



(10) **DE 10 2010 013 068 A1** 2011.09.29

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 013 068.0**

(22) Anmeldetag: **26.03.2010**

(43) Offenlegungstag: **29.09.2011**

(51) Int Cl.: **C07C 211/54** (2006.01)

**C07D 215/58** (2006.01)

**C07D 251/24** (2006.01)

**C07D 487/14** (2006.01)

**H01S 5/36** (2006.01)

**H01L 51/54** (2006.01)

**H01L 51/30** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Merck Patent GmbH, 64293, Darmstadt, DE**

(72) Erfinder:

**Becker, Heinrich, Dr., 65719, Hofheim, DE;**

**Schwaiger, Jochen, 60313, Frankfurt, DE;**

**Spreitzer, Hubert, Dr., 68519, Viernheim, DE;**

**Voges, Frank, Dr., 67098, Bad Dürkheim, DE; Heil,**

**Holger, Dr., 60389, Frankfurt, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verbindungen für elektronische Vorrichtungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen mit Spirobifluoren-Grundgerüst gemäß Formel (I) zur Verwendung als Funktionsmaterialien in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere zur Verwendung in der Ladungstransportschicht und/oder Emissionsschicht von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie Mischungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (I) in elektronischen Vorrichtungen sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen gemäß Formel (I).

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen mit Spirobifluoren-Grundgerüst, die zur Verwendung als Funktionsmaterialien in elektronischen Vorrichtungen geeignet sind, insbesondere zur Verwendung in der Ladungstransportschicht und/oder Emissionsschicht von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie Mischungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen.

**[0002]** Auf dem Gebiet der Funktionsmaterialien für elektronische Vorrichtungen, insbesondere auf dem Gebiet der Funktionsmaterialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), besteht ein Bedarf an neuen Verbindungen, mit denen eine Verbesserung der Leistungsdaten der Vorrichtungen erzielt werden kann.

**[0003]** Der generelle Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben.

**[0004]** In folgenden Punkten besteht in Bezug auf die Leistungsdaten dieser Vorrichtungen weiterhin Verbesserungsbedarf:

1. Eine Erhöhung der Leistungseffizienz, insbesondere bei fluoreszierenden OLEDs, ist wünschenswert.
2. Bei der operativen Lebensdauer der Vorrichtungen gibt es insbesondere bei blauer Emission noch Verbesserungsbedarf.
3. Eine Verringerung der Betriebsspannung der Vorrichtungen ist wünschenswert. Dies ist besonders für mobile Anwendungen von großer Bedeutung.

**[0005]** Weiterhin besteht in Bezug auf die Funktionsmaterialien zur Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen Bedarf an Materialien mit den im Folgenden aufgeführten Eigenschaften. Dieser Bedarf resultiert unter anderem aus der Korrelation zwischen Materialeigenschaften und den Leistungsdaten der Vorrichtungen enthaltend die Materialien sowie aus Erfordernissen, die die technische Verarbeitbarkeit der Materialien betreffen.

1. Erhöhte Ladungsträgermobilität (Lochbeweglichkeit). Dies führt in OLEDs bevorzugt zu einer Verringerung der Einsatzspannung und damit einer Erhöhung der Leistungseffizienz. Für die Verwendung der Materialien in organischen Solarzellen ist diese Eigenschaft ebenfalls von entscheidender Bedeutung, um eine hohe Effizienz der Vorrichtungen (geringe Rekombination) zu erreichen. Für den Einsatz der Materialien als organische Halbleiter (z. B. in Feld-Effekt-Transistoren) ist diese Eigenschaft ebenfalls von entscheidender Bedeutung, da diese hier eine hohe Arbeitsfrequenz ermöglicht, was für eine Vielzahl von Anwendungen erforderlich ist.
2. Stabilität der Materialien gegenüber Zersetzung über einen langen Zeitraum (bevorzugt mehrere Tage) bei der Verdampfungstemperatur. Dies ist insbesondere bei technischen Prozessen wie der Aufreinigung der Materialien mittels Sublimation sowie der Abscheidung der Materialien aus der Gasphase bei der Herstellung der Vorrichtungen von Bedeutung.
3. Neigung zur Bildung amorpher Filme unter geeigneten Bedingungen, bevorzugt bei der Abscheidung aus der Gasphase und/oder beim Drucken aus Lösung. Diese Eigenschaft ist üblicherweise mit einer hohen Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) korreliert.
4. Ausreichende Stabilität gegen Umwelteinflüsse bei der technischen Verarbeitung (z. B. Sauerstoff und/oder Feuchtigkeit der Luft), wodurch die Handhabung, zum Beispiel beim Umfüllen der Materialien vereinfacht wird. Insbesondere ist es für die Verwendung der Materialien in Druckprozessen nötig, dass die betreffenden Verbindungen auch in Lösung über eine ausreichende Zeit hinweg oxidationsstabil sind.
5. Gute synthetische Zugänglichkeit, um hohe Reinheiten und hohe Ausbeuten zu ermöglichen. Dies ermöglicht eine Verringerung der Materialkosten und eine höhere Wirtschaftlichkeit.

**[0006]** Die Verwendung von Funktionsmaterialien mit Spirobifluoren-Grundgerüst ist im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise offenbart EP 0676461 A2 Spirobifluorenderivate, darunter Verbindungen enthaltend Arylaminogruppen in 2-, 2'-, 7- und 7'-Position des Spirobifluorengerüstes, sowie ihre Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

**[0007]** Diese Verbindungen stellen Tetra(bisaryl-amino)spirobifluorene dar, welche ein relativ hohes Molekulargewicht aufweisen. Insbesondere in Hinblick auf das oben genannte Erfordernis der Langzeittemperaturstabilität besteht jedoch Bedarf an neuen Funktionsmaterialien, welche bei weiterhin guten Leistungseigenschaften ein geringeres Molekulargewicht als die in EP 0676461 A2 offenbarten Spirobifluorene haben.

**[0008]** Weiterhin offenbart US 2009/167161 A1 Spirobifluorenderivate, welche in 2,7-Position des Spirobifluorengrundgerüsts jeweils unterschiedliche Diarylamin-Substituenten enthalten, zur Verwendung als Funktionsmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Diese Materialien tragen in 2',7'-Position keine Diarylamin-Substituenten.

**[0009]** Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an neuen Funktionsmaterialien, welche insbesondere bei vergleichbarer oder verbesserter Ladungsträgerbeweglichkeit eine gute synthetische Zugänglichkeit aufweisen und daher wirtschaftlich hergestellt werden können.

**[0010]** Weiterhin offenbart JP 11-273863 A Spirobifluorenderivate, welche in 2,7-Position jeweils Diarylaminosubstituenten aufweisen, in 2',7'-Position jedoch entweder keine oder andere, zum Beispiel Aryl- oder Heteroaryl-Substituenten, tragen. Die in JP 11-273863 A offenbarten Verbindungen tragen an den Arylgruppen des Diarylaminorests jeweils keine weiteren Substituenten.

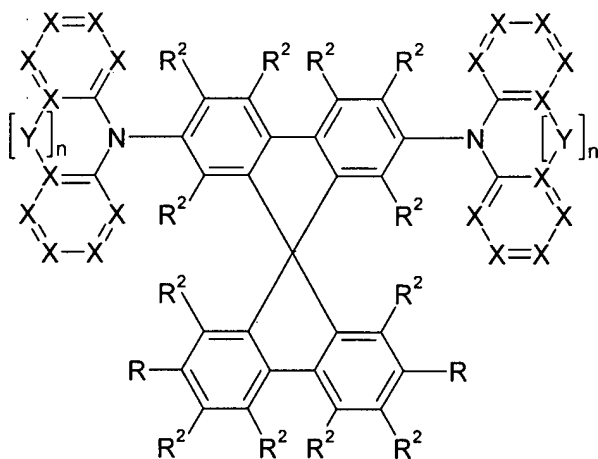
**[0011]** Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an neuen Funktionsmaterialien, insbesondere solchen, die bei vergleichbarer Ladungsträgermobilität gleichzeitig eine hohe Neigung zur Bildung amorpher Filme sowie eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen.

**[0012]** Zusammenfassend ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Funktionsmaterialien, insbesondere neue Lochtransport- und/oder Lochinjektionsmaterialien für elektronische Vorrichtungen bereitzustellen, welche eine oder mehrere der oben aufgeführten vorteilhaften Eigenschaften aufweisen.

**[0013]** Wie oben dargelegt, sind gegenüber den im Stand der Technik offenbarten Verbindungen weitere Verbesserungen wünschenswert, insbesondere in Hinblick auf die oben einzeln aufgeführten Punkte.

**[0014]** Überraschend wurde gefunden, dass 2,7-Diarylamino-substituierte Spirobifluorenderivate enthaltend eine oder mehrere Alkylsubstituenten an den Arylgruppen der Diarylaminosubstituenten sich hervorragend für die Verwendung als Funktionsmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen, im Besonderen als Lochtransport- und/oder Lochinjektionsmaterialien. Insbesondere bringen diese Verbindungen Verbesserungen in Hinblick auf eine oder mehrere der oben aufgeführten Eigenschaften mit sich.

**[0015]** Die Erfindung stellt daher Verbindungen der Formel (I) bereit



Formel (I),

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CH oder CR<sup>1</sup> oder C, wobei mindestens eine Gruppe X gleich CR<sup>1</sup> ist, und wobei, wenn an jeder der beiden Arylaminogruppen jeweils genau eine Gruppe X gleich CR<sup>1</sup> ist, sich diese nicht in meta-Position zu der Bindung zum Stickstoffatom befinden darf, und wobei X gleich C ist, wenn an die Gruppe X eine Gruppe Y gebunden ist;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung, O, S, C(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub> oder NR<sup>4</sup>;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, CHO, C(=O)R<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, OH, COOR<sup>3</sup>, CON(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, wobei in den Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen

durch  $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{Se}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^3$ ,  $\text{P}(\text{=O})(\text{R}^3)$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NR}^3$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{COO}-$  oder  $-\text{CONR}^3$ - ersetzt sein können und die oben genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkinygruppen mit einer oder mehreren Gruppen  $\text{R}^3$  substituiert sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $\text{R}^3$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $\text{R}^3$  substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei Reste  $\text{R}$  miteinander verknüpft sein können und ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;

$\text{R}^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinygruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, wobei in den oben genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkinygruppen eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{Se}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^3$ ,  $\text{P}(\text{=O})(\text{R}^3)$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NR}^3$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{COO}-$  oder  $-\text{CONR}^3$ - ersetzt sein können und die oben genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkinygruppen mit einer oder mehreren Gruppen  $\text{R}^3$  substituiert sein können, wobei zwei oder mehr Reste  $\text{R}^1$  miteinander verknüpft sein können und ein Ringsystem bilden können;

$\text{R}^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $\text{H}$ ,  $\text{D}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{N}(\text{Ar})_2$ ,  $\text{N}(\text{R}^3)_2$ ,  $\text{C}(\text{=O})\text{R}^3$ ,  $\text{P}(\text{=O})(\text{R}^3)_2$ ,  $\text{S}(\text{=O})\text{R}^3$ ,  $\text{S}(\text{=O})_2\text{R}^3$ ,  $\text{CR}^3=\text{C}(\text{R}^3)_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Si}(\text{R}^3)_3$ ,  $\text{B}(\text{OR}^3)_2$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOR}^3$ ,  $\text{CON}(\text{R}^3)_2$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinygruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^3$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{Se}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^3$ ,  $\text{P}(\text{=O})(\text{R}^3)$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NR}^3$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{COO}-$  oder  $-\text{CONR}^3$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch  $\text{D}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{CN}$  oder  $\text{NO}_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $\text{R}^3$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $\text{R}^3$  substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Reste  $\text{R}^2$  miteinander verknüpft sein können und ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;

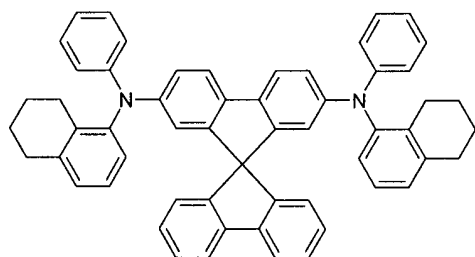
$\text{R}^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $\text{H}$ ,  $\text{D}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{N}(\text{R}^4)_2$ ,  $\text{C}(\text{=O})\text{R}^4$ ,  $\text{P}(\text{=O})(\text{R}^4)_2$ ,  $\text{S}(\text{=O})\text{R}^4$ ,  $\text{S}(\text{=O})_2\text{R}^4$ ,  $\text{CR}^4=\text{C}(\text{R}^4)_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Si}(\text{R}^4)_3$ ,  $\text{B}(\text{OR}^4)_2$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^4$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOR}^4$ ,  $\text{CON}(\text{R}^4)_2$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinygruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^4$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{Si}(\text{R}^4)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{Se}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^4$ ,  $\text{P}(\text{=O})(\text{R}^4)$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NR}^4$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{COO}-$  oder  $-\text{CONR}^4$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch  $\text{D}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{CN}$  oder  $\text{NO}_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $\text{R}^4$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $\text{R}^4$  substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Reste  $\text{R}^3$  miteinander verknüpft sein können und ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;

$\text{R}^4$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $\text{H}$ ,  $\text{D}$ ,  $\text{F}$  oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch  $\text{D}$  oder  $\text{F}$  ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten  $\text{R}^4$  auch miteinander verknüpft sein und ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

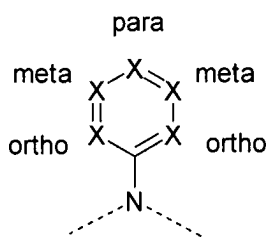
$\text{Ar}$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen C-Atomen, die mit einer oder mehreren Resten  $\text{R}^3$  substituiert sein kann;

$n$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei  $n = 0$  bedeutet, dass die betreffende Gruppe  $\text{Y}$  nicht vorhanden ist;

und wobei die folgende Verbindung ausgenommen ist



**[0016]** Die Bezeichnung der Positionen am Phenylring als meta-, para- und ortho-Positionen erfolgt in dieser Anmeldung wie üblicherweise vom Fachmann auf dem Gebiet der organischen Chemie verwendet. Untenstehend ist dies zur Verdeutlichung abgebildet.



**[0017]** Weiterhin enthält eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (annellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, Carbazol, etc., verstanden.

**[0018]** Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten R<sup>2</sup> bzw. R<sup>3</sup> bzw. R<sup>4</sup> substituiert sein kann und die über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

**[0019]** Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10% der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp<sup>3</sup>-hybridisiertes C-, Si-, N- oder C-Atom, ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes C- oder N-Atom oder ein sp-hybridisiertes C-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfluoren, Triarylamine, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr Aryl- oder Heteroarylgruppen über eine oder mehrere Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, als aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden.

**[0020]** Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5–60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthri-

midazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Kombinationen dieser Gruppen.

**[0021]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclo-Pentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

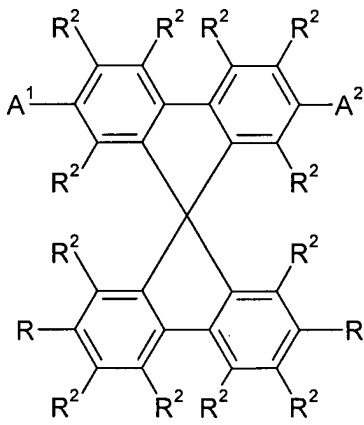
**[0022]** Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass 2 bis 16 Gruppen X pro Verbindung der Formel (I) eine Gruppe der Formel  $\text{CR}^1$  darstellen. Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, dass 3 bis 12 Gruppen X eine Gruppe der Formel  $\text{CR}^1$  darstellen. Ganz besonders bevorzugt stellen 4 bis 8 Gruppen X eine Gruppe der Formel  $\text{CR}^1$  dar.

**[0023]** Es ist weiterhin erfindungsgemäß bevorzugt, dass 3 oder mehr Gruppen X pro Verbindung der Formel (I) eine Gruppe der Formel  $\text{CR}^1$  darstellen. Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, dass 4 oder mehr Gruppen X pro Verbindung der Formel (I) eine Gruppe der Formel  $\text{CR}^1$  darstellen.

**[0024]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stellen 1 bis 4 Gruppen X pro aromatischem Sechsring eine Gruppe der Formel  $\text{CR}^1$  dar, besonders bevorzugt stellen 1 bis 3 Gruppen X pro aromatischem Sechsring eine Gruppe der Formel  $\text{CR}^1$  dar und ganz besonders bevorzugt stellen 1 oder 2 Gruppen X pro aromatischem Sechsring eine Gruppe der Formel  $\text{CR}^1$  dar. Dabei insbesondere bevorzugt stellt genau eine Gruppe X pro aromatischem Sechsring eine Gruppe der Formel  $\text{CR}^1$  dar.

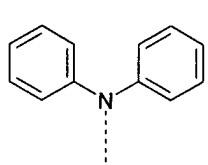
**[0025]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $n = 0$ , das heißt, es sind keine Gruppen Y vorhanden.

**[0026]** Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindungen wird durch die Formel (II) wiedergegeben

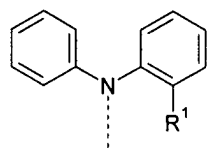


Formel (II)

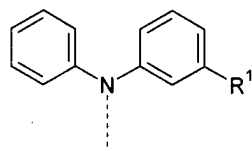
wobei die Gruppen R und R<sup>2</sup> wie oben definiert ist und wobei weiterhin gilt, dass A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt sind aus einer Gruppe der Formeln (1-1) bis (1-55)



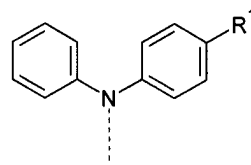
Formel (1-1)



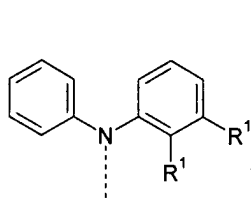
Formel (1-2)



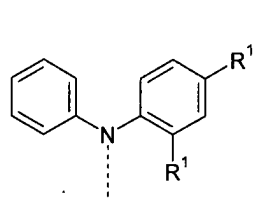
Formel (1-3)



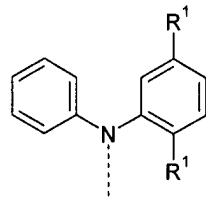
Formel (1-4)



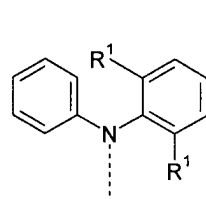
Formel (1-5)



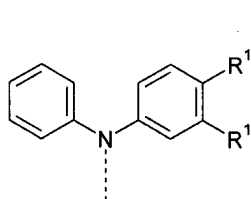
Formel (1-6)



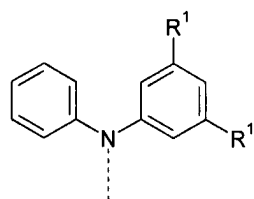
Formel (1-7)



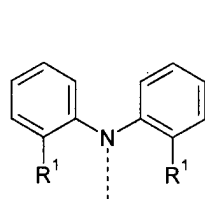
Formel (1-8)



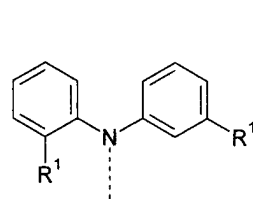
Formel (1-9)



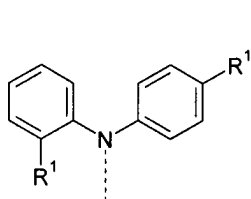
Formel (1-10)



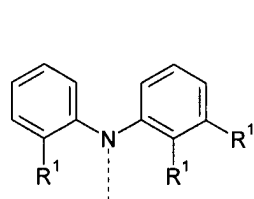
Formel (1-11)



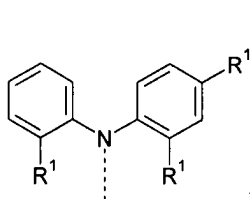
Formel (1-12)



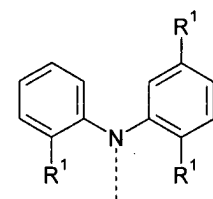
Formel (1-13)



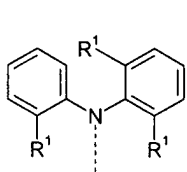
Formel (1-14)



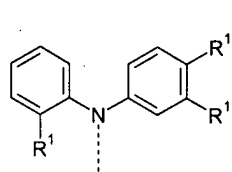
Formel (1-15)



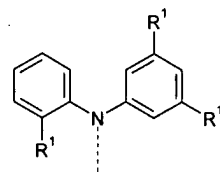
Formel (1-16)



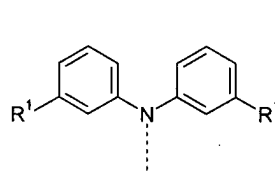
Formel (1-17)



Formel (1-18)

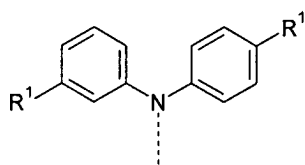


Formel (1-19)

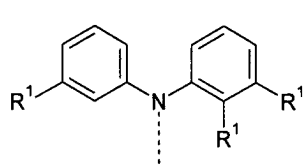


Formel (1-20)

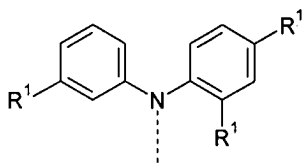




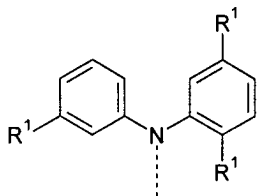
Formel (1-21)



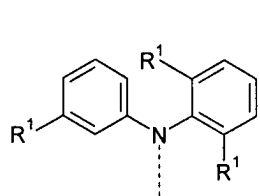
Formel (1-22)



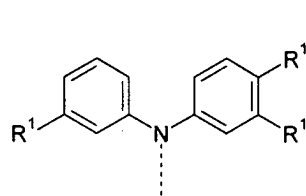
Formel (1-23)



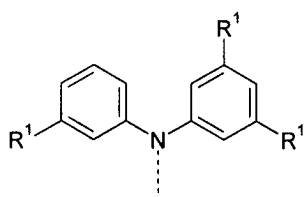
Formel (1-24)



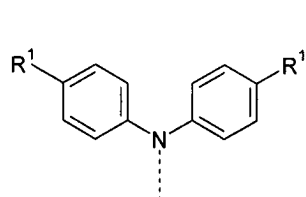
Formel (1-25)



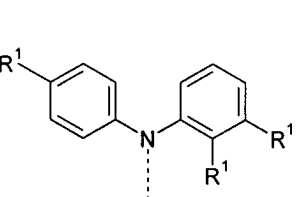
Formel (1-26)



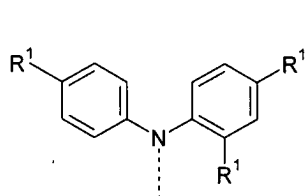
Formel (1-27)



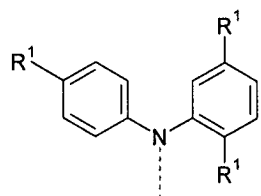
Formel (1-28)



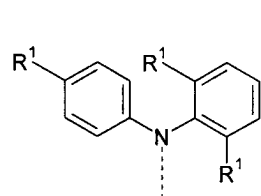
Formel (1-29)



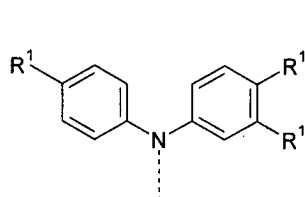
Formel (1-30)



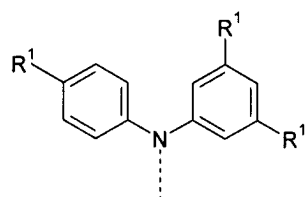
Formel (1-31)



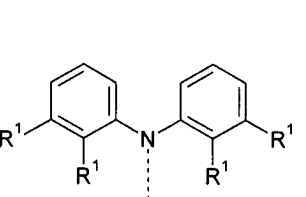
Formel (1-32)



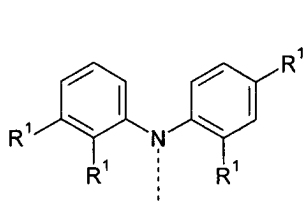
Formel (1-33)



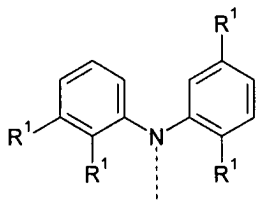
Formel (1-34)



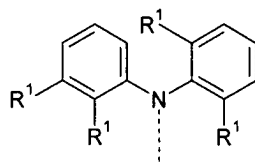
Formel (1-35)



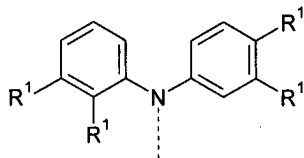
Formel (1-36)



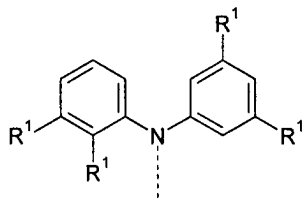
Formel (1-37)



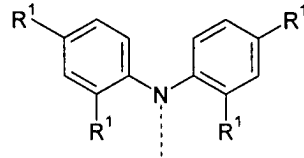
Formel (1-38)



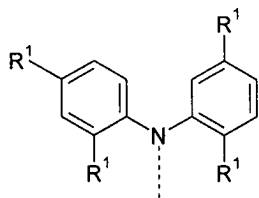
Formel (1-39)



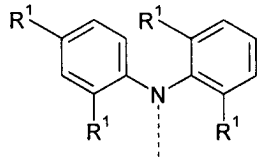
Formel (1-40)



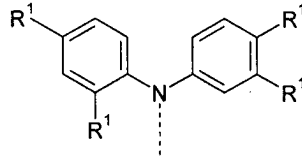
Formel (1-41)



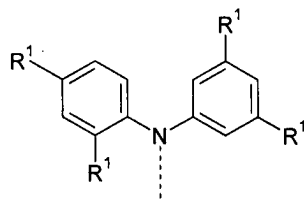
Formel (1-42)



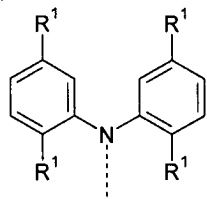
Formel (1-43)



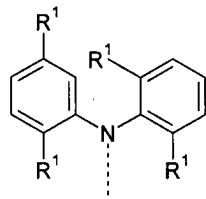
Formel (1-44)



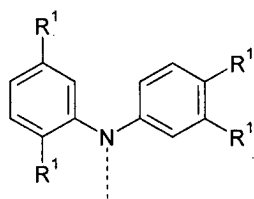
Formel (1-45)



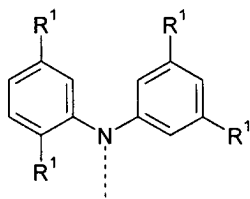
Formel (1-46)



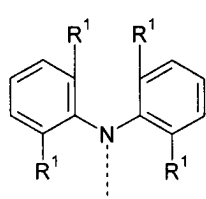
Formel (1-47)



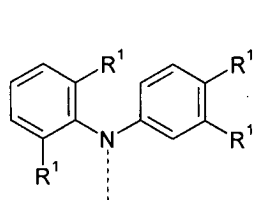
Formel (1-48)



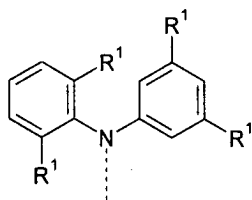
Formel (1-49)



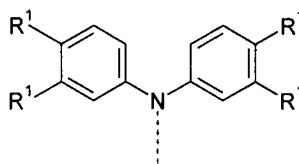
Formel (1-50)



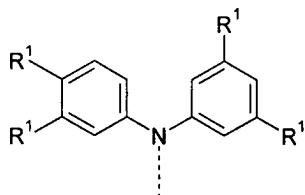
Formel (1-51)



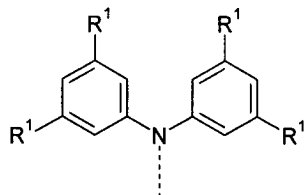
Formel (1-52)



Formel (1-53)



Formel (1-54)



Formel (1-55),

wobei die gestrichelte Linie die Bindung der Gruppe an die Spirobifluoreneinheit darstellt und wobei  $R^1$  wie oben definiert ist und wobei ausgeschlossen ist, dass  $A^1$  und  $A^2$  beide eine Gruppe der Formel (1-1) darstellen und wobei weiterhin ausgeschlossen ist, dass  $A^1$  und  $A^2$  beide eine Gruppe der Formel (1-3) darstellen.

**[0027]** Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppen  $A^1$  und  $A^2$  sind Gruppen der Formeln (1-4), (1-6), (1-9), (1-13), (1-15), (1-18), (1-21), (1-23), (1-26), (1-28), (1-29), (1-30), (1-31), (1-32), (1-33), (1-34), (1-36), (1-39), (1-41), (1-42), (1-43), (1-44), (1-45), (1-48), (1-51), (1-53) und (1-54).

**[0028]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind  $A^1$  und  $A^2$  gleich.

**[0029]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $R$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $H$ ,  $D$ ,  $CHO$ ,  $C(=O)R^3$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ ,  $CN$ ,  $NO_2$ ,  $Si(R^3)_3$ ,  $B(OR^3)_2$ ,  $OSO_2R^3$ ,  $OH$ ,  $COOR^3$ ,  $CON(R^3)_2$  oder eine Alkenyl- oder Alkylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, wobei in den Alkenyl- und Alkylgruppen eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $NR^3$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-COO-$  oder  $-CONR^3$  ersetzt sein können und die oben genannten Alkenyl- und Alkylgruppen mit einer oder mehreren Gruppen  $R^3$  substituiert sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^3$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^3$  substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei Reste  $R$  miteinander verknüpft sein können und ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;

**[0030]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $R$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $H$ ,  $D$ ,  $C(=O)R^3$ ,  $CN$ ,  $Si(R^3)_3$ ,  $COOR^3$ ,  $CON(R^3)_2$  oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^3$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^3$  substituiert sein kann.

**[0031]** Ganz besonders bevorzugt ist  $R$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus  $H$ ,  $D$  oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^3$  substituiert sein kann.

**[0032]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Reste  $R$  gleich.

**[0033]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $R^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei in den oben genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkylgruppen eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $NR^3$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-COO-$  oder  $-CONR^3$  ersetzt sein können und die oben genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkylgruppen mit einer oder mehreren Gruppen  $R^3$  substituiert sein können und wobei zwei oder mehr Reste  $R^1$  miteinander verknüpft sein können und ein Ringsystem bilden können.

**[0034]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $R^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei in den oben genannten Alkylgruppen eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{NR}^3$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{COO}-$  oder  $-\text{CONR}^3-$  ersetzt sein können und die oben genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Gruppen  $\text{R}^3$  substituiert sein können.

**[0035]** In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $R^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, wobei unter diesen ganz besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl und 2-Ethylhexyl, insbesondere Methyl.

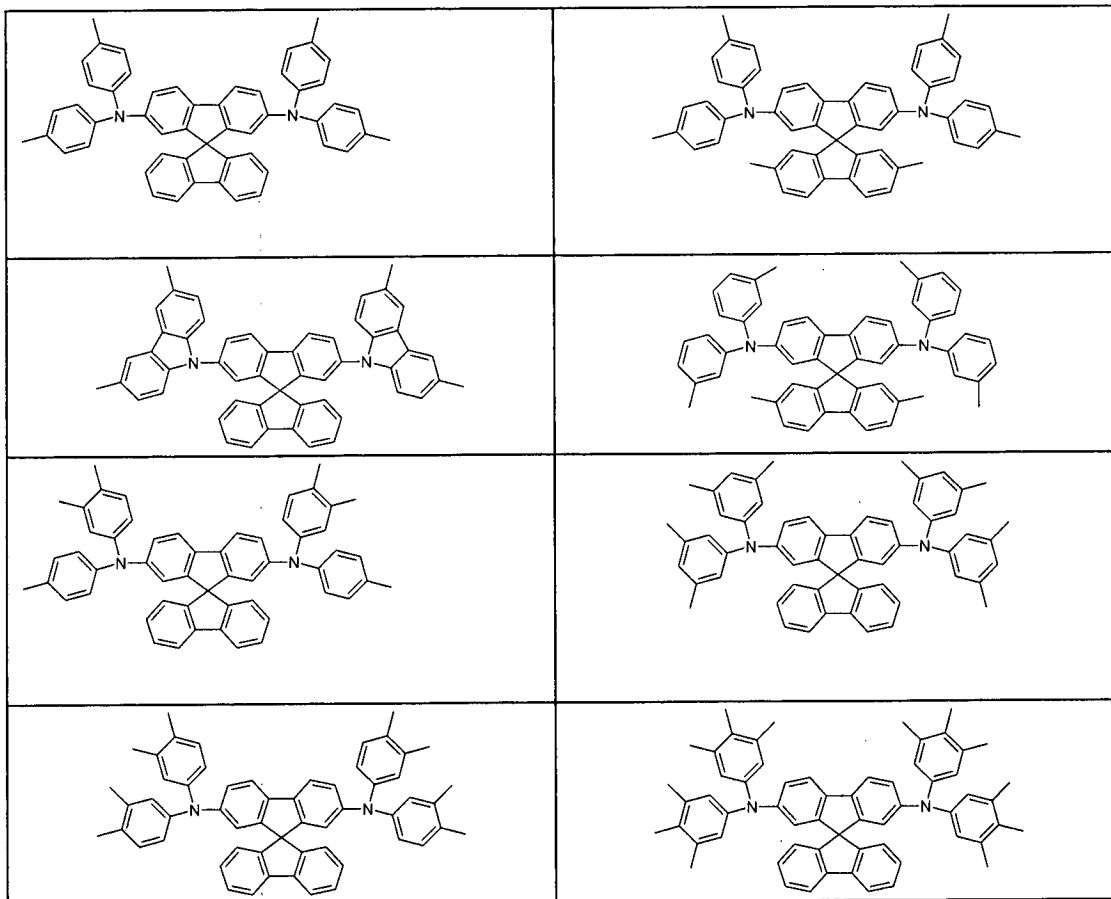
**[0036]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $R^2$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN,  $\text{Si}(\text{R}^3)_3$ ,  $\text{N}(\text{Ar}_2)$ ,  $\text{N}(\text{R}^3)_2$  oder eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^3$  substituiert sein können, wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^3-$ ,  $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^3$ ,  $-\text{NR}^3-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{COO}-$  oder  $-\text{CONR}^3-$  ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^3$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehrere Reste  $\text{R}^2$  miteinander verknüpft sein können und ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können.

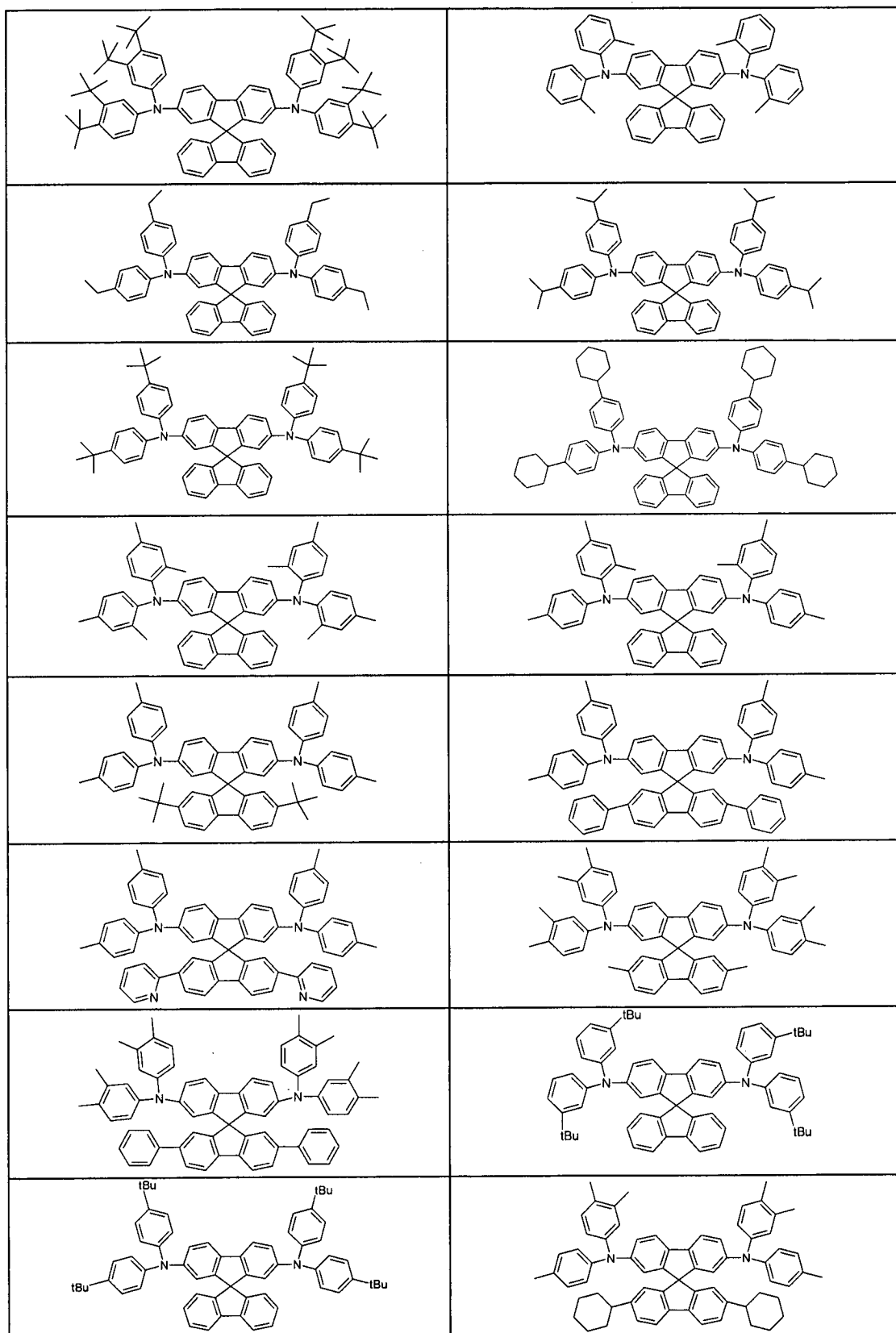
**[0037]** Besonders bevorzugt ist  $\text{R}^2$  gleich H oder D, ganz besonders bevorzugt ist  $\text{R}^2$  gleich H.

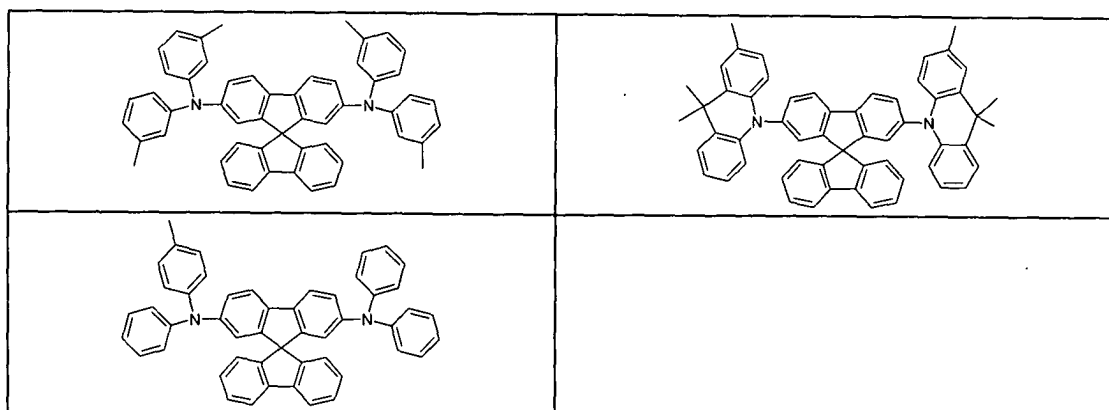
**[0038]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Ar bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen C-Atomen, die mit einer oder mehreren Gruppen  $\text{R}^3$  substituiert sein kann.

**[0039]** Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen sind erfindungsgemäß beliebig miteinander kombinierbar. Insbesondere sind die bevorzugten Ausführungsformen für die Gruppen R,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  mit den bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (II) kombinierbar. Weiterhin ist die Kombination der bevorzugten Ausführungsformen der Gruppen X mit den bevorzugten Ausführungsformen der Gruppen R,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung.

**[0040]** Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen werden in der folgenden Tabelle gegeben.



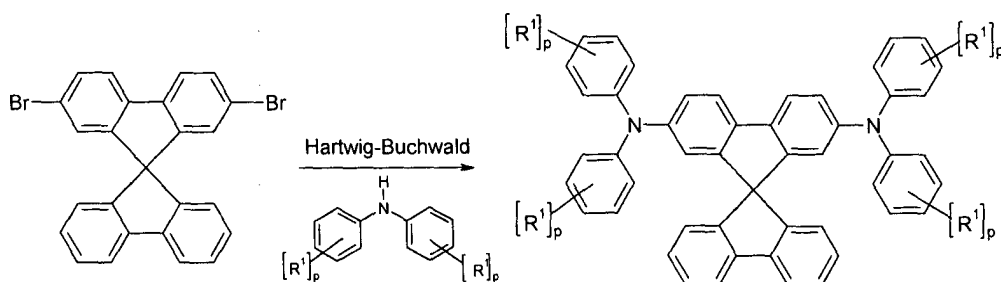




**[0041]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Bromierung, Suzuki-Kupplung, Hartwig-Buchwald-Kupplung und weiteren üblichen Reaktionen der organischen Synthese hergestellt werden.

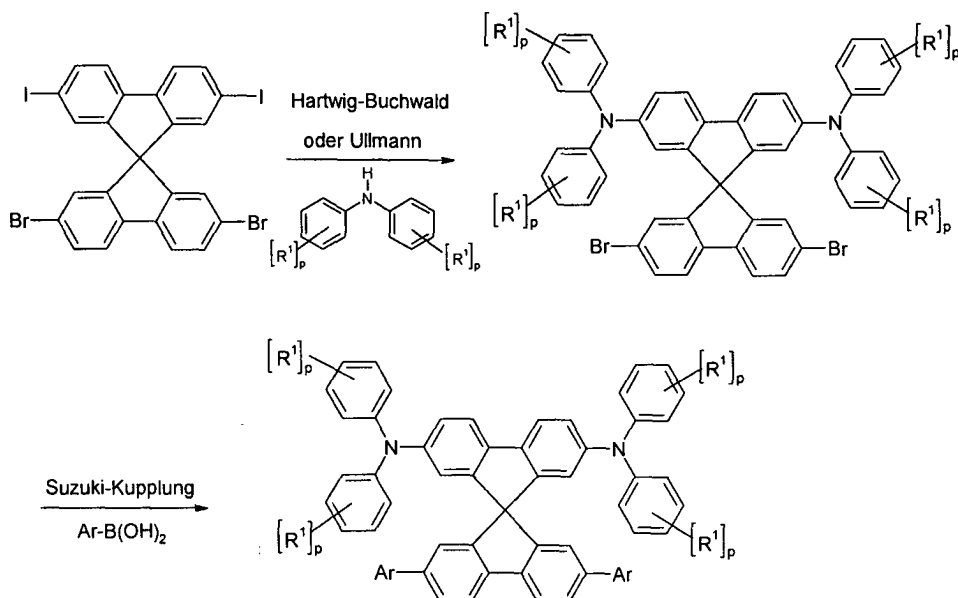
**[0042]** Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen, welche in der 2'- und 7'-Position unsubstituiert sind, kann beispielsweise von 2,7-Dibromspirobifluoren (Beijing Aglaia Techn. Develop. Co.) ausgegangen werden, welches in einer Hartwig-Buchwald-Kupplung mit einer Diphenylaminverbindung umgesetzt wird (Schema 1, R<sup>1</sup> ist wie obenstehend definiert und p kann gleich oder verschieden einen Wert von 0 bis 5 annehmen, wobei nicht alle p gleichzeitig gleich Null sein können). Eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Diphenylamine sind entweder kommerziell erhältlich, bzw. ihre Synthese ist in der Fachliteratur bekannt.

Schema 1



**[0043]** Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen, welche in der 2'- und 7'-Position mit einer Aryl- oder Heteroarylgruppe substituiert sind, kann beispielsweise wie in Schema 2 dargestellt verfahren werden. Ar steht in Schema 2 für eine Aryl- oder Heteroarylgruppe.

Schema 2



**[0044]** Dabei wird von 2,7-Diod-2',7'-dibrom-spirobifluorenen ausgegangen, dessen Synthese in der Anmeldung WO 2003/020790 beschrieben ist. Zunächst wird das Spirobifluorenen in einer Hartwig-Buchwald-Kupplung oder einer Ullmann-Reaktion mit einer Diarylaminoverbindung (vgl. oben) umgesetzt. Anschließend werden in einem zweiten Schritt in einer Suzuki-Kupplung die Gruppen Ar in den Positionen 2' und 7' eingeführt.

**[0045]** Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung gemäß Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine metallorganische Kupplungsreaktion, bevorzugt eine Hartwig-Buchwald-Reaktion, zur Einführung einer oder mehrerer Arylaminogruppen in ein Spirobifluorenderivat eingesetzt wird.

**[0046]** Gegenstand der Erfindung sind auch Formulierungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel.

**[0047]** Die erfindungsgemäßen Formulierungen finden beispielsweise bei der Herstellung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen Verwendung.

**[0048]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Abhängig von der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und in unterschiedlichen Schichten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt. Bevorzugt werden die Verbindungen in einer Lochtransport- und/oder Lochinjektionsschicht eingesetzt. Sie können aber auch in anderen Schichten und/oder Funktionen eingesetzt werden, beispielsweise in einer emittierenden Schicht als fluoreszierende Dotanden oder in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden oder in einer Auskopplungsschicht der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

**[0049]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) in elektronischen Vorrichtungen. Dabei sind die elektronischen Vorrichtungen bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und besonders bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

**[0050]** Gegenstand der Erfindung sind somit auch elektronische Vorrichtungen, bevorzugt organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I).



**[0051]** Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht, die eine Lochtransportschicht, eine emittierende Schicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält.

**[0052]** Diese Schicht muss nicht notwendigerweise zwischen den Elektroden angeordnet sein.

**[0053]** Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Zwischenschichten (Interlayers), Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer), organischen oder anorganischen p/n-Übergängen und/oder Auskoppungsschichten. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und die Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen abhängt und insbesondere auch von der Tatsache, ob es sich um eine fluoreszierende oder um eine phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtung handelt.

**[0054]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten. Besonders bevorzugt weisen die emittierenden Schichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues und gelbes, orange oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B.

**[0055]** WO 05/011013). Alternativ und/oder zusätzlich können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in der Lochtransportschicht der Vorrichtungen vorhanden sein. Ebenso eignen sich für weiße Emission Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen.

**[0056]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (I) in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend einen oder mehrere phosphoreszierende Dotanden eingesetzt. Dabei kann die Verbindung in unterschiedlichen Schichten, bevorzugt in einer Lochtransportschicht, einer Lochinjektionsschicht oder in der emittierenden Schicht verwendet werden.

**[0057]** Die Verbindung gemäß Formel (I) kann aber auch erfindungsgemäß in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend einen oder mehrere fluoreszierende Dotanden eingesetzt werden.

**[0058]** Als phosphoreszierende Dotanden (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzemitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Cu enthalten.

**[0059]** Dabei werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

**[0060]** Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen einsetzen.

**[0061]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial oder Lochinjektionsmaterial eingesetzt. Die Verbindungen werden dann bevorzugt in

einer Lochtransportschicht und/oder in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen der Lochinjektionsschicht und der Emissionsschicht liegt. Die Lochtransportschicht kann direkt an die Emissionsschicht angrenzen. Wenn die Verbindungen gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial oder als Lochinjektionsmaterial verwendet werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert sind, beispielsweise mit  $F_4$ -TCNQ oder mit Verbindungen, wie sie in EP 1476881 oder EP 1596445 beschrieben werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Verbindung gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial in Kombination mit einem Hexaazatriphenylenderivat wie in US 2007/0092755 beschrieben verwendet. Besonders bevorzugt wird das Hexaazatriphenylenderivat dabei in einer separaten Schicht eingesetzt.

**[0062]** So ist beispielsweise eine Struktur bevorzugt, die folgenden Aufbau besitzt: Anode – Hexaazatriphenylenderivat – Lochtransportschicht, wobei die Lochtransportschicht eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) enthält. Ebenso ist es in diesem Aufbau möglich, mehrere aufeinander folgende Lochtransportschichten zu verwenden, wobei wenigstens eine Lochtransportschicht wenigstens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält. Der folgende Struktur Aufbau ist ebenfalls bevorzugt: Anode – Lochtransportschicht – Hexaazatriphenylenderivat – Lochtransportschicht, wobei wenigstens eine der beiden Lochtransportschichten eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) enthält. Ebenso ist es in diesem Aufbau möglich, dass statt einer Lochtransportschicht mehrere aufeinander folgende Lochtransportschichten verwendet werden, wobei wenigstens eine Lochtransportschicht wenigstens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält.

**[0063]** Wird die Verbindung gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht eingesetzt, so kann die Verbindung als Reinmaterial, d. h. in einem Anteil von 100% in der Lochtransportschicht eingesetzt werden oder sie kann in Kombination mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen in der Lochtransportschicht eingesetzt werden, wie zum Beispiel in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2010 010 481.7 beschrieben.

**[0064]** Gegenstand der Erfindung sind somit weiterhin Mischungen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) sowie eine oder mehrere weitere Verbindungen, welche bevorzugt ausgewählt sind aus Elektronenakzeptor-Verbindungen, wie zum Beispiel  $F_4$ -TCNQ. Die Mischungen werden bevorzugt in der Lochtransportschicht und/oder der Lochinjektionsschicht von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet.

**[0065]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der Formel (I) als Matrixmaterial in Kombination mit einem oder mehreren Dotanden, vorzugsweise phosphoreszierenden Dotanden, eingesetzt.

**[0066]** Unter einem Dotanden wird in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der kleinere ist. Entsprechend wird unter einem Matrixmaterial in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der größere ist.

**[0067]** Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht beträgt in diesem Fall zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 92.0 und 99.5 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 85.0 und 97.0 Vol.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 0.5 und 8.0 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 3.0 und 15.0 Vol.-%.

**[0068]** Eine emittierende Schicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch Systeme umfassend mehrere Matrixmaterialien (Mixed-Matrix-Systeme) und/oder mehrere Dotanden enthalten. Auch in diesem Fall sind die Dotanden im Allgemeinen diejenigen Materialien, deren Anteil im System der kleinere ist und die Matrixmaterialien sind diejenigen Materialien, deren Anteil im System der größere ist. In Einzelfällen kann jedoch der Anteil eines einzelnen Matrixmaterials im System kleiner sein als der Anteil eines einzelnen Dotanden.

**[0069]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) als eine Komponente von Mixed-Matrix-Systemen verwendet. Die Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei verschiedene Matrixmaterialien. Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können dabei in einem Verhältnis von 1:10 bis 1:1 vorhanden sein,

bevorzugt in einem Verhältnis von 1:4 bis 1:1. Die Mixed-Matrix-Systeme können einen oder mehrere Dotanden umfassen. Die Dotandverbindung bzw. die Dotandverbindungen zusammen haben erfindungsgemäß einen Anteil von 0.1 bis 50.0 Vol.-% an der Gesamtmischung und bevorzugt einen Anteil von 0.5 bis 20.0 Vol.-% an der Gesamtmischung. Entsprechend haben die Matrixkomponenten zusammen einen Anteil von 50.0 bis 99.9 Vol.-% an der Gesamtmischung und bevorzugt einen Anteil von 80.0 bis 99.5 Vol.-% an der Gesamtmischung.

**[0070]** Bevorzugt werden Mixed-Matrix-Systeme in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt.

**[0071]** Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixkomponenten eines Mixed-Matrix-Systems eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 oder DE 10 2008 033 943, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N, N-Bis-carbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß DE 10 2008 036 982, WO 07/063754 oder WO 08/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 09/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2008 056 688.8, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2009 022 858.6, oder Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2009 023 155.2.

**[0072]** Bevorzugte phosphoreszierende Dotanden zur Verwendung in Mixed-Matrix-Systemen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen sind die oben aufgeführten phosphoreszierenden Dotanden.

**[0073]** Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit Mischungen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) sowie eine oder mehrere weitere Verbindungen ausgewählt aus phosphoreszierenden Dotanden und/oder weiteren Matrixmaterialien, bevorzugt aromatischen Ketonen, aromatischen Phosphinoxiden oder aromatischen Sulfoxiden oder Sulfonen, Triarylaminen, Carbazolderivaten, Indolocarbazolderivaten, Azacarbazolderivaten, bipolaren Matrixmaterialien, Silanen, Azaborolen oder Boronestern, Triazinderivaten, Zinkkomplexen, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivaten, Diazaphosphol-Derivaten und Indenocarbazolderivaten.

**[0074]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) als fluoreszierende emittierende Materialien in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Insbesondere bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in diesem Fall als grüne oder blaue Emitter verwendet.

**[0075]** Bevorzugte Matrixmaterialien zur Verwendung in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als fluoreszierende Emitter sind in einem der folgenden Abschnitte aufgeführt. Sie entsprechen den im Folgenden als bevorzugt aufgeführten Matrixmaterialien für fluoreszierende Emitter.

**[0076]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) als optisches Auskopplungsmaterial in einer Auskopplungsschicht verwendet.

**[0077]** Die Auskopplungsschicht ist auf der der elektrolumineszierenden Schicht abgewandten Seite einer der beiden Elektroden aufgebracht und verbessert die Auskopplung des durch die Vorrichtung emittierten Lichts. Die Elektrode, auf die die Auskopplungsschicht aufgebracht ist, ist transparent oder teiltransparent und kann entweder die Anode oder die Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung darstellen.

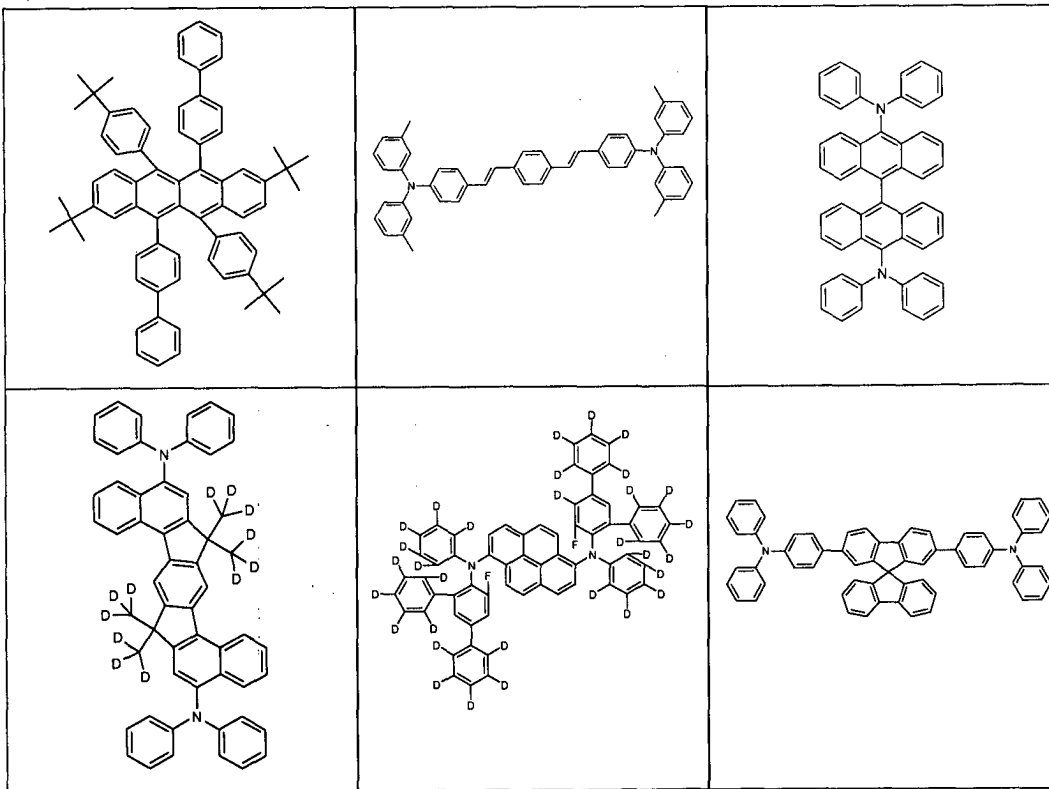
**[0078]** Bevorzugt weist die Auskopplungsschicht eine Dicke im Bereich von 10–200 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 30–100 nm auf. In der Auskopplungsschicht werden bevorzugt erfindungsgemäße Materialien, die eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen, verwendet. Bevorzugt liegt die Glasübergangstemperatur der Materialien, welche in der Auskopplungsschicht verwendet werden, bei über 120°C, besonders bevorzugt bei über 150°C. Weiterhin bevorzugt haben die in der Auskopplungsschicht verwendeten erfindungsgemäßen Materialien eine geringe, bevorzugt eine vernachlässigbare Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich. Die Absorbanz der Verbindungen im Bereich von 400–700 nm ist bevorzugt kleiner als 0.05, besonders bevorzugt kleiner als 0.01 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0.001.

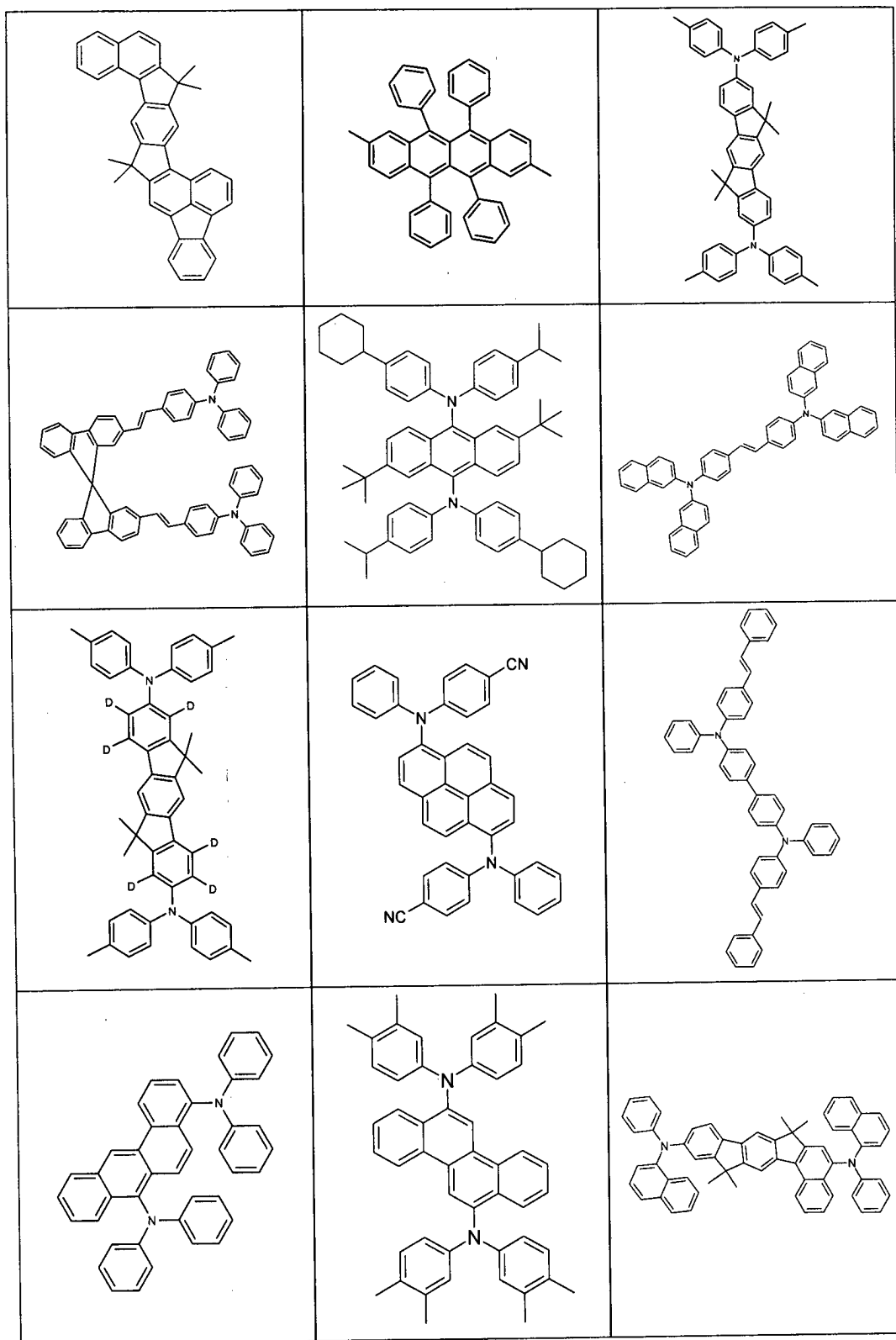
**[0079]** Im Folgenden werden die in den erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen für die jeweiligen Funktionen bzw. in den jeweiligen Funktionsschichten bevorzugt eingesetzten Materialien aufgeführt.

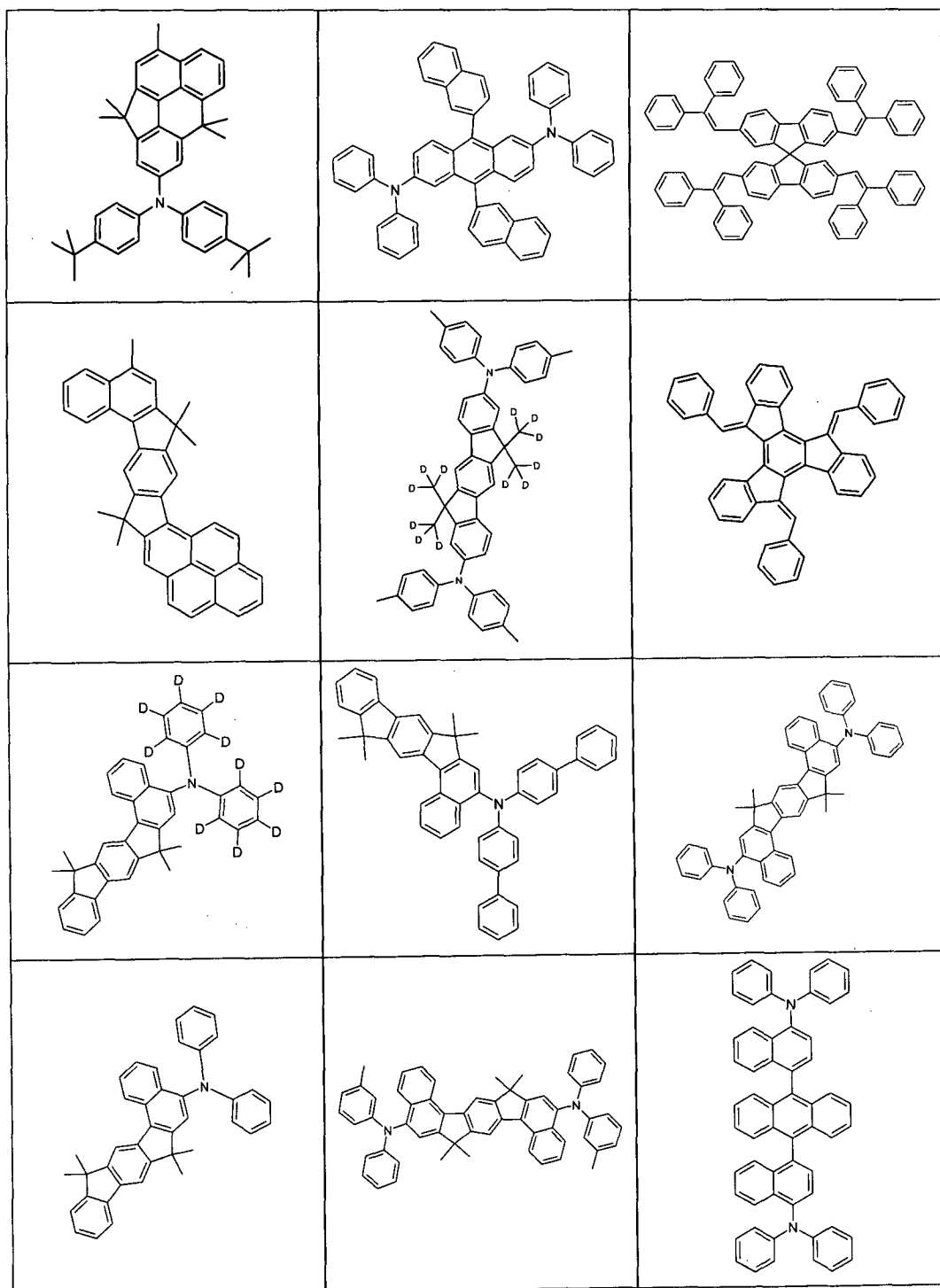
**[0080]** Bevorzugte fluoreszierende Emittermaterialien sind ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein können. Entsprechende Phosphine und Ether sind in Analogie zu den Aminen definiert. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatisches Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte Emittermaterialien sind gewählt aus Indenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 06/122630, Benzoidenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 08/006449, und Dibenzoidenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 07/140847. Beispiele für Emittermaterialien aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Emittermaterialien, die in WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 und WO 07/115610 beschrieben sind. Weiterhin bevorzugt sind die in der Anmeldung DE 10 2008 035 413 offenbarten kondensierten Kohlenwasserstoffe.

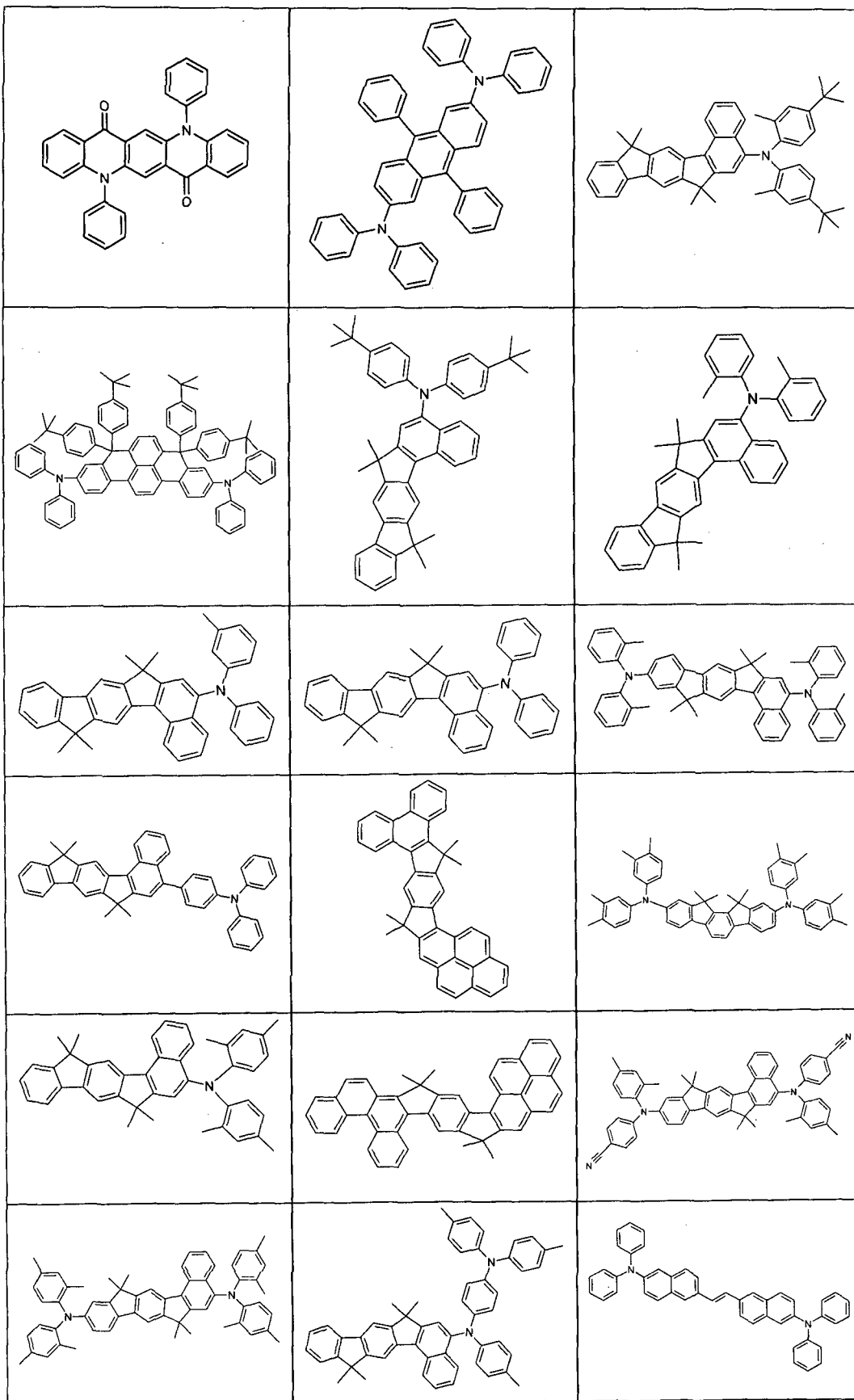
**[0081]** Weiterhin bevorzugt sind als fluoreszierende Emittermaterialien die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I).

**[0082]** Geeignete Emittermaterialien sind weiterhin die in der folgenden Tabelle abgebildeten Strukturen, sowie die in JP 06/001973, WO 04/047499, WO 06/098080, WO 07/065678, US 2005/0260442 und WO 04/092111 offenbarten Derivate dieser Strukturen.







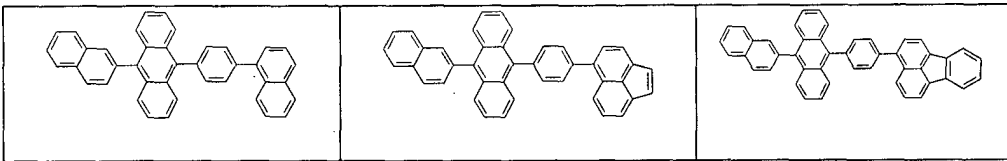


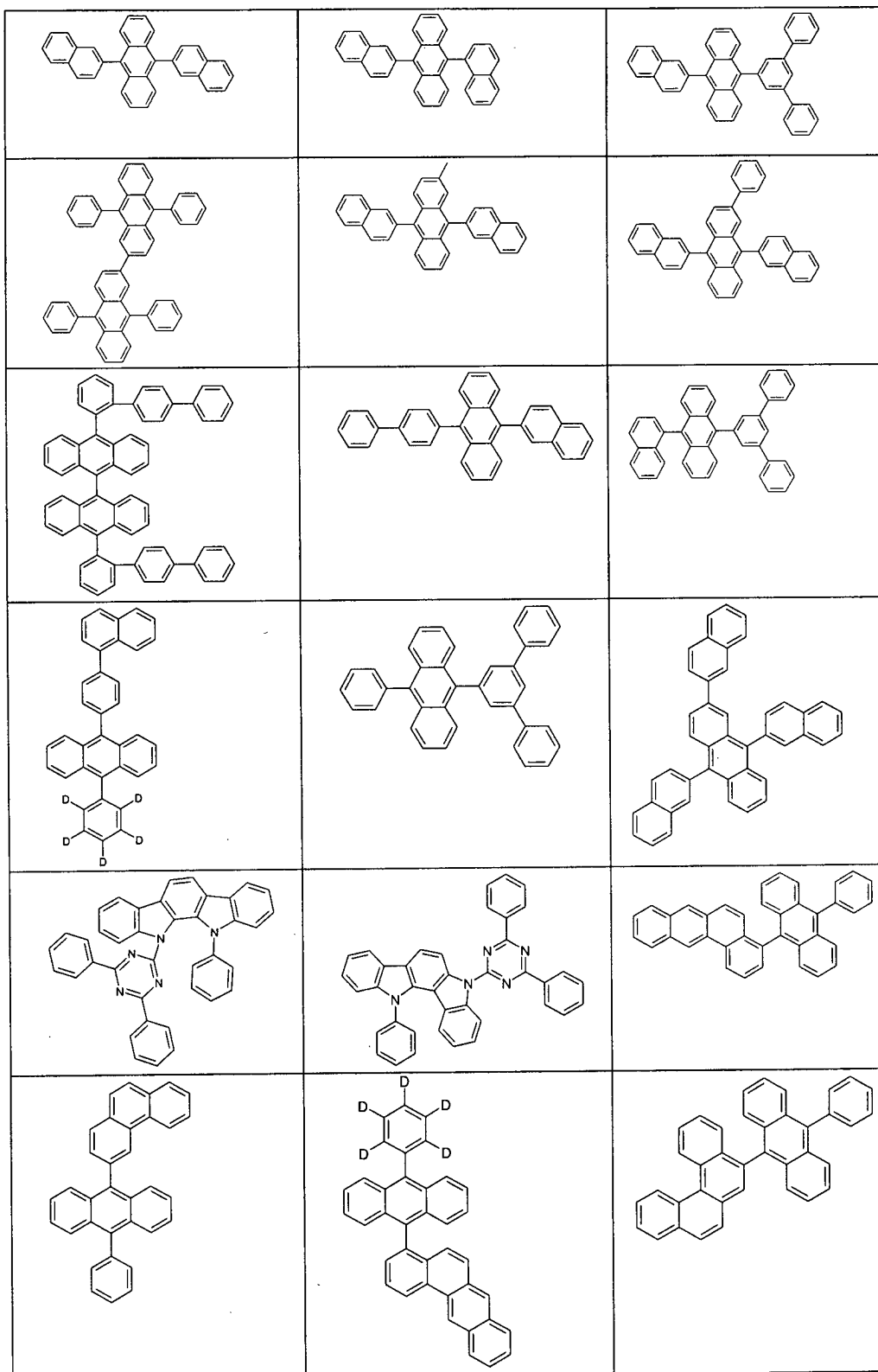
**[0083]** Als Matrixmaterialien, bevorzugt für fluoreszierende Dotanden, können Materialien verschiedener Stoffklassen verwendet werden. Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 04/081017), der lochleitenden

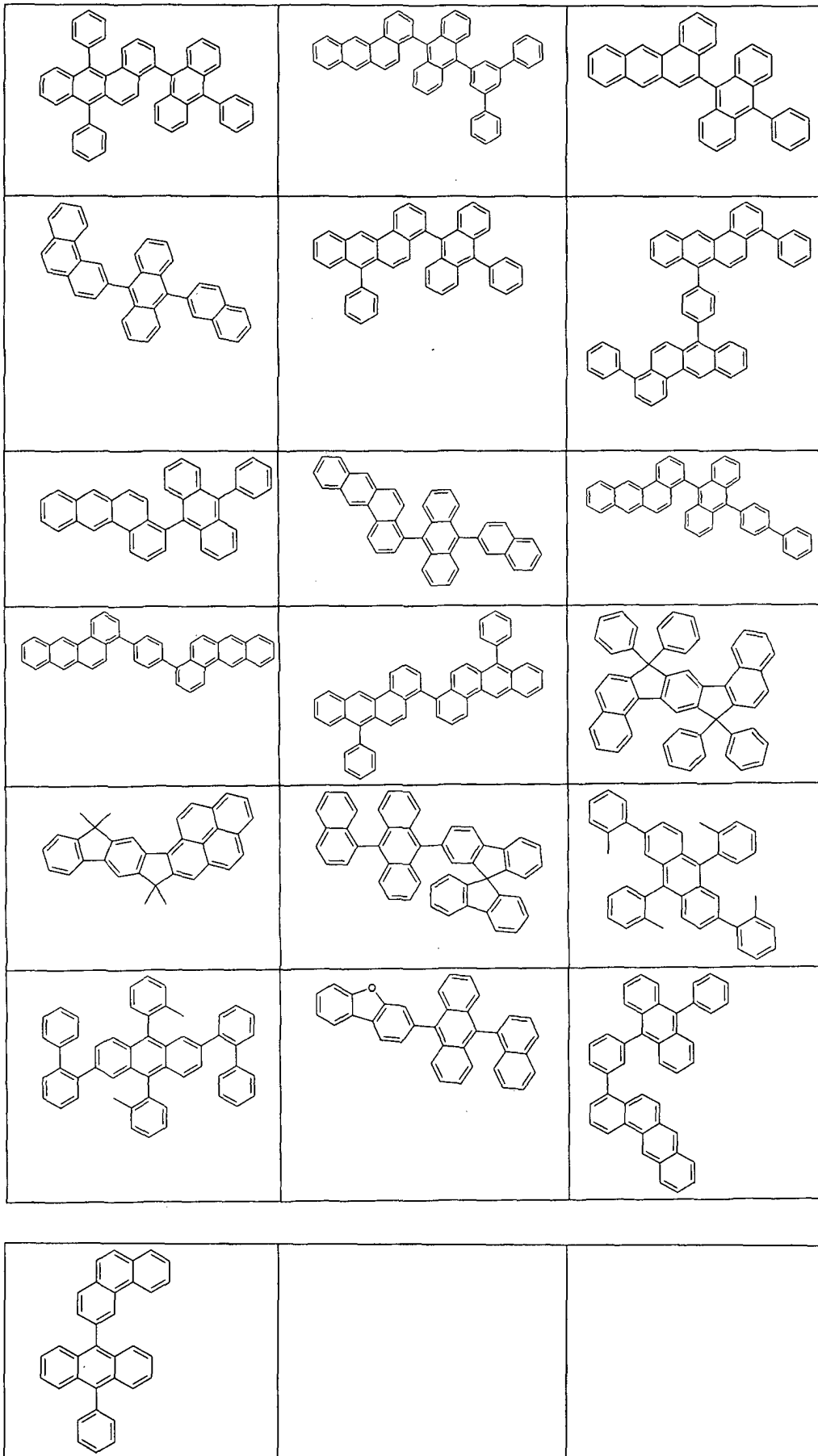


Verbindungen (z. B. gemäß WO 04/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 05/084081 und WO 05/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 06/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 06/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß WO 08/145239). Weiterhin kommen als Matrixmaterialien bevorzugt die erfindungsgemäßen Verbindungen in Frage. Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind außer den erfindungsgemäßen Verbindungen ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

**[0084]** Geeignete Matrixmaterialien, bevorzugt für fluoreszierende Dotanden, sind beispielsweise die in der folgenden Tabelle abgebildeten Materialien, sowie Derivate dieser Materialien, wie sie in WO 04/018587, WO 08/006449, US 5935721, US 2005/0181232, JP 2000/273056, EP 681019, US 2004/0247937 und US 2005/0211958 offenbart werden.







**[0085]** Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ver-

wendet werden können, sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953–1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

**[0086]** Als Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

**[0087]** Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (organische Solarzelle) oder die Auskopplung von Licht (OLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

**[0088]** Für die optionale Auskopplungsschicht werden Materialien mit hoher Glasübergangstemperatur, hoher optischer Transparenz und hohem Brechungsindex im VIS-Bereich des elektromagnetischen Spektrums verwendet. Beispielsweise können in der Auskopplungsschicht Oligoarylene, Arylamine oder anderweitig hochfunktionalisierte aromatische Verbindungen verwendet werden.

**[0089]** Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich versiegelt, da sich die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft verkürzt.

**[0090]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10<sup>-5</sup> mbar, bevorzugt kleiner 10<sup>-6</sup> mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10<sup>-7</sup> mbar.

**[0091]** 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<sup>-5</sup> mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

**[0092]** Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen gemäß Formel (I) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

**[0093]** Weiterhin bevorzugt ist es, dass zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein Sublimationsverfahren aufgetragen werden.

**[0094]** Erfindungsgemäß können die elektronischen Vorrichtungen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) in Displays, als Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen sowie als Lichtquellen in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen (z. B. in der Lichttherapie) eingesetzt werden.

**[0095]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bevorzugt einen oder mehrere der folgenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die Verbindungen weisen eine hohe Glasübergangstemperatur auf, welche bevorzugt oberhalb von 100°C liegt. Eine hohe Glasübergangstemperatur korreliert typischerweise mit guten Filmbildungseigenschaften, welche für Materialien zur Verwendung in OLEDs hoch erwünscht sind.
2. Die Verbindungen sind leicht sublimierbar und weisen keine oder nur geringe Zersetzung bei der Sublimation auf. Dies erleichtert die Aufreinigung der Verbindungen und damit das Erreichen eines hohen Reinheitsgrades bei den Verbindungen.
3. Die Verbindungen weisen gute Ladungstransporteigenschaften auf. Dies bewirkt, dass die Betriebsspannung nahezu unabhängig von der Schichtdicke der entsprechenden Lochtransport- bzw. Lochinjektionsschicht ist.

**[0096]** Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den folgenden Beispielen wird auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Bezug auf OLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Vorrichtungen einzusetzen, z. B. für organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs), organische Photorezeptoren oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen. Darunter bevorzugt ist die Verwendung in organischen Solarzellen und/oder organischen integrierten Schaltungen.

**[0097]** Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

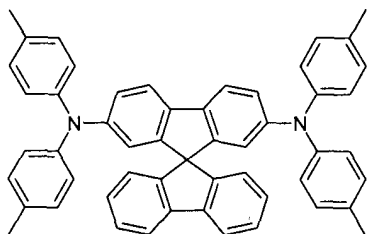
**[0098]** Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

## Ausführungsbeispiele

### I. Synthesebeispiele

**[0099]** Die nachfolgenden Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte wurden, wenn nicht anders erwähnt, von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR bezogen.

Beispiel 1: Synthese von N,N,N',N'-Tetra-p-tolyl-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin (HTM1)

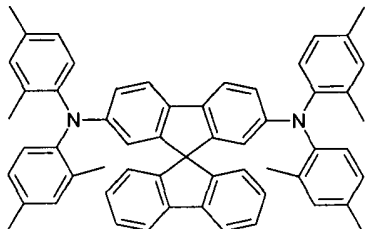


**[0100]** In einem 4L-Vierhalskolben mit Innenthermometer, KPG-Rühren und Rückflusskühler wird unter N<sub>2</sub> 100 g (211 mmol) 2,7-Dibromspirobifluoren (Beijing Aglaia Techn. Dev. Co. Ltd.) und 60.8 g (633 mmol) NaOtBu in 1.5 L Toluol abs. vorgelegt und für 30 Minuten durch Durchleiten von N<sub>2</sub> entgast. Anschließend werden 1.65 ml (8.7 mmol) Di-t-Butylchlorphosphin und 1.15 g (1,5 mmol) Palladiumacetat zugegeben. Dann werden 104.1 g (527 mmol) Di-p-tolylamin zugesetzt und es wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Zum abgekühlten Ansatz wird 100 ml Essigsäure zugetropft, dann werden 500 ml Ethanol und weitere 100 ml Essigsäure zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Fritte abgesaugt und bei 40°C im Vakuum getrocknet.

**[0101]** Der erhaltene Feststoff wird 5× aus Dioxan umkristallisiert und im Vakuum ( $10^{-5}$  mbar,  $340^{\circ}\text{C}$ ) sublimiert.

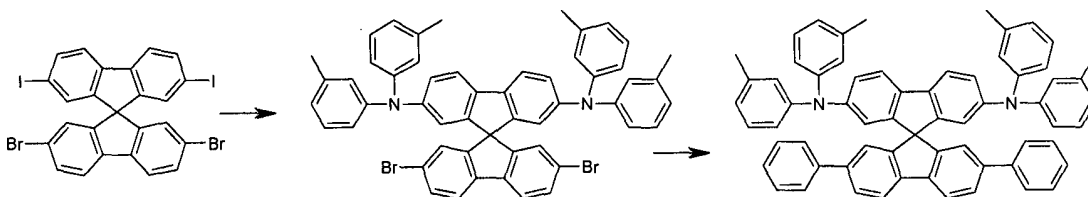
**[0102]** Man erhält 63 g (89 mmol, 42%) N,N,N',N'-Tetra-p-tolyl-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin (HTM1) als farblosen Feststoff. Analysedaten: Tg (DSC)  $123^{\circ}\text{C}$ , Reinheit > 99.98%.

Beispiel 2: Synthese von N,N,N',N'-Tetrakis-(2,4-dimethyl-phenyl)-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin (HTM2)



**[0103]** Die Synthese erfolgt analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass 118.7 g Di-(2,4-dimethyl-phenyl)amin (Wie-Flex Technology) anstelle des Di-p-tolylamins eingesetzt wird. Es wird nach sechsmaliger Kristallisation aus Dioxan und Sublimation ( $10^{-5}$  mbar,  $350^{\circ}\text{C}$ ) 72 g (93 mmol, 45%) N,N,N',N'-Tetrakis-(2,4-dimethyl-phenyl)-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin (HTM2) als farbloser Feststoff erhalten. Analysedaten: Tg (DSC)  $128^{\circ}\text{C}$ , Reinheit > 99.98%.

Beispiel 3: Synthese von N,N,N',N'-Tetrakis-(3-methylphenyl)-2',7'-diphenyl-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin (HTM3)

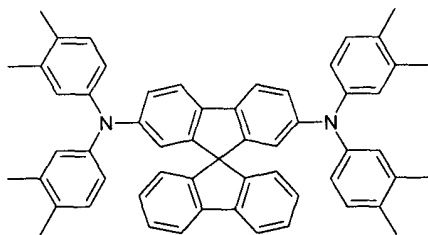


**[0104]** Die Synthese des Edukts 2,7-Diod-2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren ist in der Anmeldung WO 2003/020790 beschrieben.

**[0105]** Schritt a: Die Synthese erfolgt analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass 104.1 g (527 mmol) Di-(3-methyl-phenyl)amin anstelle des Di-p-tolylamins und 153.1 g (211 mmol) 2,7-Diod-2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren anstelle des Dibromspirobifluorens eingesetzt wird. Es wird nach Kristallisation aus Dioxan und Sublimation 134.5 g (190 mmol, 90%) N,N,N',N'-Tetrakis-(3-methyl-phenyl)-2',7'-dibromo-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin als farbloser Feststoff erhalten.

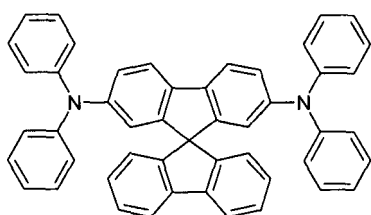
**[0106]** Schritt b: 134.5 g (190 mmol) N,N,N',N'-Tetrakis-(3-methyl-phenyl)-2',7'-dibromo-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin, 50.4 g (420 mmol) Benzolboronsäure und Kaliumphosphat (195.5 g, 0.92 mol) werden in einem 4L-Kolben vorgelegt, dann werden 1200 ml Toluol, 1200 ml Wasser und 475 ml Dioxan zugegeben. Unter Rühren unter Argondurchleitung wird die Mischung für 30 Minuten entgast. Dann wird das Tris-o-Tolylphosphin (4.0 g, 13.2 mmol) zugegeben und kurz gerührt. Anschließend wird Palladium(II)acetat (480 mg, 2.1 mmol) zugegeben. Schließlich wird die Mischung unter Rückfluss 12 Stunden erhitzt. Es werden noch 10 g Boronsäureester zugegeben und weitere 10 h zum Rückfluss erhitzt. Dann lässt man die Mischung abkühlen. Anschließend werden Eisessig/Ethanol 1:1 (1500 ml) zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, 2× mit ca. 250 ml Toluol, 2× mit ca. 450 ml Wasser/Ethanol Mischung (Verhältnis 1:1) und abschließend 2× mit 550 ml Ethanol nachgewaschen. Der Feststoff wird in 2 L Toluol in einem Heißextraktor 5 Tage extrahiert und anschließend 4× in entgastem Dioxan umkristallisiert. Das Produkt wird bei  $5 \times 10^{-6}$  mbar und ca.  $330^{\circ}\text{C}$  sublimiert. Ausbeute: 79,9 g (49% der Theorie); Analysedaten: Tg (DSC)  $146^{\circ}\text{C}$ , Reinheit > 99.98%.

Beispiel 4: Synthese von N,N,N',N'-Tetrakis-(3,4-dimethyl-phenyl)-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin (HTM4)



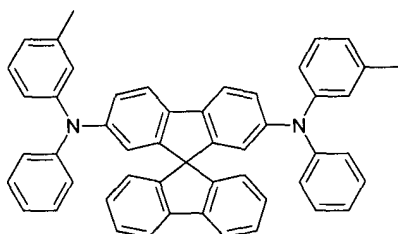
**[0107]** Die Synthese erfolgt analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass 118.7 g Di-(3,4-dimethyl-phenyl)amin (Wie-Flex Technology) anstelle des Di-p-tolylamins eingesetzt wird. Es wird nach viermaliger Kristallisation aus Dioxan und Sublimation ( $10^{-5}$  mbar,  $345^{\circ}\text{C}$ ) 70 g (90 mmol, 43%) N,N,N',N'-Tetrakis-(3,4-dimethyl-phenyl)-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin (HTM4) als farbloser Feststoff erhalten. Analysedaten: Tg (DSC)  $133^{\circ}\text{C}$ , Reinheit (HPLC)  $> 99.98\%$ .

Vergleichsbeispiel V1: Synthese von N,N,N',N'-Tetrakis-phenyl-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin (HTMV1)



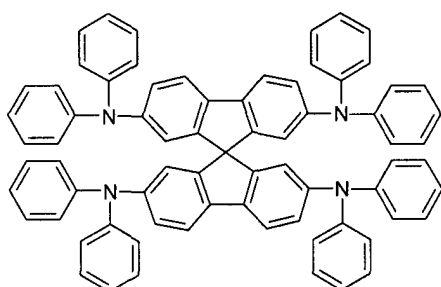
**[0108]** Die Synthese erfolgt analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass 89.2 g Di-phenylamin anstelle des Di-p-tolylamins eingesetzt wird. Es wird nach sechsmaliger Kristallisation aus Toluol und Sublimation ( $10^{-5}$  mbar,  $320^{\circ}\text{C}$ ) 53.5 g (82 mmol, 39%) N,N,N',N'-Tetrakis-phenyl-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin (HTMV1) als farbloser Feststoff erhalten. Analysedaten: Tg (DSC)  $112^{\circ}\text{C}$ , Reinheit (HPLC)  $> 99.98\%$ .

Vergleichsbeispiel V2: Synthese von N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin (HTMV2)



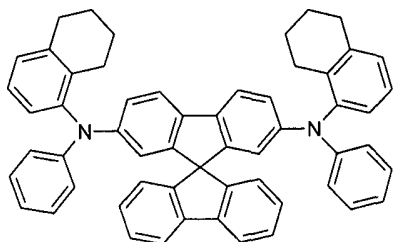
**[0109]** Die Synthese erfolgt analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass 96.6 g (m-Methylphenyl)phenylamin anstelle des Di-p-tolylamins eingesetzt wird. Es wird nach zehnmaliger Kristallisation aus Toluol und Sublimation ( $10^{-5}$  mbar,  $320^{\circ}\text{C}$ ) 50.1 g (74 mmol, 35%) N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin (HTMV2) als farbloser Feststoff erhalten. Analysedaten: Tg (DSC)  $102^{\circ}\text{C}$ , Reinheit (HPLC)  $99.98\%$ .

Vergleichsbeispiel V3: Synthese von N,N,N',N',N'',N'',N''',N'''-Oktakisphenyl-9,9'-spirobifluoren-2,2',7,7'-diamin (HTMV3)



**[0110]** Die Synthese erfolgt wie in EP-1442007 (Beispiel 1) beschrieben. Um eine Reinheit von > 99.98 zu erhalten, wird 6-mal umkristallisiert und anschließend 2× sublimiert (405°C; 5·10<sup>-5</sup> mbar). Tg (DSC) 135°C, Reinheit (HPLC) > 99.98%.

Vergleichsbeispiel V4: Synthese von N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)-9,9-spirobifluoren-2,7-diamin (HTMV4)



**[0111]** Die Synthese erfolgt wie in US-7273953 (Beispiel 17; Verbindung I-15) beschrieben. Um eine Reinheit von > 99.98 zu erhalten, wird 6-mal umkristallisiert und anschließend 2× sublimiert (330°C; 2·10<sup>-5</sup> mbar). Tg (DSC) 121°C, Reinheit (HPLC) > 99.98%.

## II. Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Materialien

**[0112]** Die folgenden Verbindungen werden hinsichtlich Ihres Aufdampfverhaltens (d. h. Temperatur) bei der OLED-Fertigung untersucht. Anschließend werden die Materialien bei einem sogenannten Tempertest auf Ihre Stabilität bei der entsprechenden Temperatur untersucht. Dabei wird wie folgt vorgegangen:

- Es wird die Temperatur bestimmt, bei der das entsprechende Material im Forschungsverdampfer (Fa. Lesker, Typ TUR-035) mit einer Rate von 0.2 nm/s aufdampft.
- Eine Materialprobe (100 mg) wird dann unter Vakuum in eine Quarzampulle eingeschweißt und für 7 Tage (im Muffelofen) bei einer Temperatur, die um mindestens 50°C über der unter a) bestimmten Temperatur lag, gelagert. Diese Erhöhung um mindestens 50°C entspricht einem empirischen Erfahrungswert: das ist in etwa die Erhöhung, die beim Übergang zu gängigen Produktionsanlagen (z. B. Fa. Tokki) zu erwarten ist.
- Nach den 7 Tagen wird die Ampulle abgekühlt, geöffnet und das enthaltene Material auf Reinheit (via HPLC und HNMR) untersucht.

**[0113]** Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Material	Temperatur in Lesker-Anlage [°C]	Temperatur bei Tempertest [°C]	Reinheit vor Tempertest	Reinheit nach Tempertest
HTM1	180	240	> 99.98%	> 99.98%
HTM2	170	240	> 99.98%	> 99.98%
HTM3	225	280	> 99.98%	> 99.98%
HTM4	180	240	> 99.98%	> 99.98%
HTMV1	165	220	> 99.98%	> 99.98%
HTMV2	170	220	~99.98%	~99.98%
HTMV3	285	340	> 99.98%	~99.53%

**[0114]** Die Untersuchung zeigt, dass die erfindungsgemäßen Materialien im Vergleich mit den entsprechenden Tetraamino-substituierten Spirobifluorenen wie HTMV3 eine erhöhte thermische Stabilität bei anwendungsrelevanten Temperaturen aufweisen.

## III. Bildung und Stabilität von amorphen Filmen

**[0115]** Mit den folgenden Verbindungen werden via Vakuumverdampfung (Forschungsverdampfer Lesker, s. o.) jeweils zwei Quarzplatten mit 100 nm dicken Filmen beschichtet. Diese Platten werden in eine Argongefüllte Glovebox überführt und dort auf Aussehen und Transparenz untersucht.



**[0116]** Die Filme werden dann in dieser Glovebox bei zwei verschiedenen Temperaturen für 4 Wochen gelagert und erneut begutachtet.

**[0117]** Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Material	Filmeigenschaft direkt nach Bedampfen	Filmeigenschaft nach 4 Wochen bei 22°C	Filmeigenschaft nach 4 Wochen bei 65°C
HTM1	+++	+++	++
HTM2	+++	+++	++
HTM3	+++	+++	+++
HTM4	+++	+++	+++
HTMV1	++	0	--
HTMV2	+++	++	0
HTMV3	+++	+++	+++

**[0118]** Bewertung der Filmeigenschaften durch visuelle Inspektion und Aufnahme eines Mikroskopbildes: ++ = klarer transparenter Film, ohne Defekte; ++ = klarer transparenter Film, wenige kleine Defekte; + = transparenter Filme, viele kleine Defekte; 0 = transparenter Film, mit deutlich sichtbaren Kristalliten; - = leicht trüber Film; -- = trüber Film; --- = stark trüber Film bzw. voll-kristallisierte Segmente.

**[0119]** Die Untersuchung zeigt, dass die erfindungsgemäßen Materialien im Vergleich mit den entsprechenden nicht bzw. niedrig-alkyl-substituierten Vergleichsverbindungen (HTMV1 und HTMV2) verbesserte Filmbildungseigenschaften und Filmstabilitäten aufweisen.

#### IV. Stabilität von Lösungen

**[0120]** Um zu untersuchen, ob sich die Materialien auch für die Anwendung in Druckprozessen eignen, werden die Materialien in organischen Lösemitteln gelöst. Das Lösen erfolgt in mit Stickstoff gesättigten Lösemitteln durch Rühren der entsprechenden Materialien bei 60°C für 6 h. Nach Abkühlen werden die Lösungen untersucht. Für Lagertests werden die Lösungen in Glasflaschen abgefüllt (Reinraum, Luft) und in einem Lösemittelschrank bei 25°C aufbewahrt). Nach 4 Wochen werden die Lösungen erneut untersucht. Die Lösungen werden auf Konzentration, eventuelles Auskristallisieren und auf potentielle Zersetzung der Verbindung untersucht (dazu wird eine Probe jeweils im Vakuum vom Lösemittel befreit und mit H-NMR und HPLC auf Reinheit hin untersucht).

Material	Lösemittel	Direkt nach dem Lösen			Nach 4 Wo. Lagerung		
		Konz. [g/L]	Reinheit [%]	Niederschlag?	Konz [g/L]	Reinheit [%]	Niederschlag?
HTM1	Anisol	15	99.98	nein	15	99.98	nein
HTM2	Anisol	20	99.98	nein	20	99.98	nein
HTM3	4-Methylanisol	15	99.98	nein	15	99.98	nein
HTM4	4-Methylanisol	20	99.98	nein	20	99.98	nein
HTMV1	4-Methylanisol	15	99.98	nein	13	99.98	ja
HTMV3	4-Methylanisol	12	99.98	nein	~10	99.98	ja
HTMV4	Anisol	20	99.98	nein	20	98.68 <sup>*)</sup>	nein

<sup>\*)</sup> Im H-NMR können hier Signale gefunden werden, die auf Peroxidbildung im Tetralinring hinweisen

**[0121]** Die Untersuchung zeigt, dass die erfindungsgemäßen Materialien verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Lösungsstabilität, insbesondere weniger Auskristallisation und chemische Degradation, aufweisen.

#### V. Device-Beispiele

**[0122]** Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, verwendete Materialien) angepasst wird.

**[0123]** In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell den folgenden Schichtaufbau: Substrat/Lochtransportschicht (HTL)/optionale Zwischenschicht (IL)/Elektronenblockierschicht (EBL)/Emissionsschicht (EML)/optionale Lochblockierschicht (HBL)/Elektronentransportschicht (ETL)/optionale Elektroneninjektionschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

**[0124]** 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 H1:SEB1 (95%:5%) bedeutet hierbei, dass das Material H1 in einem Volumenanteil von 95% und SEB1 in einem Volumenanteil von 5% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien bestehen.

**[0125]** Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeits-Kennlinien (IUL-Kennlinien), sowie die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte von einer bestimmten Startleuchtdichte  $I_0$  auf einen gewissen Anteil abgesunken ist. Die Angabe LD50 bedeutet, dass es sich bei der genannten Lebensdauer um die Zeit handelt, bei der die Leuchtdichte auf  $0.5 \cdot I_0$  (auf 50%) abgefallen ist, also von z. B. 6000 cd/m<sup>2</sup> auf 3000 cd/m<sup>2</sup>.

**[0126]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich unter anderem als lochinjizierende und lochtransportierende Materialien einsetzen. Hierbei kommen die erfindungsgemäßen Verbindungen HTM1 bis HTM4 zum Einsatz. Als Vergleichsverbindungen gemäß dem Stand der Technik werden die Verbindungen HTMV2 und HTMV3 verwendet. Es werden OLEDs mit dem blau emittierenden Dotanden SEB1 gezeigt. Die für die OLEDs erhaltenen Leistungsdaten sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die O-V1 bis O-C6 genannten Experimente werden mit HTMV-Materialien durchgeführt und dienen als Vergleichsbeispiele. Die erfindungsgemäßen OLEDs O-1 bis O-10 werden mit erfindungsgemäßen Materialien hergestellt.

Tabelle 1

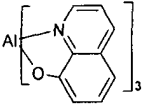
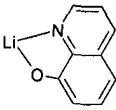
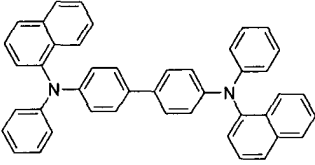
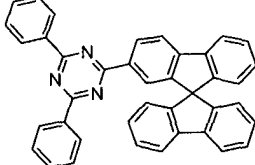
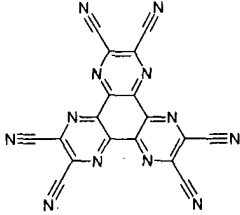
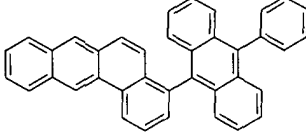
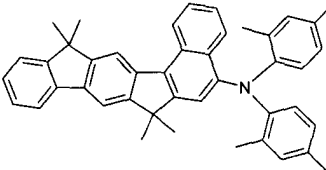
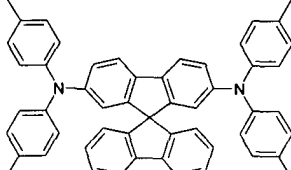
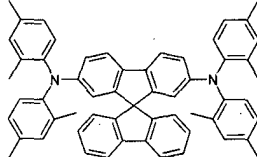
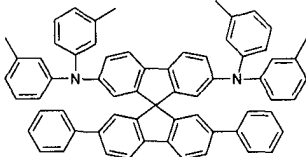
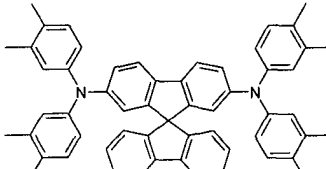
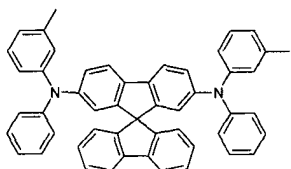
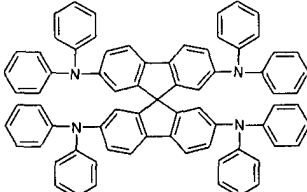
Bsp.	HTL Dicke/nm	IL Dicke/nm	EBL Dicke/nm	EML Dicke/nm	ETL Dicke/nm	EIL Dicke/nm
O-V1	HTMV3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ (50%) 25 nm	
O-V2	HTMV3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ (70%) 25 nm	
O-V3	HTMV3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	ETM1 25 nm	LiQ 3 nm
O-V4	HTMV3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	Alq 25 nm	LiF 1 nm
O-V5	HTMV2 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	ETM1 25 nm	LiQ 3 nm
O-V6	HTMV2 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	Alq 25 nm	LiF 1 nm

O-1	HTM1 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ (50%) 25 nm	
O-2	HTM1 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ (70%) 25 nm	
O-3	HTM1 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	ETM1 25 nm	LiQ 3 nm
O-4	HTM1 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	Alq 25 nm	LiF 1 nm
O-5	HTM2 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ (50%) 25 nm	
O-6	HTM2 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ (70%) 25 nm	
O-7	HTM3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ (50%) 25 nm	
O-8	HTM3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ (70%) 25 nm	
O-9	HTM4 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ (50%) 25 nm	
O-10	HTM4 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1 (5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ (70%) 25 nm	

Tabelle 2

Bsp.	Effizienz @ 1000 cd/m <sup>2</sup> [cd/A]	Spannung @ 1000 cd/m <sup>2</sup> [V]	CIE @ 1000 cd/m <sup>2</sup>		LD50 @ 6000 cd/ m <sup>2</sup> [h]
			x	y	
O-V1	7.3	3.7	0.142	0.145	230
O-V2	7.0	4.0	0.141	0.146	450
O-V3	8.7	3.2	0.142	0.148	120
O-V4	4.3	5.4	0.153	0.160	390
O-V5	8.7	3.3	0.141	0.146	125
O-46	4.2	5.6	0.155	0.160	370
O-1	7.4	3.7	0.142	0.148	240
O-2	7.0	3.9	0.140	0.144	470
O-3	8.6	3.1	0.140	0.147	130
O-4	4.3	5.5	0.155	0.158	410
O-5	7.3	3.7	0.141	0.146	230
O-6	7.0	4.0	0.142	0.144	440
O-7	7.2	3.8	0.143	0.143	240
O-8	7.1	4.1	0.139	0.147	470
O-9	7.3	3.7	0.141	0.148	240
O-10	7.0	4.0	0.143	0.144	430

Tabelle 3

	
Alq <sub>3</sub>	LiQ
	
NPB	ETM1
	
HIL1	H1
	
SEB1	HTM1
	
HTM2	HTM3
	
HTM4	HTMV2
	
HTMV3	

[0127] Die gezeigten Beispiele belegen, dass die erfindungsgemäßen Materialien gut zur Verwendung als Lochinjektionsmaterialien bzw. Lochtransportmaterialien in elektronischen Vorrichtungen geeignet sind. Die erhaltenen Leistungsdaten belegen, dass dadurch im Vergleich zum Stand der Technik ähnlich gute oder verbesserte Ergebnisse erhalten werden.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

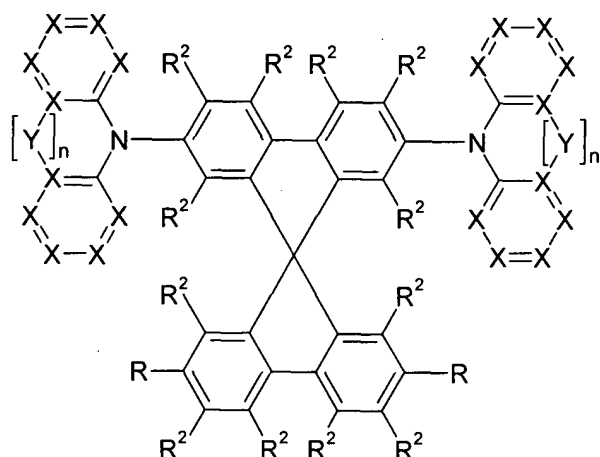
- US 4539507 [0003]
- US 5151629 [0003]
- EP 0676461 [0003]
- WO 98/27136 [0003]
- EP 0676461 A2 [0006, 0007]
- US 2009/167161 A1 [0008]
- JP 11-273863 A [0010, 0010]
- WO 2003/020790 [0044, 0104]
- WO 05/011013 [0055]
- WO 00/70655 [0060]
- WO 01/41512 [0060]
- WO 02/02714 [0060]
- WO 02/15645 [0060]
- EP 1191613 [0060]
- EP 1191612 [0060]
- EP 1191614 [0060]
- WO 05/033244 [0060]
- WO 05/019373 [0060]
- US 2005/0258742 [0060]
- EP 1476881 [0061]
- EP 1596445 [0061]
- US 2007/0092755 [0061]
- DE 102010010481 [0063]
- WO 04/013080 [0071]
- WO 04/093207 [0071]
- WO 06/005627 [0071]
- DE 102008033943 [0071]
- WO 05/039246 [0071]
- US 2005/0069729 [0071]
- JP 2004/288381 [0071]
- EP 1205527 [0071]
- WO 08/086851 [0071]
- WO 07/063754 [0071, 0071]
- WO 08/056746 [0071, 0071]
- EP 1617710 [0071]
- EP 1617711 [0071]
- EP 1731584 [0071]
- JP 2005/347160 [0071]
- WO 07/137725 [0071]
- WO 05/111172 [0071]
- WO 06/117052 [0071, 0083]
- DE 102008036982 [0071]
- EP 652273 [0071]
- WO 09/062578 [0071]
- DE 102008056688 [0071]
- DE 102009022858 [0071]
- DE 102009023155 [0071]
- WO 06/122630 [0080]
- WO 08/006449 [0080, 0084]
- WO 07/140847 [0080]
- WO 06/000388 [0080]
- WO 06/058737 [0080]
- WO 06/000389 [0080]
- WO 07/065549 [0080]
- WO 07/115610 [0080]
- DE 102008035413 [0080]
- JP 06/001973 [0082]
- WO 04/047499 [0082]
- WO 06/098080 [0082]
- WO 07/065678 [0082]
- US 2005/0260442 [0082]
- WO 04/092111 [0082]
- EP 676461 [0083, 0083]
- WO 04/081017 [0083]
- WO 04/058911 [0083, 0122]
- WO 05/084081 [0083]
- WO 05/084082 [0083]
- WO 06/048268 [0083]
- WO 08/145239 [0083]
- WO 04/018587 [0084]
- US 5935721 [0084]
- US 2005/0181232 [0084]
- JP 2000/273056 [0084]
- EP 681019 [0084]
- US 2004/0247937 [0084]
- US 2005/0211958 [0084]
- EP 1442007 [0110]
- US 7273953 [0111]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer [0053]
- Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953–1010 [0085]
- M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301 [0091]

## Patentansprüche

## 1. Verbindung gemäß Formel (I)



Formel (I),

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CH oder CR<sup>1</sup> oder C, wobei mindestens eine Gruppe X gleich CR<sup>1</sup> ist, und wobei, wenn an jeder der beiden Arylaminogruppen jeweils genau eine Gruppe X gleich CR<sup>1</sup> ist, sich diese nicht in meta-Position zu der Bindung zum Stickstoffatom befinden darf, und wobei X gleich C ist, wenn an die Gruppe X eine Gruppe Y gebunden ist;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung, O, S, C(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub> oder NR<sup>4</sup>;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, CHO, C(=O)R<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, OH, COOR<sup>3</sup>, CON(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, wobei in den Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>3</sup>, -O-, -S-, -COO- oder -CONR<sup>3</sup>- ersetzt sein können und die oben genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen mit einer oder mehreren Gruppen R<sup>3</sup> substituiert sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei Reste R miteinander verknüpft sein können und ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, wobei in den oben genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>3</sup>, -O-, -S-, -COO- oder -CONR<sup>3</sup>- ersetzt sein können und die oben genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen mit einer oder mehreren Gruppen R<sup>3</sup> substituiert sein können, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>1</sup> miteinander verknüpft sein können und ein Ringsystem bilden können;

R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(Ar)<sub>2</sub>, N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, CR<sup>3</sup>=C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, OH, COOR<sup>3</sup>, CON(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>3</sup>, -O-, -S-, -COO- oder -CONR<sup>3</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Reste R<sup>2</sup> miteinander verknüpft sein können und ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;

R<sup>3</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>4</sup>, P(=O)(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>4</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, CR<sup>4</sup>=C(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, ON, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, OH, COOR<sup>4</sup>, CON(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, eine geradket-

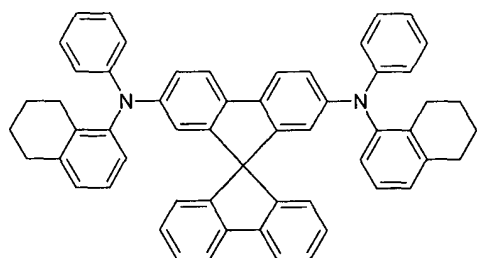
tige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^4$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $Si(R^4)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^4$ ,  $P(=O)(R^4)$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $NR^4$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-COO-$  oder  $-CONR^4-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, ON oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^4$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^4$  substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Reste  $R^3$  miteinander verknüpft sein können und ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;

$R^4$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten  $R^4$  auch miteinander verknüpft sein und ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen C-Atomen, die mit einer oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei  $n = 0$  bedeutet, dass die betreffende Gruppe Y nicht vorhanden ist;

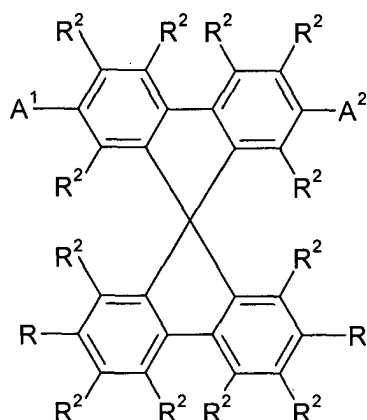
und wobei die folgende Verbindung ausgenommen ist



2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 3 oder mehr Gruppen X pro Verbindung der Formel (I) eine Gruppe der Formel  $CR^1$  darstellen.

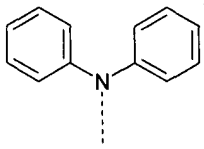
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 4 Gruppen X pro aromatischem Sechsring eine Gruppe der Formel  $CR^1$  darstellen.

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie Formel (II) entspricht

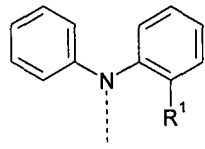


Formel (II)

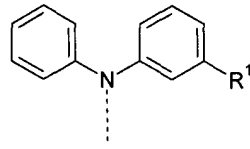
wobei die Gruppen R und  $R^2$  wie in Anspruch 1 definiert sind und wobei weiterhin gilt, dass  $A^1$ ,  $A^2$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt sind aus einer Gruppe der Formeln (1-1) bis (1-55)



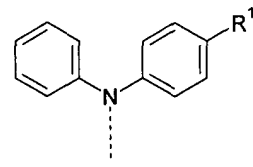
Formel (1-1)



Formel (1-2)

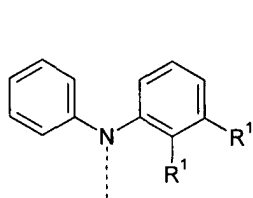


Formel (1-3)

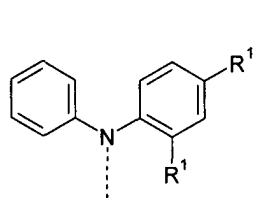


Formel (1-4)

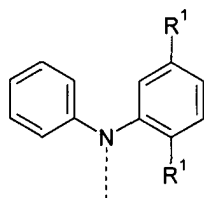




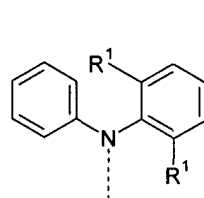
Formel (1-5)



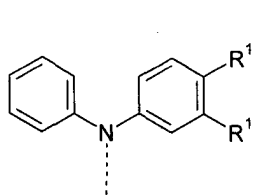
Formel (1-6)



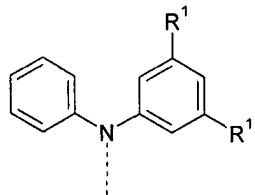
Formel (1-7)



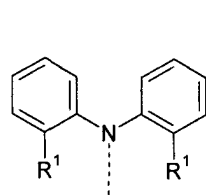
Formel (1-8)



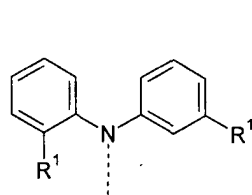
Formel (1-9)



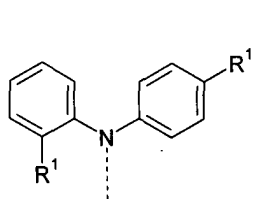
Formel (1-10)



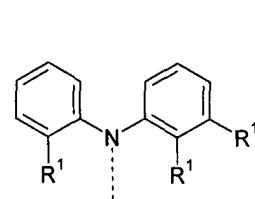
Formel (1-11)



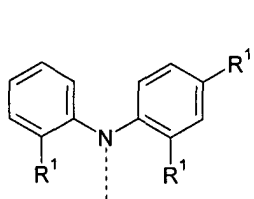
Formel (1-12)



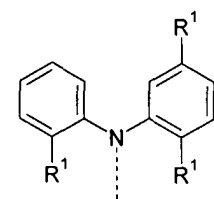
Formel (1-13)



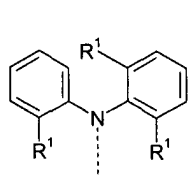
Formel (1-14)



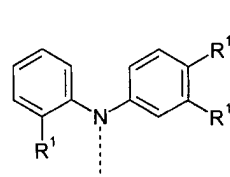
Formel (1-15)



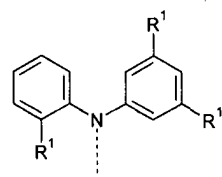
Formel (1-16)



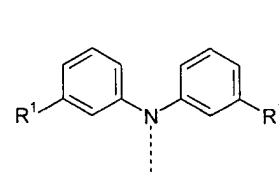
Formel (1-17)



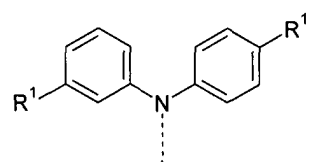
Formel (1-18)



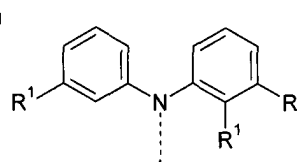
Formel (1-19)



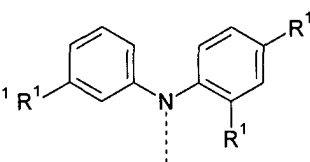
Formel (1-20)



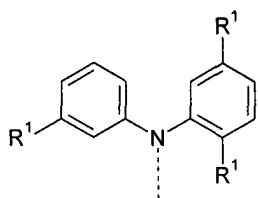
Formel (1-21)



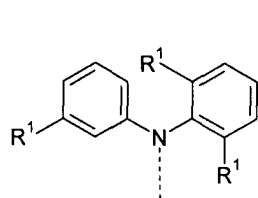
Formel (1-22)



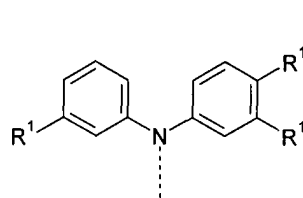
Formel (1-23)



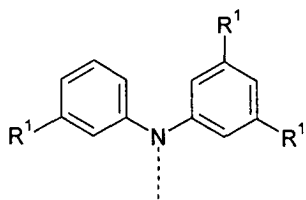
Formel (1-24)



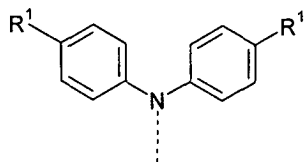
Formel (1-25)



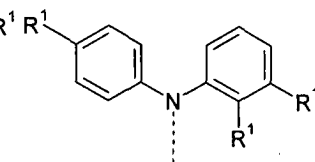
Formel (1-26)



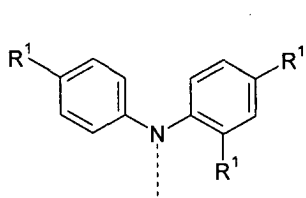
Formel (1-27)



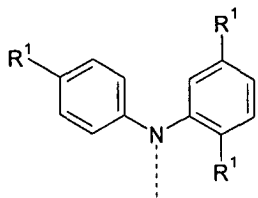
Formel (1-28)



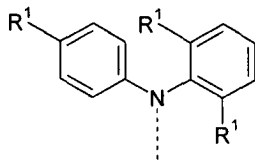
Formel (1-29)



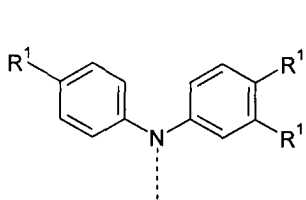
Formel (1-30)



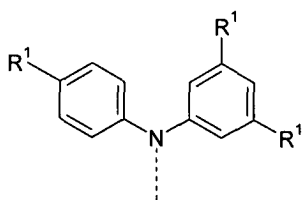
Formel (1-31)



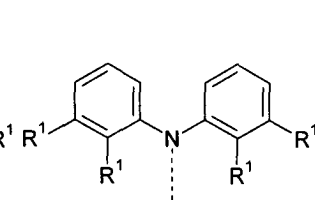
Formel (1-32)



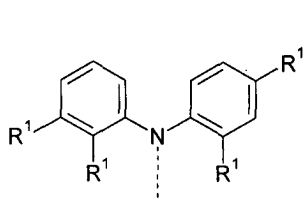
Formel (1-33)



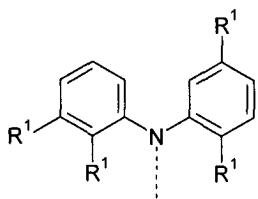
Formel (1-34)



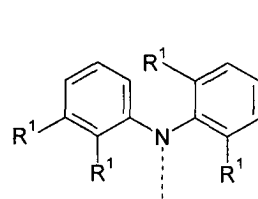
Formel (1-35)



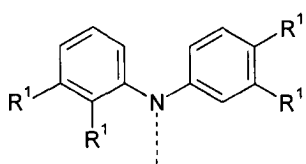
Formel (1-36)



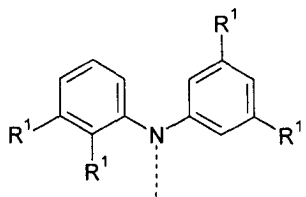
Formel (1-37)



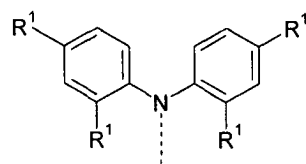
Formel (1-38)



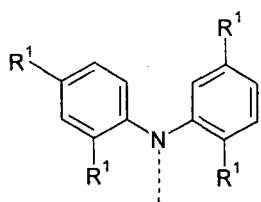
Formel (1-39)



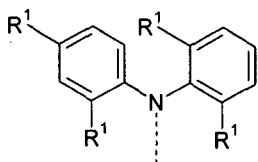
Formel (1-40)



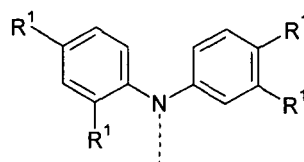
Formel (1-41)



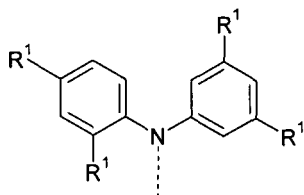
Formel (1-42)



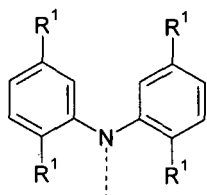
Formel (1-43)



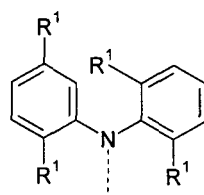
Formel (1-44)



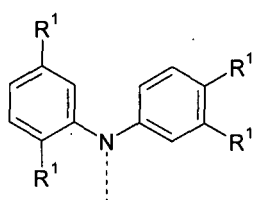
Formel (1-45)



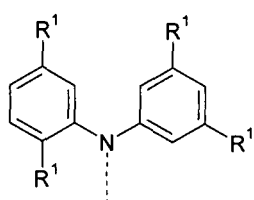
Formel (1-46)



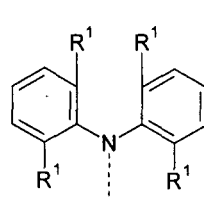
Formel (1-47)



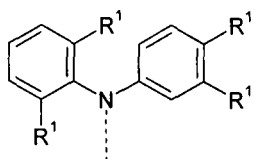
Formel (1-48)



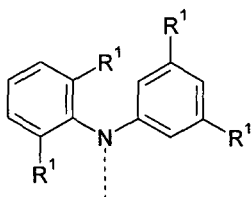
Formel (1-49)



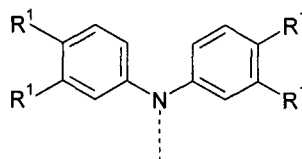
Formel (1-50)



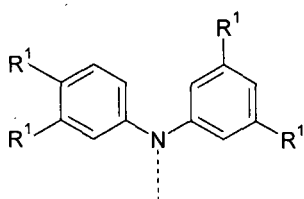
Formel (1-51)



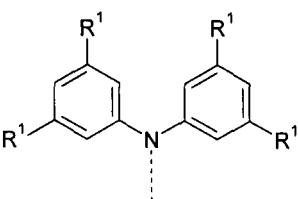
Formel (1-52)



Formel (1-53)



Formel (1-54)



Formel (1-55),

wobei die gestrichelte Linie die Bindung der Gruppe an die Spirofluoreneinheit darstellt und wobei  $R^1$  wie in Anspruch 1 definiert ist und wobei ausgeschlossen ist, dass  $A^1$  und  $A^2$  beide eine Gruppe der Formel (1-1) darstellen und wobei weiterhin ausgeschlossen ist, dass  $A^1$  und  $A^2$  beide eine Gruppe der Formel (1-3) darstellen.

5. Verbindung nach Anspruch 4 gemäß Formel (II), dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Gruppen  $A^1$  und  $A^2$  gleich sind.

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus H, D oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^3$  substituiert sein kann.

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen darstellt, wobei in den oben genannten Alkylgruppen eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{NR}^3$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{COO}-$  oder  $-\text{CONR}^3-$  ersetzt sein können und die oben genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Gruppen  $\text{R}^3$  substituiert sein können.

8. Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 sowie eine oder mehrere weitere Verbindungen ausgewählt aus phosphoreszierenden Dotanden und/oder weiteren Matrixmaterialien.

9. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) sowie mindestens ein Lösungsmittel.

10. Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung gemäß Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine metallorganische Kupplungsreaktion zur Einführung einer oder mehrerer Arylaminogruppen in ein Spirobifluorenderivat eingesetzt wird.

11. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 und/oder einer Mischung nach Anspruch 8 in organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

12. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Lochtransportmaterial, als Matrixmaterial, als Emittermaterial, als Elektronenblockiermaterial, als Lochinjektionsmaterial und/oder als Lochblockiermaterial in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

13. Verwendung einer Mischung nach Anspruch 8 in einer elektrolumineszierenden Schicht einer elektronischen Vorrichtung.

14. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 und/oder eine Mischung nach Anspruch 8.

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Lochtransportmaterial in einer Lochtransport-schicht oder Lochinjektionsschicht eingesetzt wird und/oder als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen