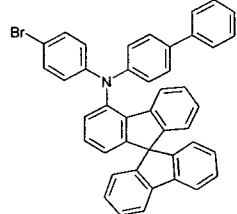
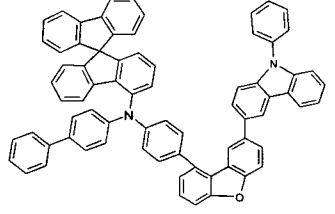
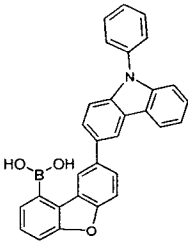
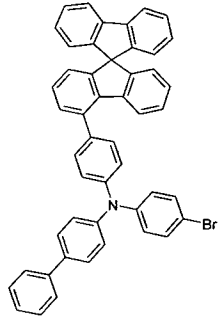
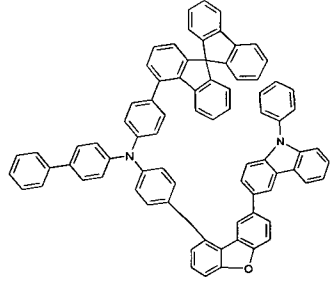
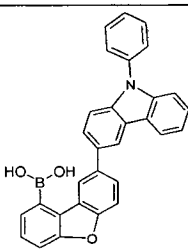
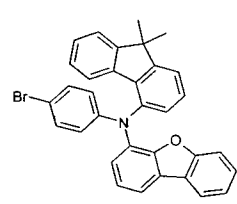
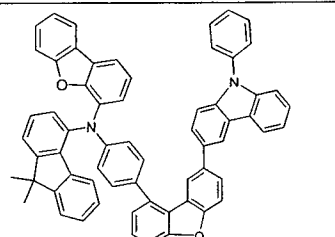
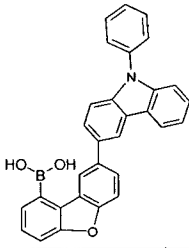
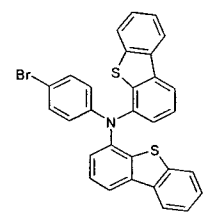
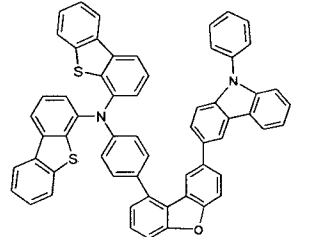
Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

25

30

35

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute [%]
m1				73
m2				75

5	<p>m3</p> 			70
10	<p>m4</p> 			64
15	<p>m4a</p> 			67
20	<p>m5</p> 			68
25	<p>m6</p> 			73
30	<p>m7</p> 			66

5

10

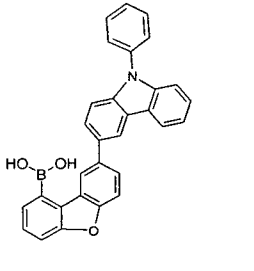
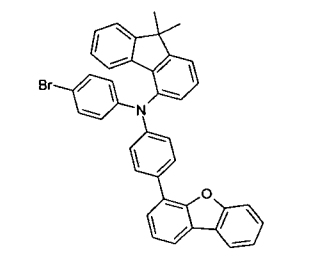
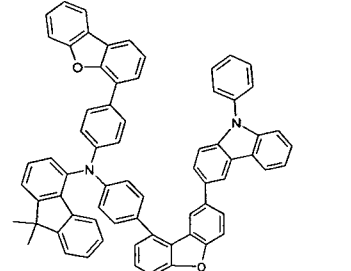
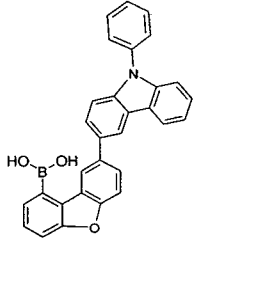
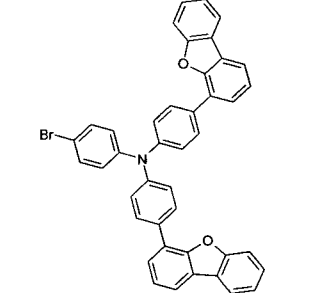
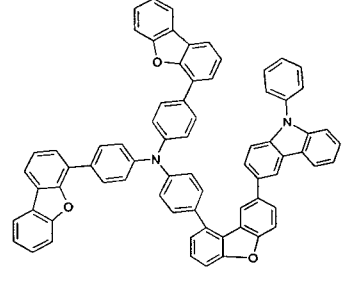
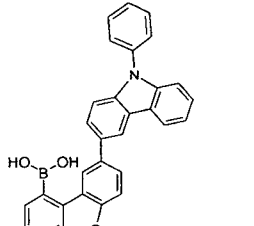
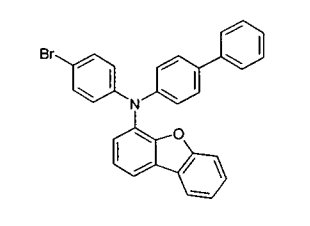
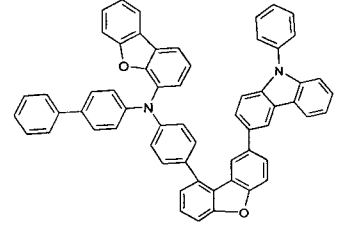
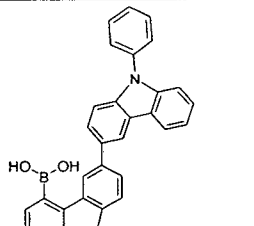
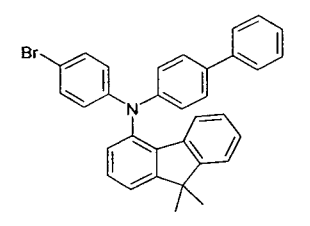
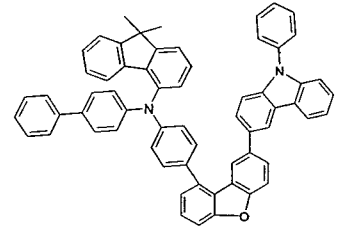
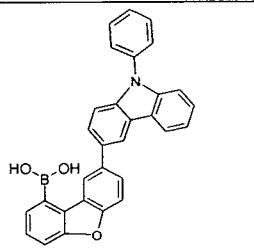
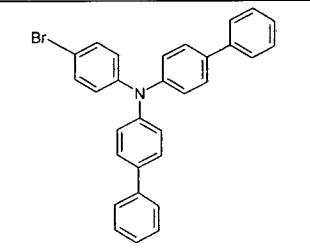
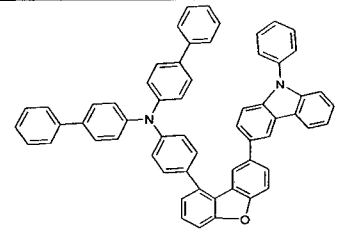
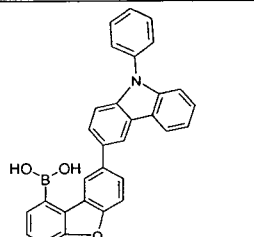
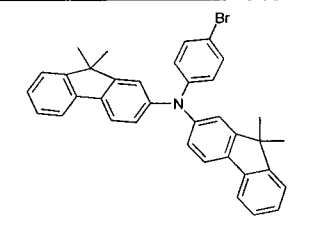
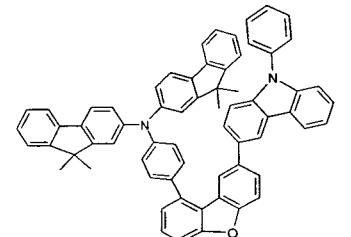
15

20

25

30

35

<p>m8</p>				<p>71</p>
<p>m9</p>				<p>70</p>
<p>m10</p>				<p>73</p>
<p>m11</p>				<p>76</p>
<p>m12</p>				<p>63</p>
<p>m13</p>				<p>74</p>

Herstellung der OLEDs

In den folgenden Beispielen V1 bis E10 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt.

5 **Vorbehandlung für die Beispiele V1- E10:** Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden vor der Beschichtung mit einem Sauerstoffplasma, gefolgt von einem Argonplasma, behandelt. Diese mit Plasma behandelten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

10 Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) / Elektronenblockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine
15 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

20 Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie IC1:SdT:TEG1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei,
25 dass das Material IC1 in einem Volumenanteil von 55%, SdT in einem Anteil von 35% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

30 Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Spannung und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die
35 Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer

Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet hierbei die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² benötigt wird. SE1000 bezeichnet die Stromeffizienz, die bei 1000 cd/m² erreicht wird. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m².

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiele V1 bis V4 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E10 zeigen Daten von erfindungsgemäßen OLEDs.

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

15 Verwendung von erfindungsgemäßen Mischungen in der Emissionsschicht phosphoreszenter OLEDs

Die erfindungsgemäßen Materialien ergeben beim Einsatz als Matrixmaterial in Kombination mit einer elektronenleitenden Verbindung (wie z. B. Verbindung IC5 in den unten aufgeführten Beispielen) in der Emissionsschicht (EML) in phosphoreszierenden OLEDs wesentliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik, vor allem bezüglich der externen Quanteneffizienz der OLEDs. Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen K55 und K59 lässt sich eine Verbesserung der EQE um ca. 5-10% gegenüber den Verbindungen aus dem Stand der Technik SdT1, SdT2, SdT3 und SdT4 beobachten (Vergleich der Beispiele V1, V2 und V3 mit Beispiel E1 und Vergleich von V4 mit E2).

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp	HIL Dicke	HTL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
V1	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:SdT1:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V2	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:SdT2:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V3	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:SdT3:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V4	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:SdT4:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---

5

10

15

E1	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:K55:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E2	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:K59:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E3	HATCN 5nm	SpMA1 240nm	K51 10nm	IC5:IC3:TEG2 (60%:40%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E4	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:K52:TEG2 (40%:45%:15%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E5	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:K47:TEG2 (40%:45%:15%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E6	HATCN 5nm	SpMA1 240nm	K53 10nm	IC5:IC3:TEG2 (60%:40%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E7	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:K54:TEG2 (40%:45%:15%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E8	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA3 20nm	IC5:K55:TEG2 (40%:50%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E9	HATCN 5nm	SpMA1 240nm	M13 10nm	IC5:IC3:TEG2 (60%:40%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E10	HATCN 5nm	SpMA1 240nm	M12 10nm	IC5:IC3:TEG2 (60%:40%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---

Tabelle 2: Daten der OLEDs

20

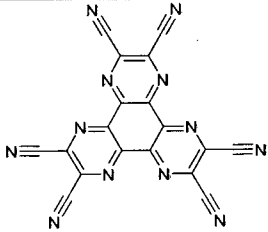
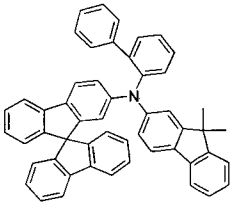
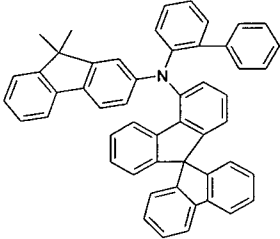
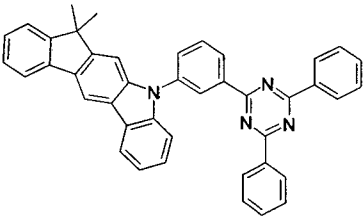
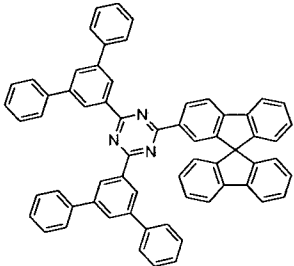
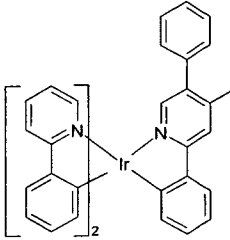
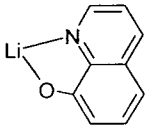
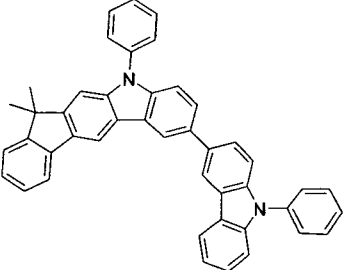
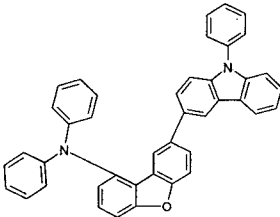
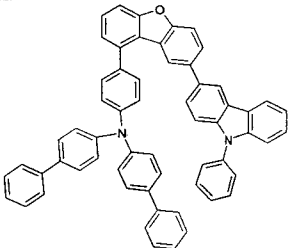
25

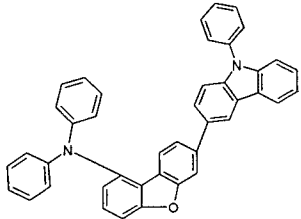
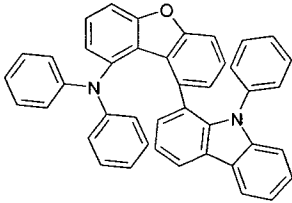
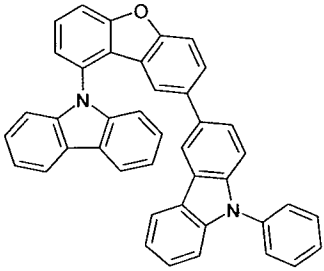
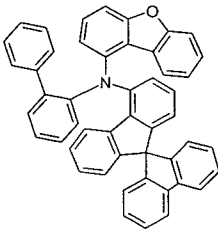
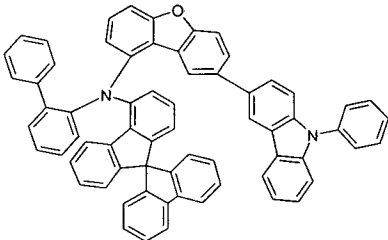
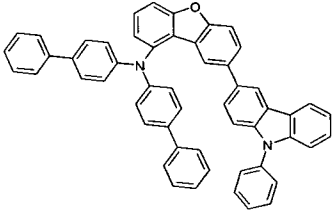
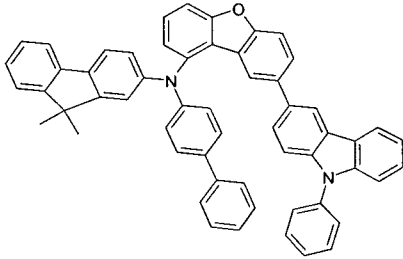
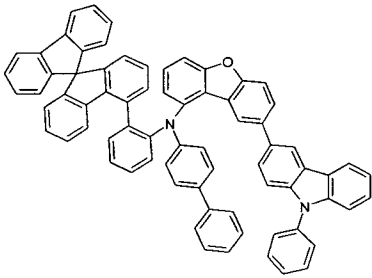
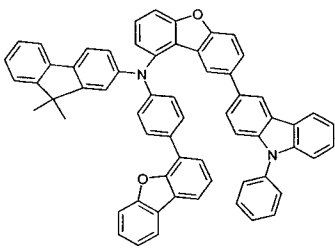
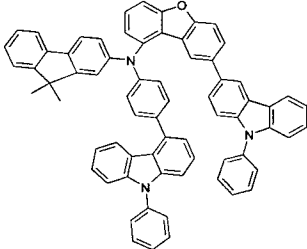
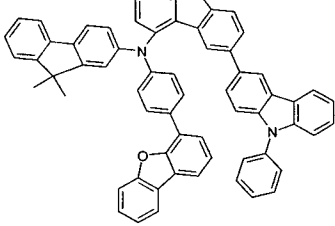
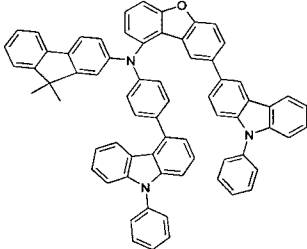
30

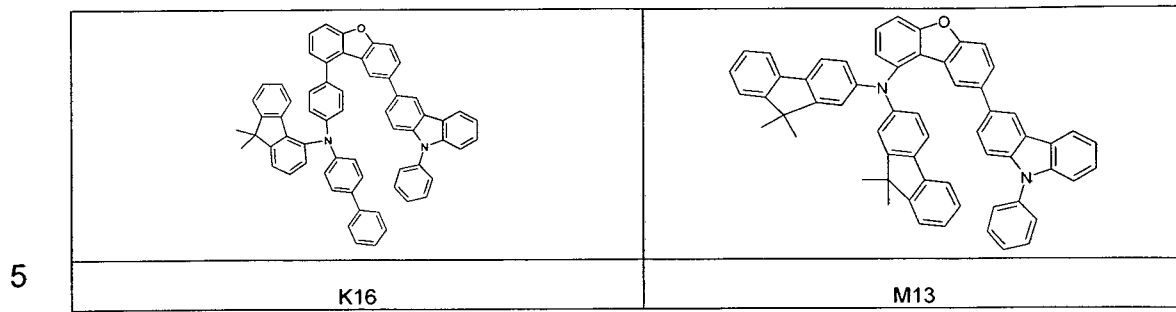
Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²
V1	3.4	62	16.4%	0.33/0.63
V2	3.3	59	16.1%	0.32/0.63
V3	3.5	58	15.6%	0.34/0.62
V4	3.6	59	16.0%	0.33/0.63
E1	3.3	64	17.3%	0.33/0.63
E2	3.7	63	17.2%	0.33/0.63
E3	3.3	54	14.6%	0.34/0.63
E4	3.3	63	16.8%	0.33/0.63
E5	3.5	63	16.9%	0.33/0.63
E6	3.2	56	14.9%	0.32/0.63
E7	3.4	62	16.7%	0.33/0.63
E8	3.3	64	17.5%	0.32/0.64
E9	3.1	56	15.1%	0.33/0.63
E10	3.3	56	15.2%	0.32/0.63

35

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

5		
	HATCN	SpMA1
10		
	SpMA3	IC5
15		
	ST2	TEG2
25		
	LiQ	IC3
30		
	K55	M12

5	 <p>JP 2012-049518</p>	 <p>JP 2012-049518</p>
	SdT1	SdT2
10	 <p>JP 2012-049518</p>	 <p>WO 2013/120577</p>
	SdT3	SdT4
15	 <p>K59</p>	 <p>K51</p>
20	 <p>K59</p>	 <p>K51</p>
25	 <p>K52</p>	 <p>K47</p>
30	 <p>K53</p>	 <p>K54</p>
35		



10

15

20

25

30

35

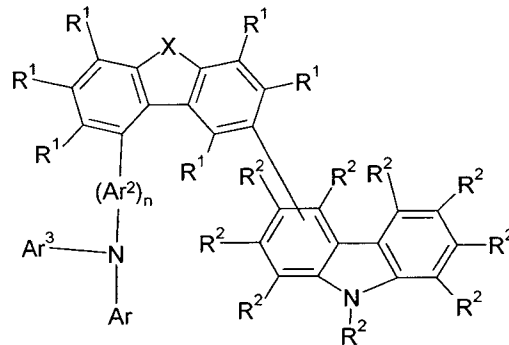
-107-

Patentansprüche

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

5

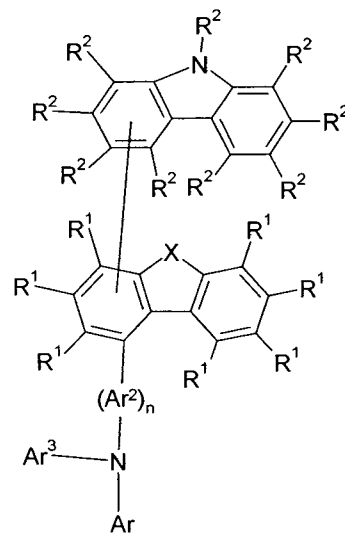
10



Formel (1)

15

20



Formel (2)

25

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

X ist O oder S;

30

Ar ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

35

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen

-108-

Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann;

5 Ar^2 ist ein divalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

10 Ar^3 ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

15 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $C(=O)Ar^1$, $C(=O)R^4$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $P(Ar^1)_2$, $B(Ar^1)_2$, $N(R^4)_2$, $N(Ar^1)_2$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^4C=CR^4$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^4$, $P(=O)(R^4)$, SO , SO_2 , NR^4 , O, S oder $CONR^4$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R, die an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann;

35

-109-

5 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, C(=O)Ar¹, C(=O)R⁴, P(=O)(Ar¹)₂, P(Ar¹)₂, B(Ar¹)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R⁴C=CR⁴, C=O, C=S, C=NR⁴, P(=O)(R⁴), SO, SO₂, NR⁴, O, S oder CONR⁴ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R¹, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann;

25 R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, C(=O)Ar¹, C(=O)R⁴, P(=O)(Ar¹)₂, P(Ar¹)₂, B(Ar¹)₂, N(R⁴)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R⁴C=CR⁴, C=O, C=S, C=NR⁴, P(=O)(R⁴), SO, SO₂, NR⁴, O, S oder CONR⁴ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring-

35

-110-

5 system mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R^2 , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit
10 einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann;

R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $\text{N}(\text{R}^5)_2$, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^5$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch $\text{R}^5\text{C}=\text{CR}^5$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{NR}^5$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^5)$, SO , SO_2 , NR^5 , O, S oder CONR^5 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R^4 , die an das gleiche Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit
30 einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann;

35

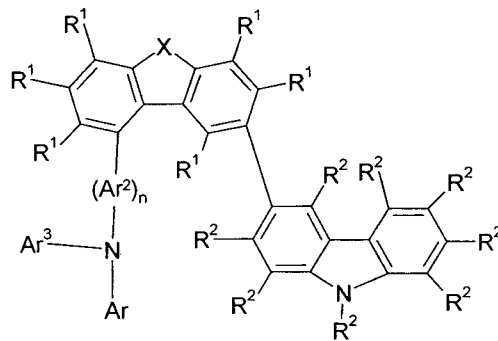
-111-

R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können und das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^5 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

n steht für 0 oder 1;

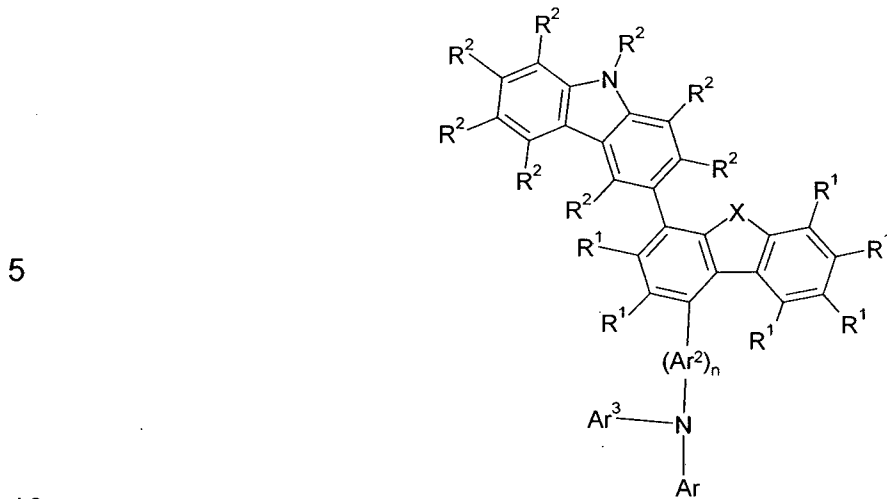
wobei in Formel (1) ein R^2 und in Formel (2) ein R^2 und ein an ein Kohlenstoffatom gebundenes R^1 durch die Einfachbindung ersetzt sind.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung eine Verbindung der Formel (1-1) oder Formel (2-1) ist,



Formel (1-1)

-112-



Formel (2-1)

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

- 15
3. Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 und mindestens eine weitere Verbindung und/oder mindestens ein Lösemittel.
- 20
4. Verwendung einer Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 oder einer Mischung nach Anspruch 3 in einer elektronischen Vorrichtung.
5. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 oder eine Mischung nach Anspruch 3.
- 25
6. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einer organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt.
- 30
7. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 in einer emittierenden Schicht, bevorzugt in Kombination mit einem phosphoreszierenden Dotanden und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren Matrixmaterialien, oder in einer Lochtransportschicht oder in einer Elektronenblockierschicht eingesetzt wird.
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/000155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K11/06 C07D209/00
 ADD. H01L51/50

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

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C09K H01L C07D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/041492 A1 (SK CHEMICALS CO LTD [KR]) 26 March 2015 (2015-03-26) page 7 - page 8; claims 1-9; compounds 2,3,8 -----	1-7
A	US 9 145 363 B2 (YABUNOUCHI NOBUHIRO [JP] ET AL) 29 September 2015 (2015-09-29) column 91 - column 100; claims 1-23 -----	1-7
A	US 2016/028020 A1 (LEE BUMSUNG [KR] ET AL) 28 January 2016 (2016-01-28) claims 1-13 -----	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search 4 April 2017	Date of mailing of the international search report 28/04/2017
-------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

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 Mehdaoui, Imed
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2017/000155

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015041492 A1	26-03-2015	KR 20150033082 A WO 2015041492 A1	01-04-2015 26-03-2015

US 9145363 B2	29-09-2015	CN 102325751 A EP 2399906 A1 KR 20110117168 A TW 201035082 A US 2011297924 A1 WO 2010095621 A1	18-01-2012 28-12-2011 26-10-2011 01-10-2010 08-12-2011 26-08-2010

US 2016028020 A1	28-01-2016	JP 2016025360 A US 2016028020 A1	08-02-2016 28-01-2016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/000155

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09K11/06 C07D209/00
 ADD. H01L51/50

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09K H01L C07D

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2015/041492 A1 (SK CHEMICALS CO LTD [KR]) 26. März 2015 (2015-03-26) Seite 7 - Seite 8; Ansprüche 1-9; Verbindungen 2,3,8 -----	1-7
A	US 9 145 363 B2 (YABUNOUCHI NOBUHIRO [JP] ET AL) 29. September 2015 (2015-09-29) Spalte 91 - Spalte 100; Ansprüche 1-23 -----	1-7
A	US 2016/028020 A1 (LEE BUMSUNG [KR] ET AL) 28. Januar 2016 (2016-01-28) Ansprüche 1-13 -----	1-7

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
4. April 2017	28/04/2017

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 Mehdaoui, Imed
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/000155

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015041492 A1	26-03-2015	KR 20150033082 A WO 2015041492 A1	01-04-2015 26-03-2015

US 9145363 B2	29-09-2015	CN 102325751 A EP 2399906 A1 KR 20110117168 A TW 201035082 A US 2011297924 A1 WO 2010095621 A1	18-01-2012 28-12-2011 26-10-2011 01-10-2010 08-12-2011 26-08-2010

US 2016028020 A1	28-01-2016	JP 2016025360 A US 2016028020 A1	08-02-2016 28-01-2016
