

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Juni 2018 (14.06.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2018/104193 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 471/04 (2006.01) C07D 491/04 (2006.01)  
C07D 471/14 (2006.01) C07D 495/04 (2006.01)  
C07D 471/22 (2006.01) C07F 5/02 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/081288

(22) Internationales Anmeldedatum:  
04. Dezember 2017 (04.12.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
16202121.6 05. Dezember 2016 (05.12.2016) EP

(71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frank-  
furter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: STOESSEL, Philipp; Guentersburgallee 93,  
60389 FRANKFURT AM MAIN (DE). PARHAM, Amir;  
Roemischer Ring 26, 60486 FRANKFURT AM MAIN  
(DE). JOOSTEN, Dominik; Am Weingarten 7, 60487  
FRANKFURT AM MAIN (DE). LUDEMANN, Aurélie;  
Lersnerstrasse 24, 60322 FRANKFURT AM MAIN (DE).  
GROSSMANN, Tobias; Reuterallee 71, 64297 DARM-  
STADT (DE). KROEBER, Jonas; Fahrgasse 4, 60311  
FRANKFURT AM MAIN (DE).

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

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

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung: MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to compounds which are suitable for use in electronic devices, and to electronic devices, in particular organic electroluminescent devices, containing said compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen, die sich für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen eignen, sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend diese Verbindungen.



WO 2018/104193 A1

## Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Materialien für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend diese Materialien.

In organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) werden als emittierende Materialien häufig metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettmission (Phosphoreszenz) zeigen, jedoch immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Die Eigenschaften phosphoreszierender OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettmittern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien, wie Matrixmaterialien, von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien und deren Ladungstransporteigenschaften können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen.

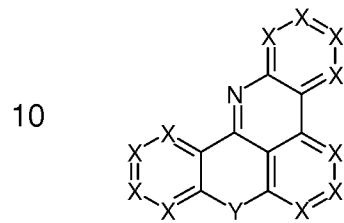
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer OLED eignen, insbesondere als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emmitter. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, weitere organische Halbleiter für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bereitzustellen, um so dem Fachmann eine größere Wahlmöglichkeit an Materialien für die Herstellung von OLEDs zu ermöglichen.

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Verbindungen diese Aufgabe lösen, sich gut für die Verwendung in OLEDs eignen und zu Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen. Dabei betreffen die Verbesserungen insbesondere die Lebensdauer, die Effizienz und/oder die Betriebsspannung.

- 2 -

Diese Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbindung gemäß Formel (1),



Formel (1)

15 wobei für die verwendeten Symbole gilt:

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

Y ist NR<sup>1</sup>, BR<sup>1</sup>, O oder S;

20

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, NR<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, OR<sup>1</sup>, SR<sup>1</sup>, COOR<sup>1</sup>, C(=O)N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>1</sup>, P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>1</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>1</sup>, O, S oder CONR<sup>1</sup> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden;

35

- 3 -

- R' ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann;
- 5 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann;
- 10 R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, OR<sup>2</sup>, SR<sup>2</sup>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>2</sup>, O, S oder CONR<sup>2</sup> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R<sup>1</sup> miteinander ein Ringsystem bilden;
- 15
- 20
- 25 R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;
- 30 mit der Maßgabe, dass die Verbindung der Formel (1) mindestens einen Substituenten R' enthält und/oder dass die Verbindung der Formel (1) mindestens einen Substituenten R enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus NAr<sub>2</sub> oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch
- 35 einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann.

- 4 -

5 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

15 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit, wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind.

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die 1 bis 40 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-

- 5 -

5 Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl ver-  
standen. Unter einer Alkoxygruppe OR<sup>1</sup> 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-Methyl-  
10 butoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy  
verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe SR<sup>1</sup> mit 1 bis 40 C-Atomen  
werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-  
Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-  
Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclo-  
15 octylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-  
Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio,  
Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cyclo-  
heptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio,  
Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio ver-  
20 standen. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß  
der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein,  
wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben  
genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder  
mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub>, bevorzugt F, Cl oder  
25 CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 -  
60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben ge-  
30 nannten Resten R<sup>2</sup> oder einem Kohlenwasserstoffrest substituiert sein  
kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Hetero-  
aromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstan-  
den, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benz-  
anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphtha-  
cen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen,  
35 Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydro-

- 6 -

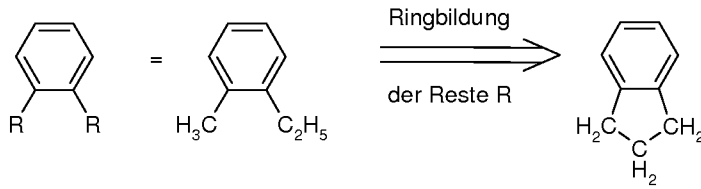
pyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme.

Wenn zwei Reste R bzw. R<sup>1</sup> miteinander ein Ringsystem bilden, so kann dieses mono- oder polycyclisch, aliphatisch, heteroaliphatisch bzw. für Reste R<sup>1</sup> auch aromatisch oder heteroaromatisch sein. Dabei sind die Reste, die miteinander ein Ringsystem bilden, bevorzugt benachbart, d. h. dass diese Reste an dasselbe Kohlenstoffatom oder an Kohlenstoffatome, die direkt aneinander gebunden sind, gebunden sind.

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

35

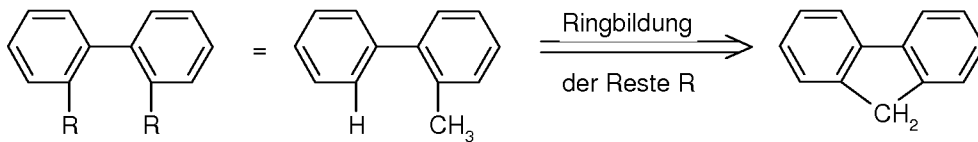
- 7 -



5

Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet. Dies soll durch das folgende Schema verdeutlicht werden:

10



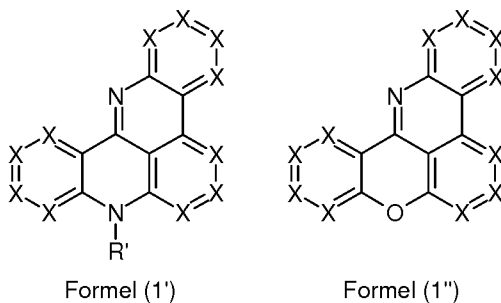
15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht Y für NR', O oder S, besonders bevorzugt für NR' oder O und ganz besonders bevorzugt für NR'.

20

Bevorzugt handelt es sich somit um eine Verbindung gemäß einer der folgenden Formeln (1') oder (1''),

25



30

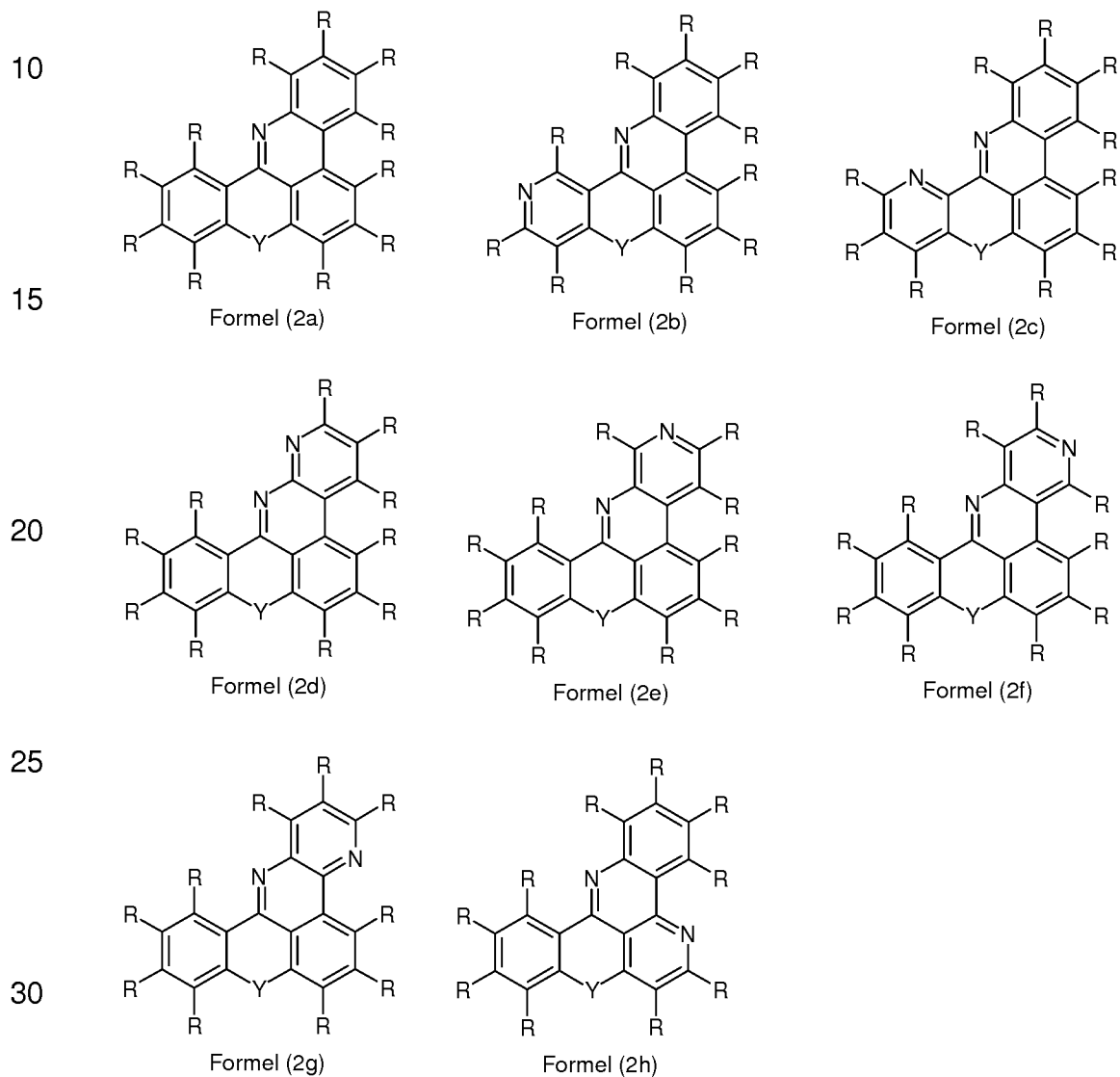
wobei X die oben genannten Bedeutungen aufweist und die Verbindung der Formel (1'') mindestens einen Rest R aufweist, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus NR<sub>2</sub> und einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem. Dabei ist die Verbindung der Formel (1') besonders bevorzugt.

35

- 8 -

In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen der Formel (1), (1') oder (1'') stehen maximal zwei Symbole X, bevorzugt maximal ein Symbol X, pro Ring für N, und die verbleibenden Symbole X stehen für CR. Besonders bevorzugt stehen insgesamt maximal zwei Symbole X, insbesondere maximal ein Symbol X für N. Ganz besonders bevorzugt stehen alle Symbole X für CR.

Bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (2a) bis (2h),



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Dabei sind die Verbindungen der Formeln (2a) bis (2f) und (2h) bevorzugt für Y = O, und die Verbindungen der Formeln (2a), (2b)

35

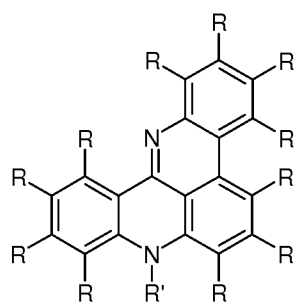
- 9 -

und (2d) bis (2h) sind bevorzugt für  $Y = NR'$ . Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (2a).

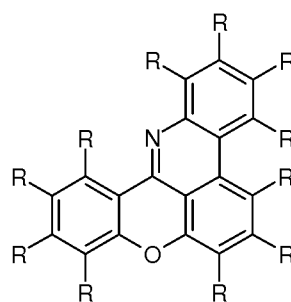
Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (2a') und (2a''),

5

10



Formel (2a')



Formel (2a'')

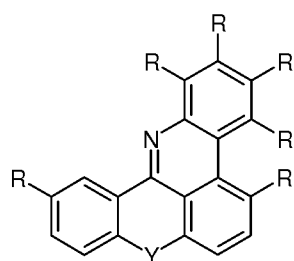
15

wobei R und R' die oben genannten Bedeutungen aufweisen und mindestens eine Gruppe R in Formel (2a'') ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $NAr_2$  und einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem.

20

Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel (2a) sind die Verbindungen der folgenden Formel (3),

25



Formel (3)

30

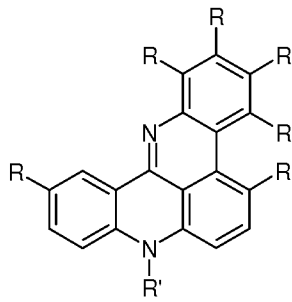
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (3') und (3''),

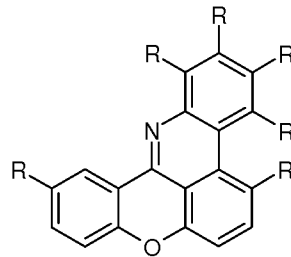
35

- 10 -

5



Formel (3')



Formel (3'')

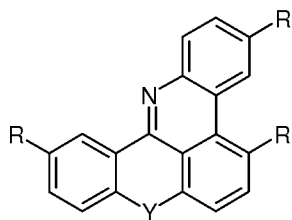
10

wobei R und R' die oben genannten Bedeutungen aufweisen und mindestens eine Gruppe R in Formel (3'') ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $\text{NAr}_2$  und einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem.

15

Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel (3) sind die Verbindungen der folgenden Formel (4),

20

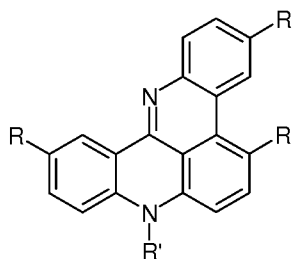


Formel (4)

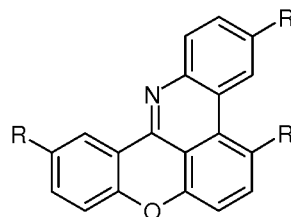
25

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

30



Formel (4')



Formel (4'')

35

- 11 -

wobei R und R' die oben genannten Bedeutungen aufweisen und mindestens eine Gruppe R in Formel (4'') ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $\text{NAr}_2$  und einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem.

5 Im Folgenden werden bevorzugte Substituenten R und R' an den erfindungsgemäßen Verbindungen beschrieben.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F,  $\text{NAr}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{OR}^1$ , einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch O ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H,  $\text{NAr}_2$ , einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere, bevorzugt nicht-aromatische, Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H,  $\text{NAr}_2$  oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere, bevorzugt nicht-aromatische, Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann.

35

- 12 -

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R' ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R' ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere, bevorzugt nicht-aromatische, Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R<sup>1</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, OR<sup>2</sup>, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R<sup>1</sup> miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R<sup>1</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R<sup>2</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche mit einer

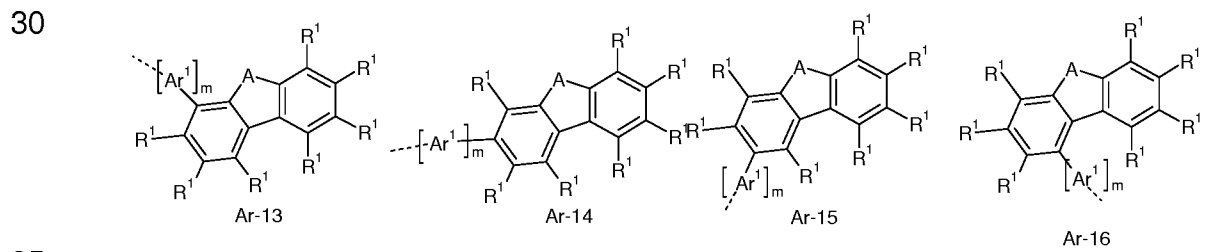
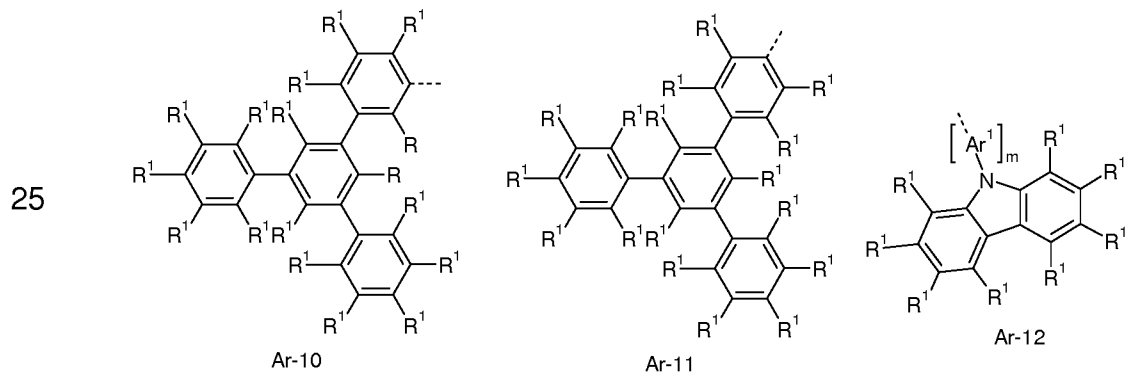
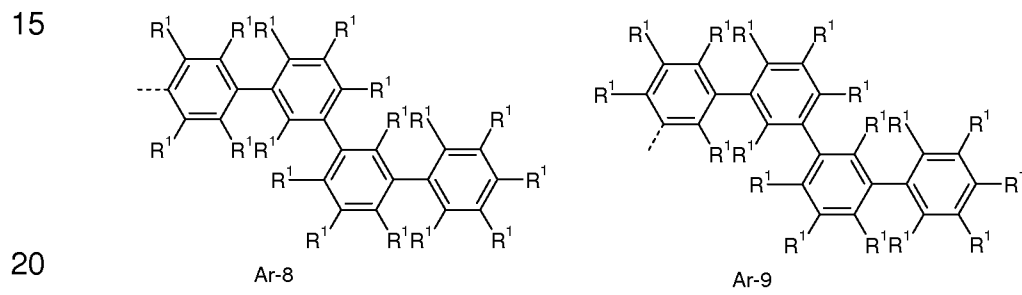
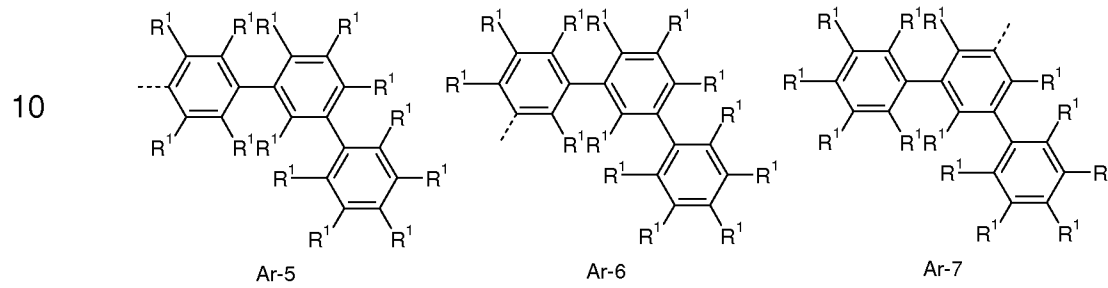
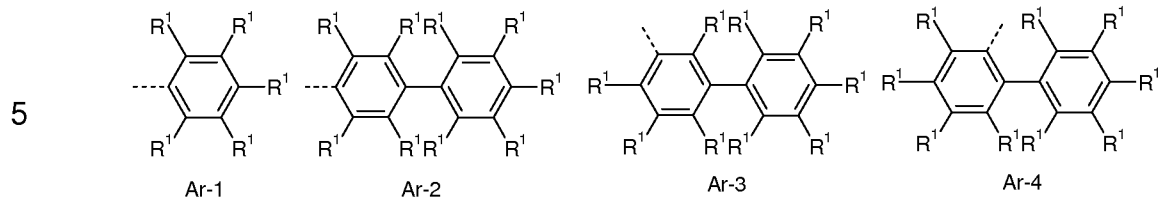
- 13 -

Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

5  
10  
15  
Wie oben beschrieben, enthält die erfindungsgemäße Verbindung mindestens eine Gruppe R' und/oder enthält mindestens eine Gruppe R, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $\text{NAr}_2$  und einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann. In einer Ausführungsform der Erfindung ist  $\text{Y} = \text{NR}'$  und das Grundgerüst ist unsubstituiert, das heißt  $\text{R} = \text{H}$ . In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist  $\text{Y} = \text{NR}'$  und das Grundgerüst ist mit mindestens einem Substituenten substituiert, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $\text{NAr}_2$  und einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann. Nachfolgend werden bevorzugte aromatische und heteroaromatische Ringsysteme beschrieben, welche als Substituent R und/oder R' oder als Gruppe Ar innerhalb des Substituenten  $\text{NAr}_2$  in der erfindungsgemäßen Verbindung vorliegen können.

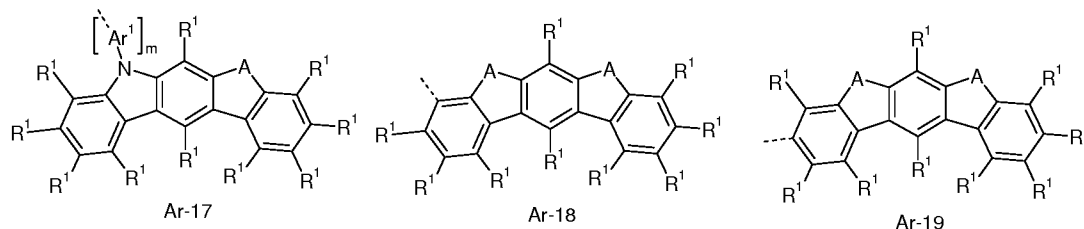
20  
25  
30  
35  
Geeignete aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem R, R' bzw. Ar sind ausgewählt aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, Fluoren, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Spirobifluoren, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Naphthalin, insbesondere 1- oder 2-verknüpftem Naphthalin, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzofuran, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzothiophen, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Phenanthren, Triphenylen oder einer Kombination aus zwei oder drei dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substituiert sein können.

Dabei sind die Gruppen R, R' bzw. Ar bevorzugt gewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln Ar-1 bis Ar-75,

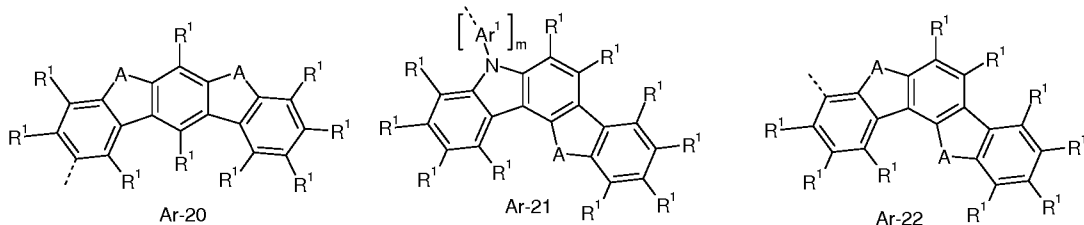


35

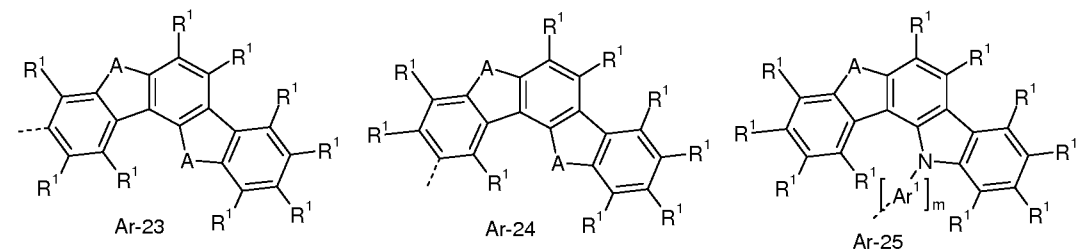
5



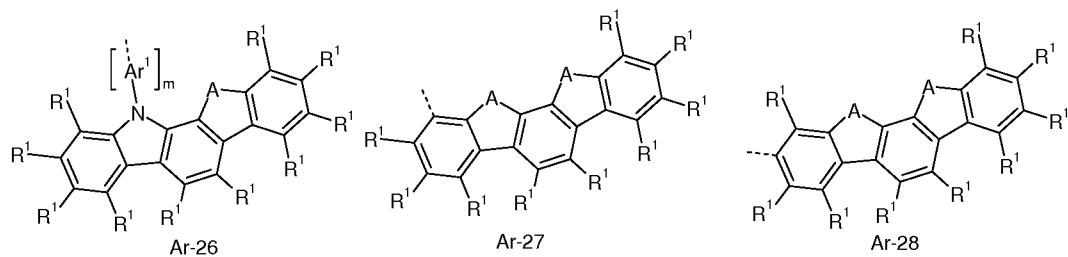
10



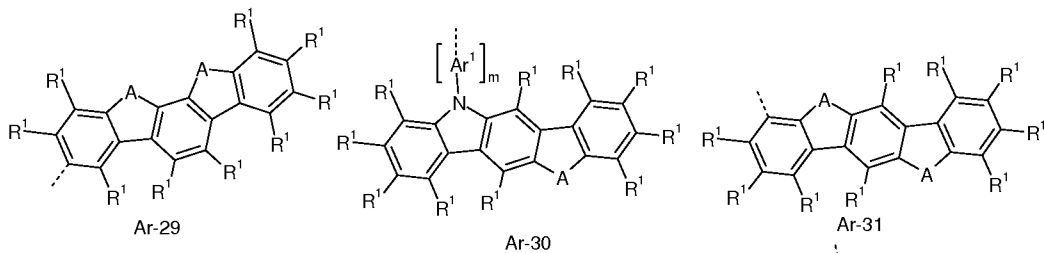
15



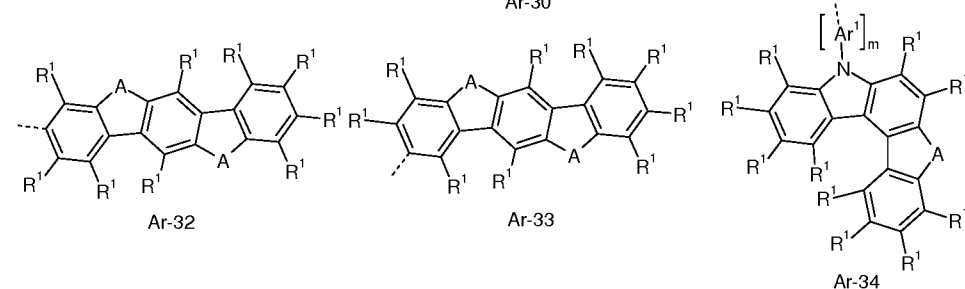
20



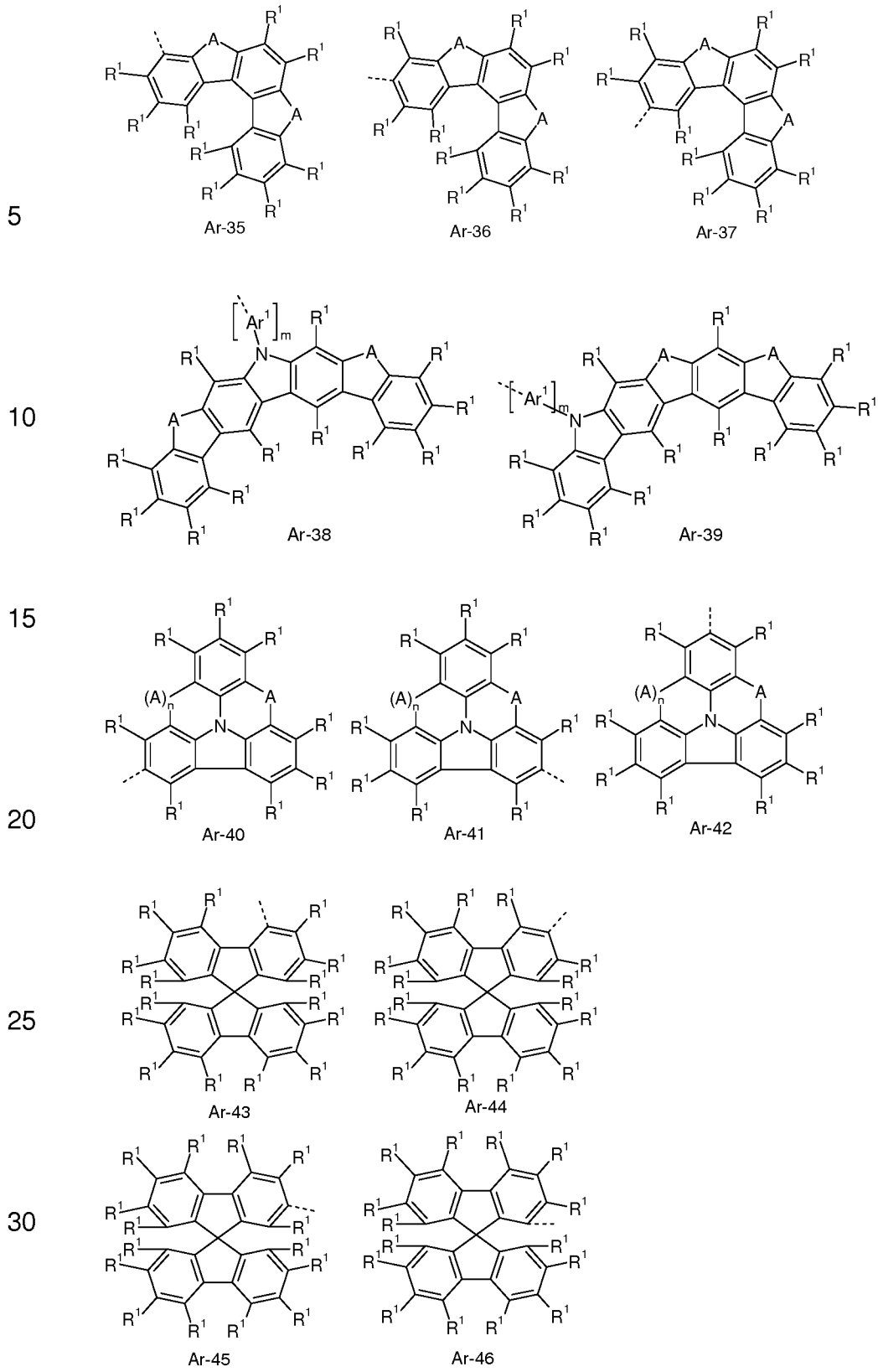
25

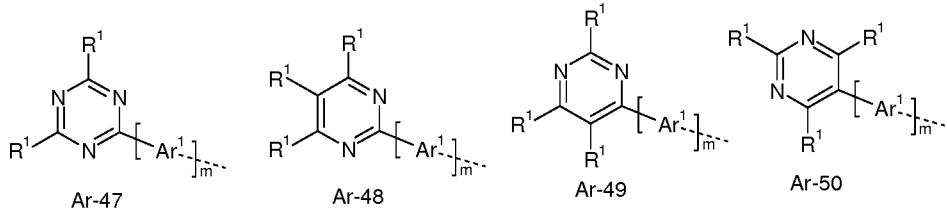


30

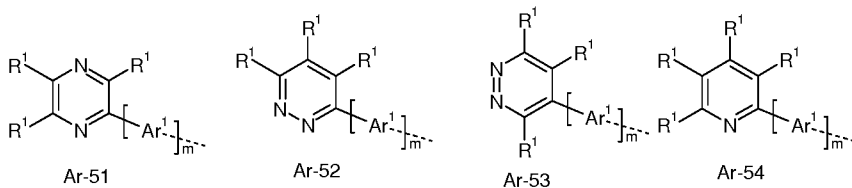


35

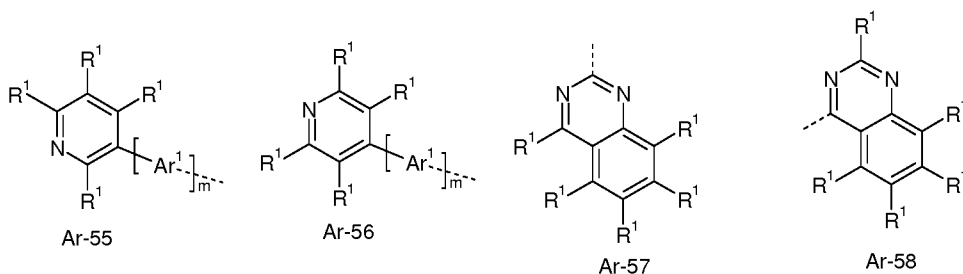




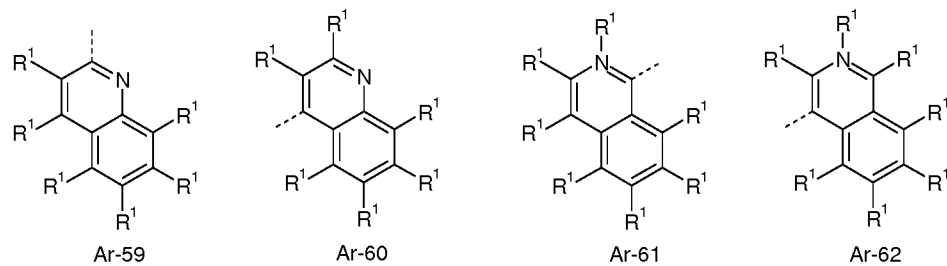
5



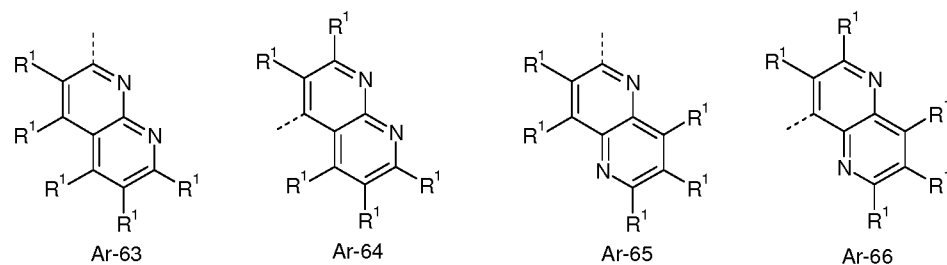
10



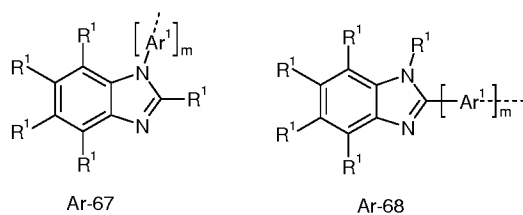
15



20



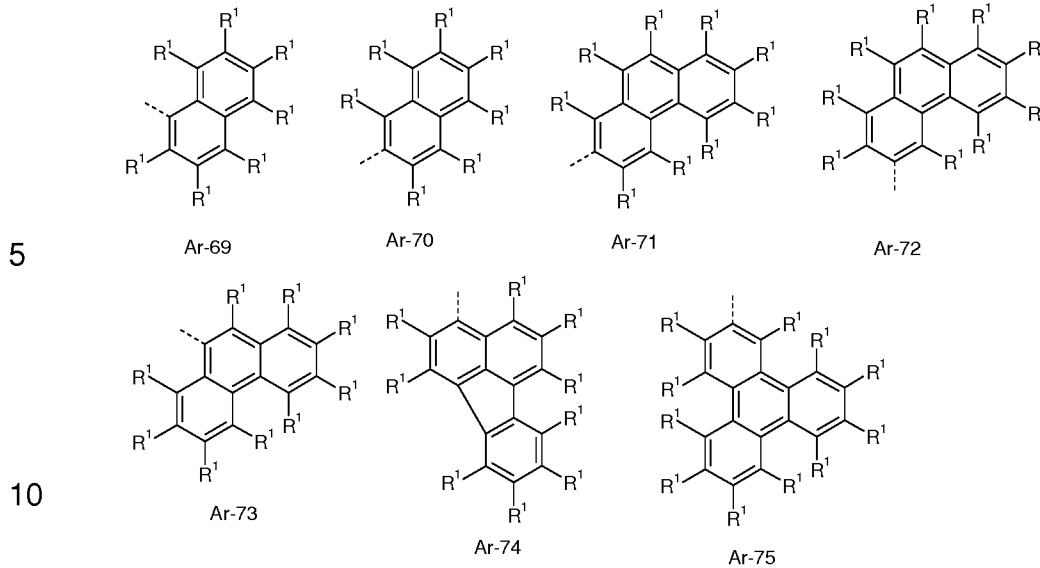
25



30

35

- 18 -



wobei  $R^1$  die oben genannten Bedeutungen aufweist, die gestrichelte Bindung die Bindung an Y bzw. an ein Kohlenstoffatom des Grundgerüsts in Formel (1) bzw. in den bevorzugten Ausführungsformen bzw. an das Stickstoffatom in der Gruppe  $NAr_2$  darstellt und weiterhin gilt:

$Ar^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann;

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $C(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , O oder S;

n ist 0 oder 1, wobei  $n = 0$  bedeutet, dass an dieser Position keine Gruppe A gebunden ist und an den entsprechenden Kohlenstoffatomen statt dessen Reste  $R^1$  gebunden sind;

m ist 0 oder 1, wobei  $m = 0$  bedeutet, dass die Gruppe  $Ar^1$  nicht vorhanden ist und dass die entsprechende aromatische bzw. heteroaromatische Gruppe direkt an Y bzw. ein Kohlenstoffatom des Grundgerüsts in Formel (1) bzw. in den bevorzugten Ausführungsformen bzw. an das Stickstoffatom in der Gruppe  $NAr_2$  gebunden ist; mit der Maßgabe, dass  $m = 1$  ist für die Strukturen (Ar-12), (Ar-17), (Ar-21),

- 19 -

(Ar-25), (Ar-26), (Ar-30), (Ar-34), (Ar-38) und (Ar-39), wenn es sich bei diesen Gruppen um Ausführungsformen von R' oder Ar handelt.

5 Wenn die oben genannten Gruppen für R, R' bzw. Ar mehrere Gruppen A aufweisen, so kommen hierfür alle Kombinationen aus der Definition von A in Frage. Bevorzugte Ausführungsformen sind dann solche, in denen eine Gruppe A für NR<sup>1</sup> und die andere Gruppe A für C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> steht oder in denen beide Gruppen A für NR<sup>1</sup> stehen oder in denen beide Gruppen A für O stehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht in Gruppen R, R' bzw. Ar, die mehrere Gruppen A aufweisen, 10 mindestens eine Gruppe A für C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> oder für NR<sup>1</sup>.

15 Wenn A für NR<sup>1</sup> steht, steht der Substituent R<sup>1</sup>, der an das Stickstoffatom gebunden ist, bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht dieser Substituent R<sup>1</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches keine kondensierten Arylgruppen aufweist und welches keine kondensierten 20 Heteroarylgruppen, in denen zwei oder mehr aromatische bzw. heteroaromatische 6-Ring-Gruppen direkt aneinander ankondensiert sind, aufweist, und welches jeweils auch durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann. Besonders bevorzugt sind Phenyl, Biphenyl, Terphenyl und Quaterphenyl mit Verknüpfungsmustern, wie vorne für Ar-1 bis Ar-11 25 aufgeführt, wobei diese Strukturen durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

30 Wenn A für C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> steht, stehen die Substituenten R<sup>1</sup>, die an dieses Kohlenstoffatom gebunden sind, bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder für eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere 35 Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt steht R<sup>1</sup> für eine Methylgruppe oder für eine Phenylgruppe. Dabei können die Reste

- 20 -

R<sup>1</sup> auch miteinander ein Ringsystem bilden, was zu einem Spirosystem führt.

5 Weitere geeignete Gruppen R, R<sup>1</sup> bzw. Ar sind Gruppen der Formel -Ar<sup>4</sup>-N(Ar<sup>2</sup>)(Ar<sup>3</sup>), wobei Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen stehen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann. Dabei beträgt die Gesamtzahl der aromatischen Ringatome von Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> maximal 60 und bevorzugt maximal 40.

10

Dabei können Ar<sup>4</sup> und Ar<sup>2</sup> miteinander und/oder Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> miteinander auch durch eine Gruppe ausgewählt aus C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, NR<sup>1</sup>, O oder S verbunden sein. Bevorzugt erfolgt die Verknüpfung von Ar<sup>4</sup> und Ar<sup>2</sup> miteinander bzw. von Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> miteinander jeweils ortho zur Position der Verknüpfung mit dem Stickstoffatom. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind keine der Gruppen Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> bzw. Ar<sup>4</sup> miteinander verbunden.

15

20 Bevorzugt ist Ar<sup>4</sup> ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Ar<sup>4</sup> ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ortho-, meta- oder para-Phenylen oder ortho-, meta- oder para-Biphenyl, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind. Ganz besonders bevorzugt ist Ar<sup>4</sup> eine unsubstituierte Phenylengruppe. Dies gilt insbesondere, wenn Ar<sup>4</sup> mit Ar<sup>2</sup> durch eine Einfachbindung verbunden ist.

25

30 Bevorzugt sind Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann. Besonders bevorzugte Gruppen Ar<sup>2</sup> bzw. Ar<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-,

35

meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazol, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuran, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothiophen, Indenocarbazol, Indolocarbazol, 2-, 3- oder 4-Pyridin, 2-, 4- oder 5-Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Phenanthren, Triphenylen oder Kombinationen aus zwei, drei oder vier dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können. Besonders bevorzugt stehen Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, insbesondere ausgewählt aus den Gruppen bestehend aus Benzol, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, Fluoren, insbesondere 1-, 2-, 3- oder 4-Fluoren, oder Spirobifluoren, insbesondere 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluoren.

Dabei haben in erfindungsgemäßen Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, die Alkylgruppen bevorzugt nicht mehr als fünf C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 C-Atome, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 1 C-Atom. Für Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, eignen sich auch Verbindungen, die mit Alkylgruppen, insbesondere verzweigten Alkylgruppen, mit bis zu 10 C-Atomen substituiert sind oder die mit Oligoarylgruppen, beispielsweise ortho-, meta-, para- oder verzweigten Terphenyl- oder Quaterphenylgruppen, substituiert sind.

Wenn die Verbindungen der Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter oder in einer Schicht, die direkt an eine phosphoreszierende Schicht angrenzt, verwendet werden, ist es weiterhin bevorzugt, wenn die Verbindung keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen enthält, in denen mehr als zwei Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die Reste R, R', Ar, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen enthalten, in denen zwei oder

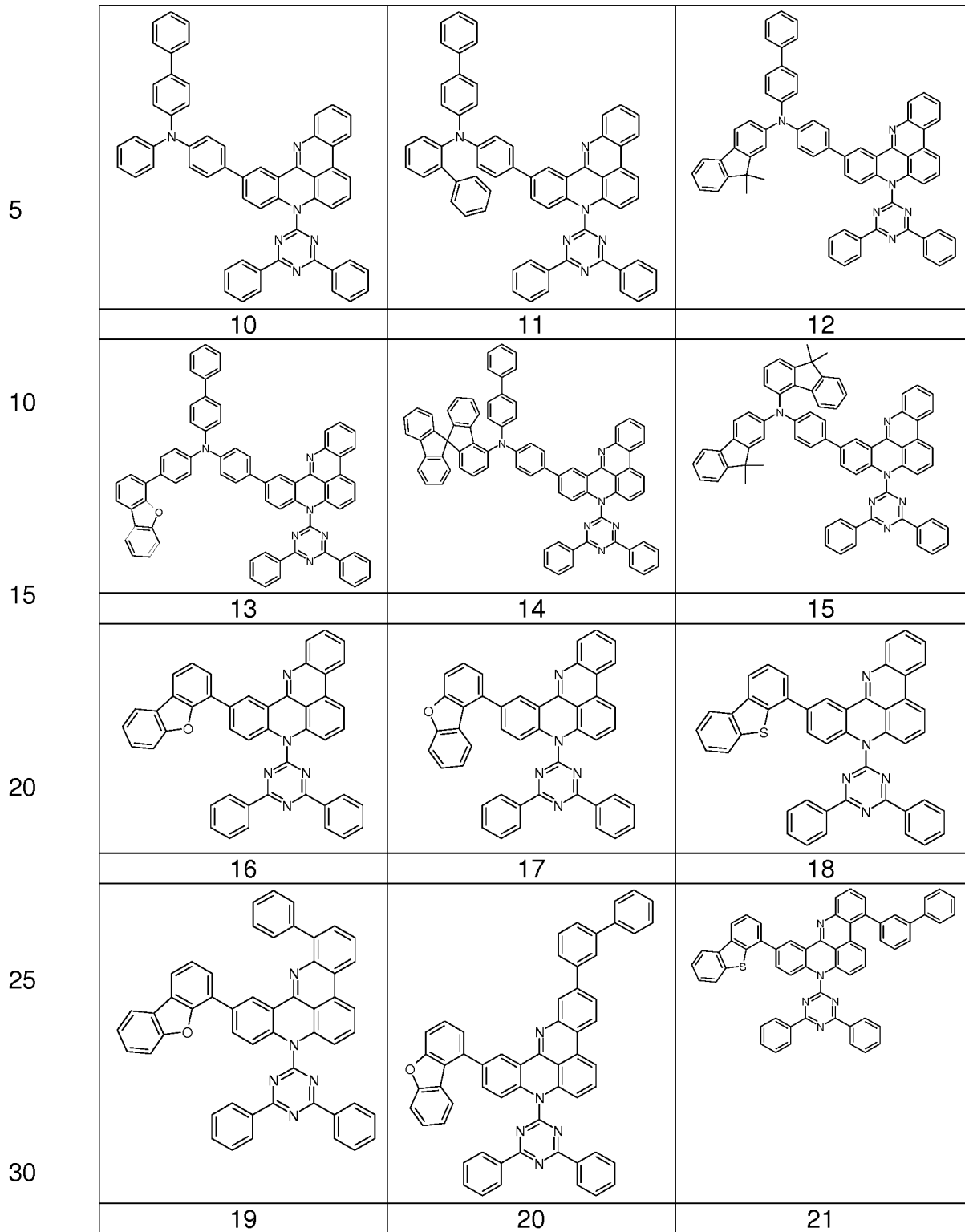
- 22 -

mehr Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Eine Ausnahme hiervon bilden Phenanthren und Triphenylen, die aufgrund ihrer hohen Triplettenergie trotz der Anwesenheit kondensierter aromatischer Sechsringe bevorzugt sein können.

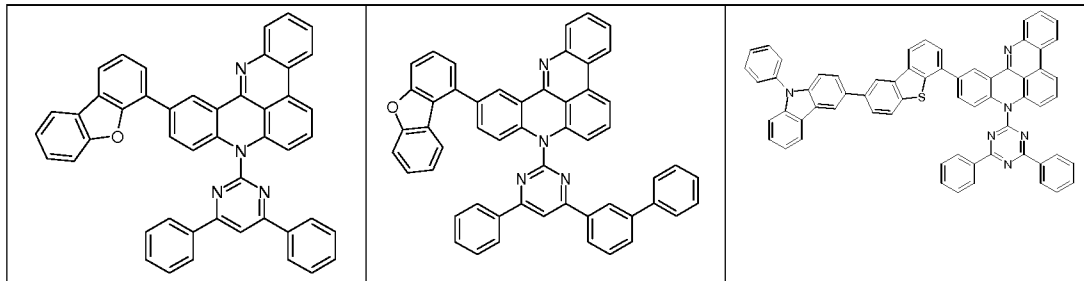
5 Die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen können beliebig innerhalb der in Anspruch 1 definierten Einschränkungen miteinander kombiniert werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auf.

10 Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen.

|    |   |   |   |
|----|---|---|---|
| 15 |   |   |   |
| 20 | 1 | 2 | 3 |
| 25 |   |   |   |
| 30 | 4 | 5 | 6 |
| 35 |   |   |   |
|    | 7 | 8 | 9 |



5

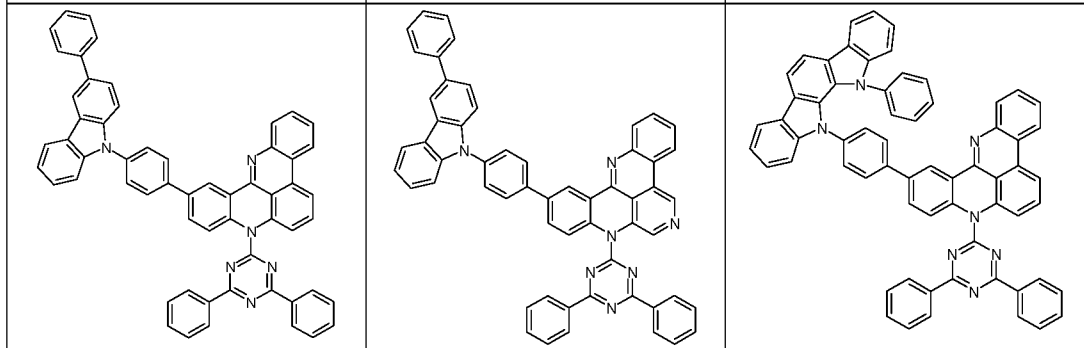


22

23

24

10

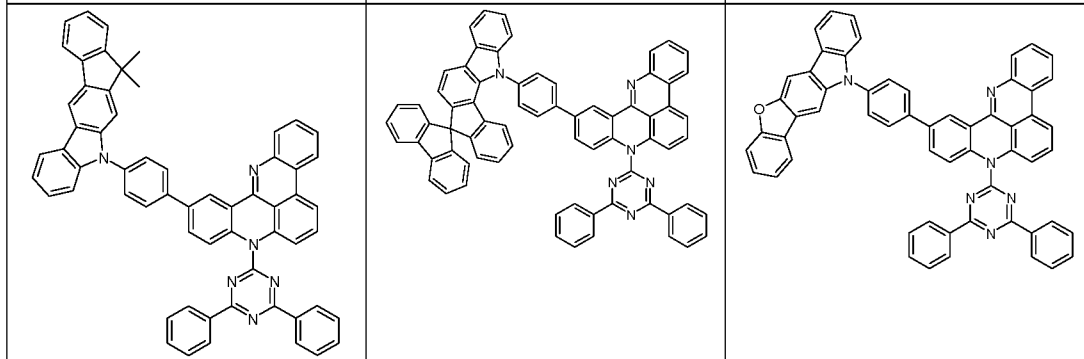


25

26

27

15



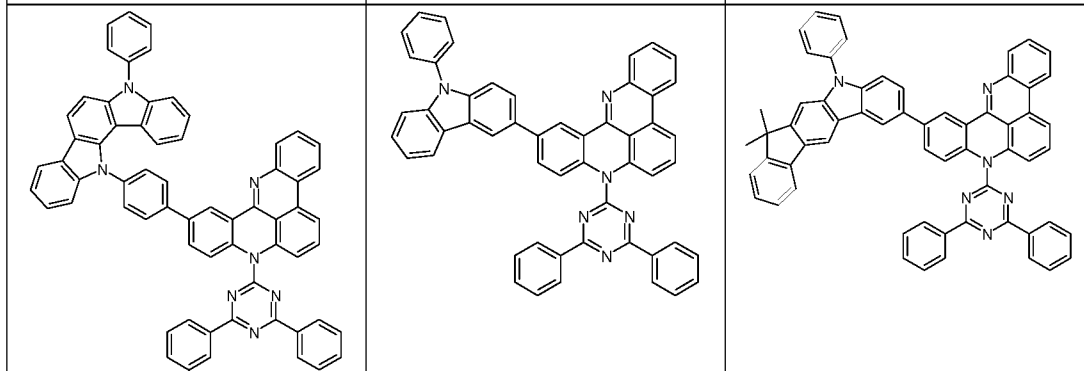
28

29

30

20

25



31

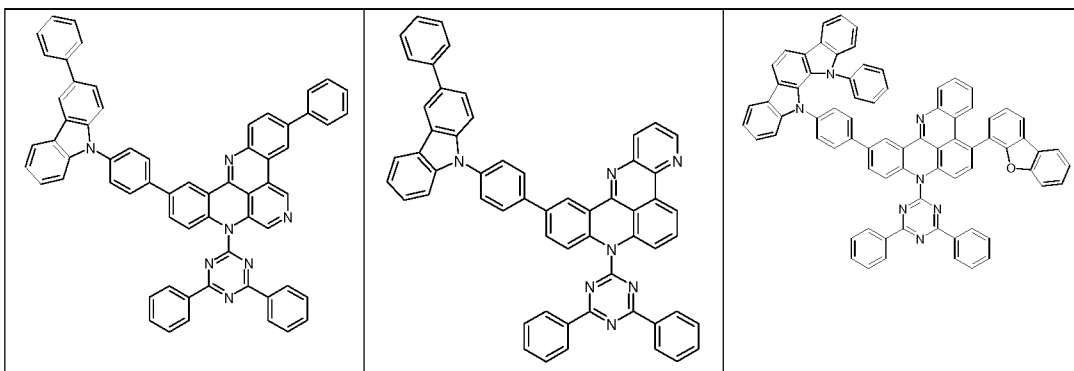
32

33

30

35

5

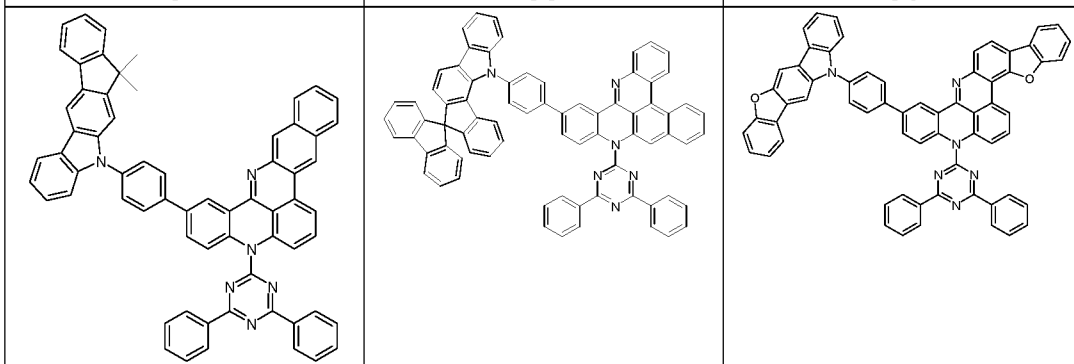


34

35

36

10

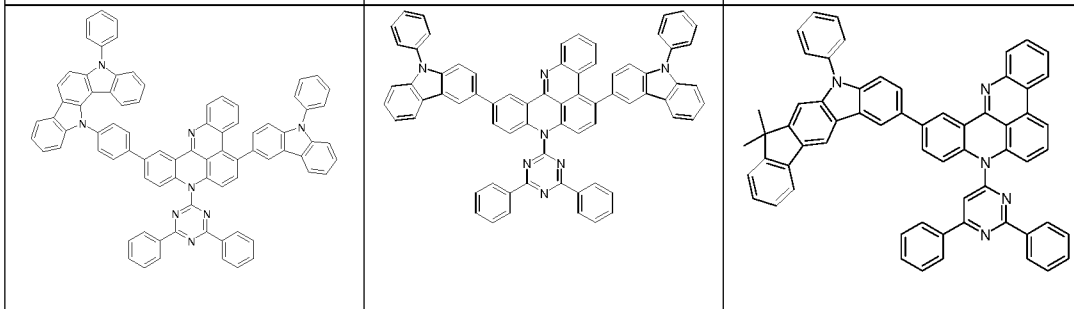


37

38

39

15

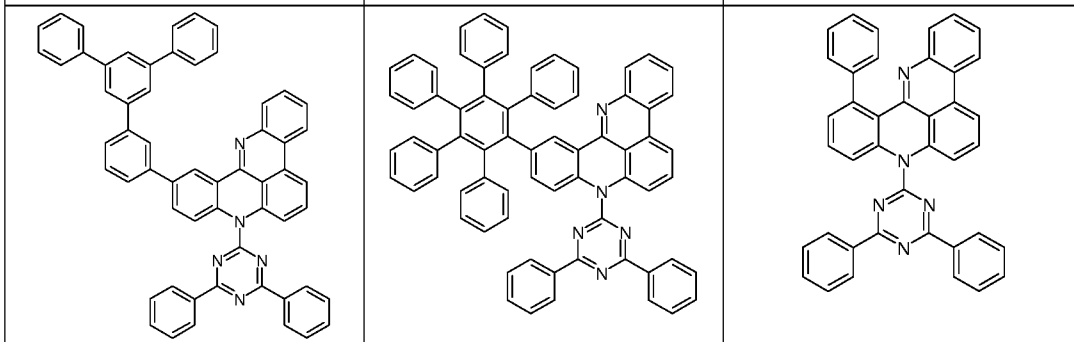


40

41

42

20



43

44

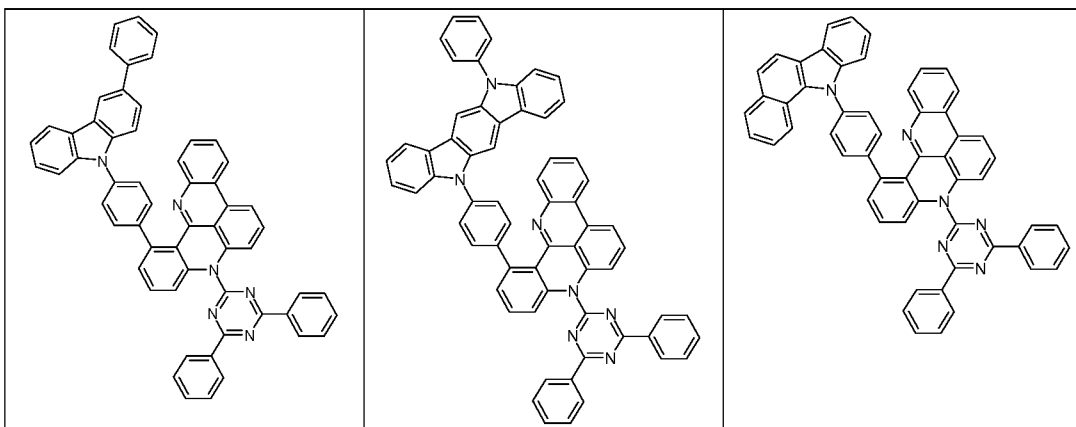
45

25

30

35

5

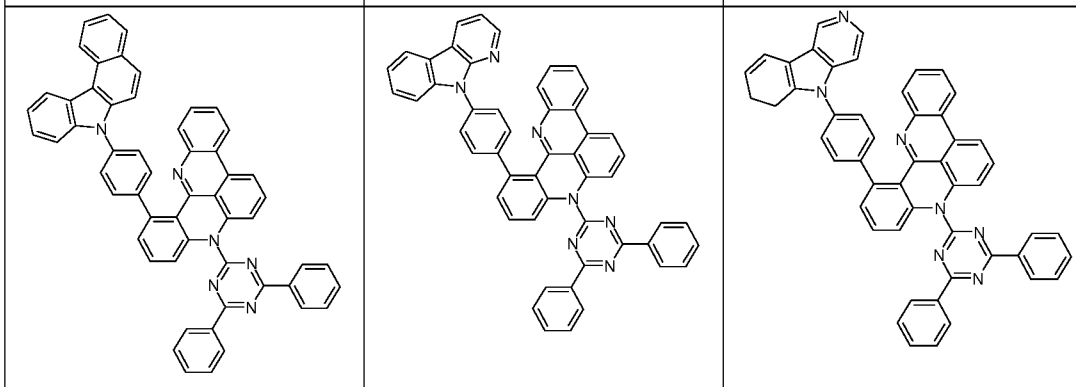


46

47

48

10

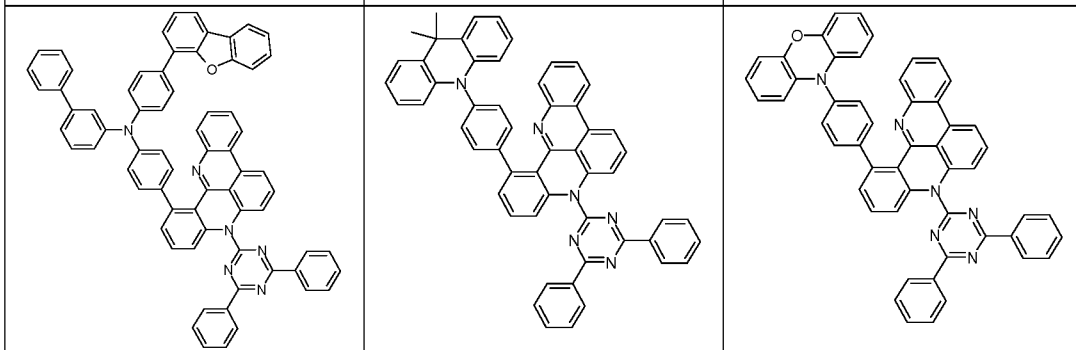


49

50

51

20



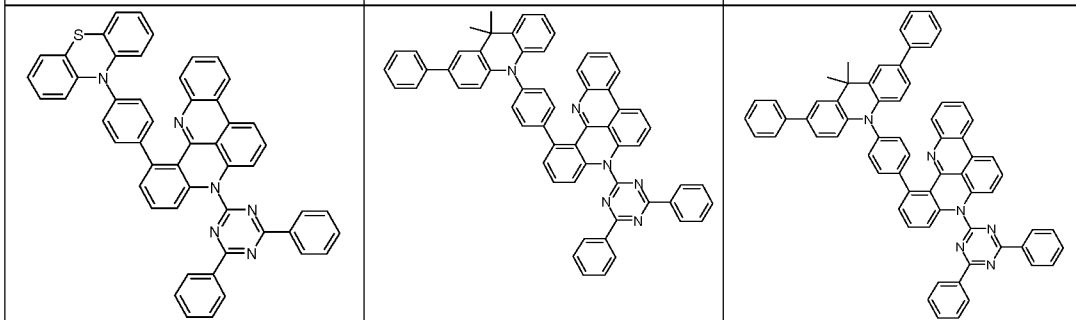
52

53

54

25

30



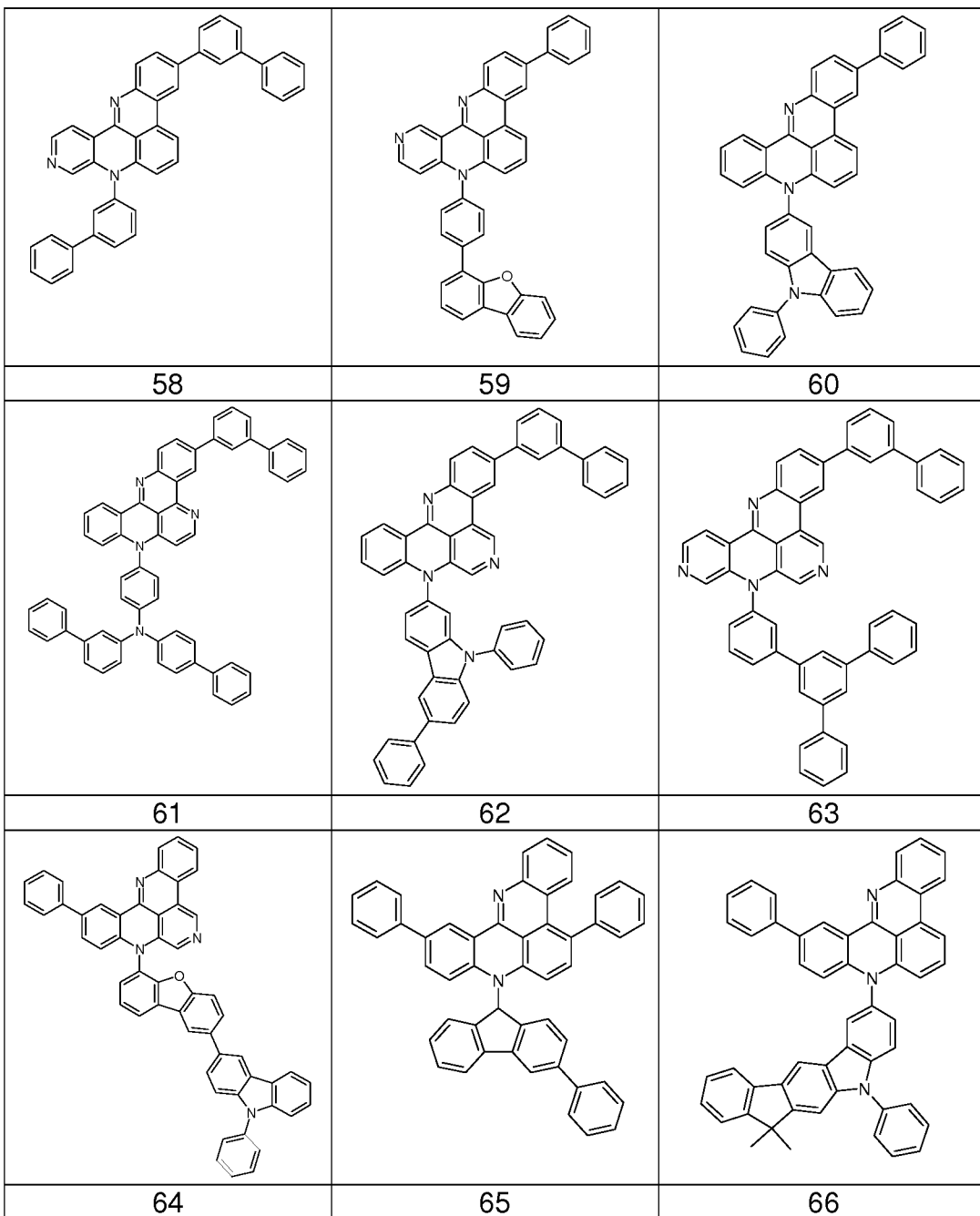
55

56

57

35

5



30

35

5

10

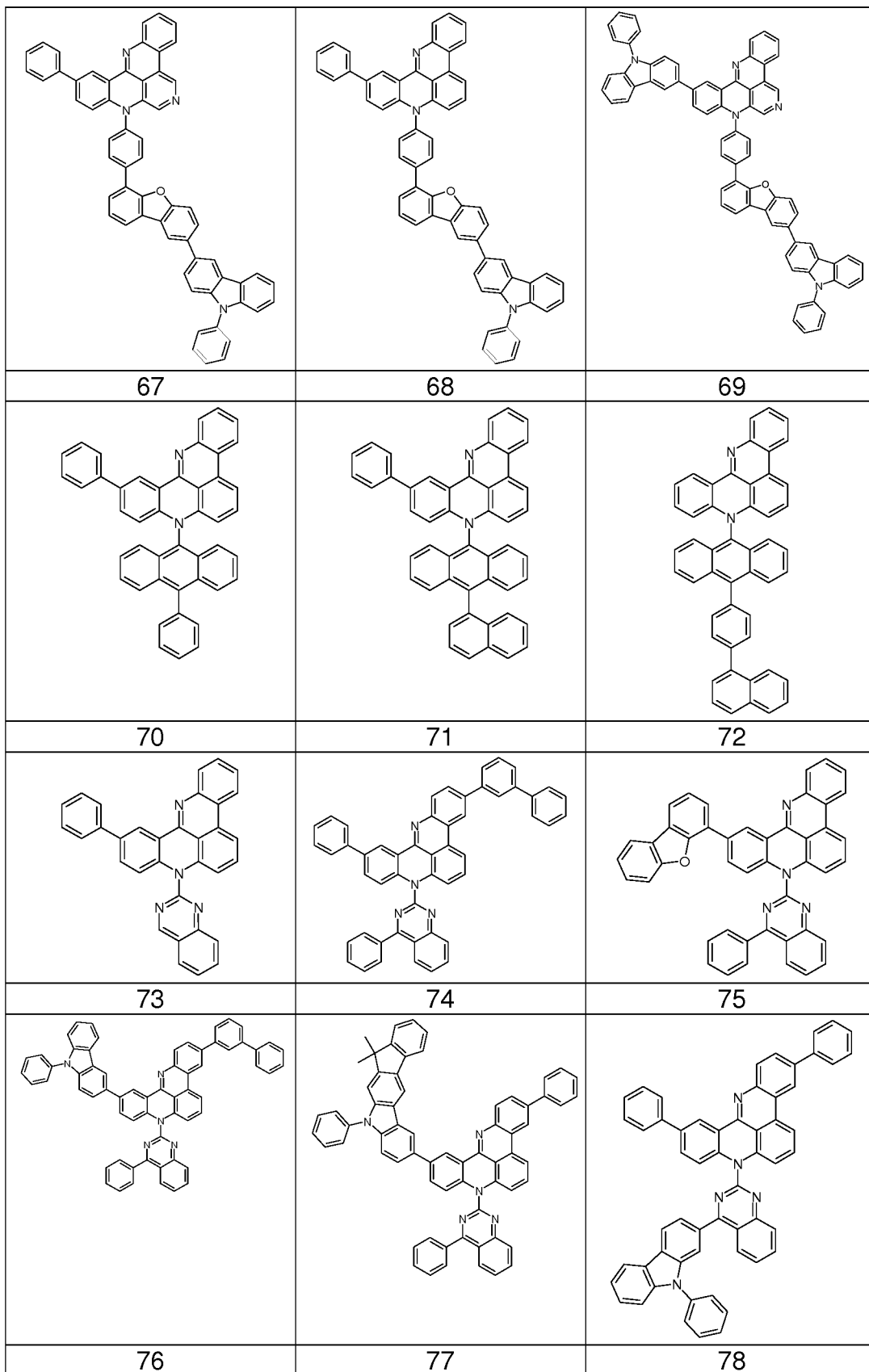
15

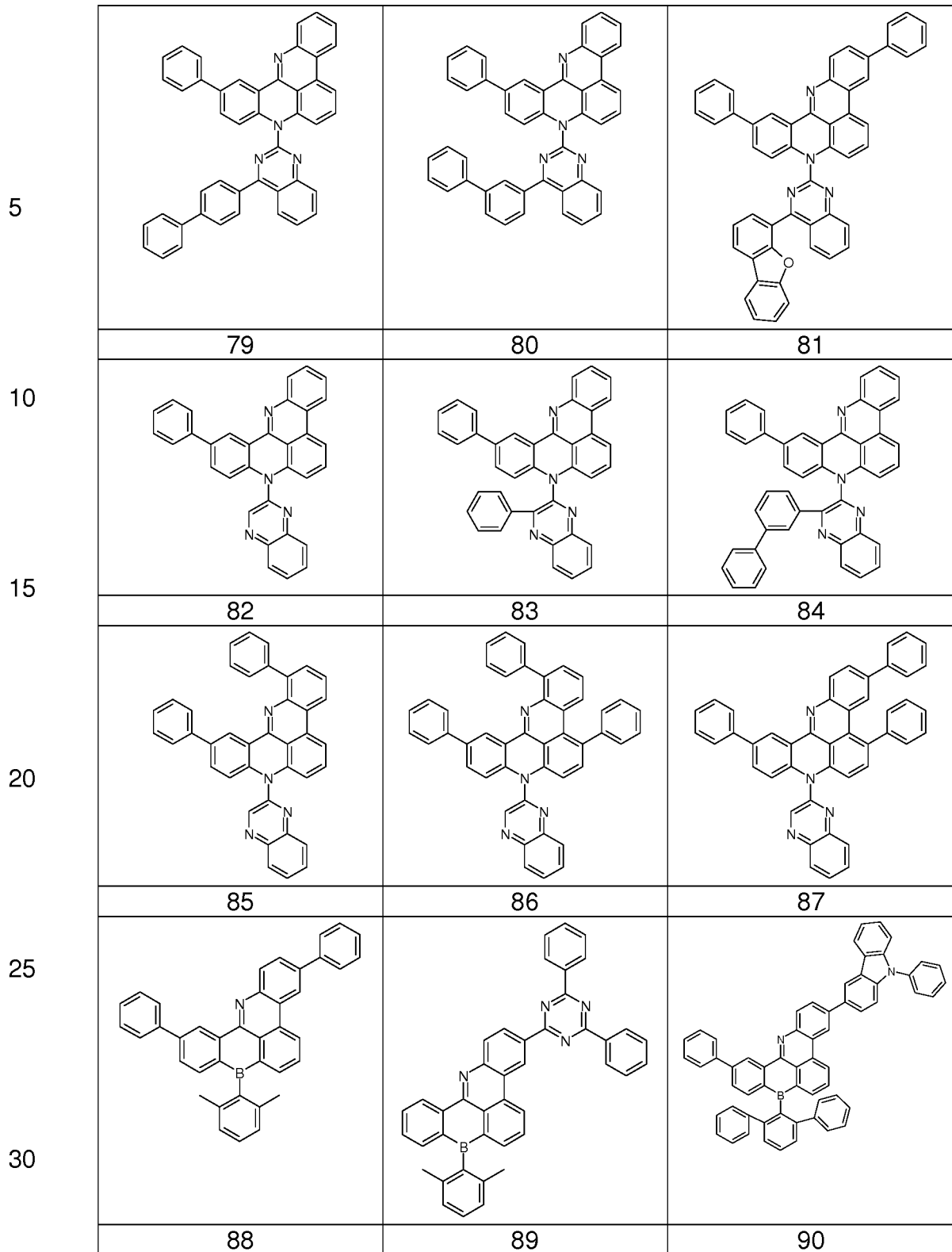
20

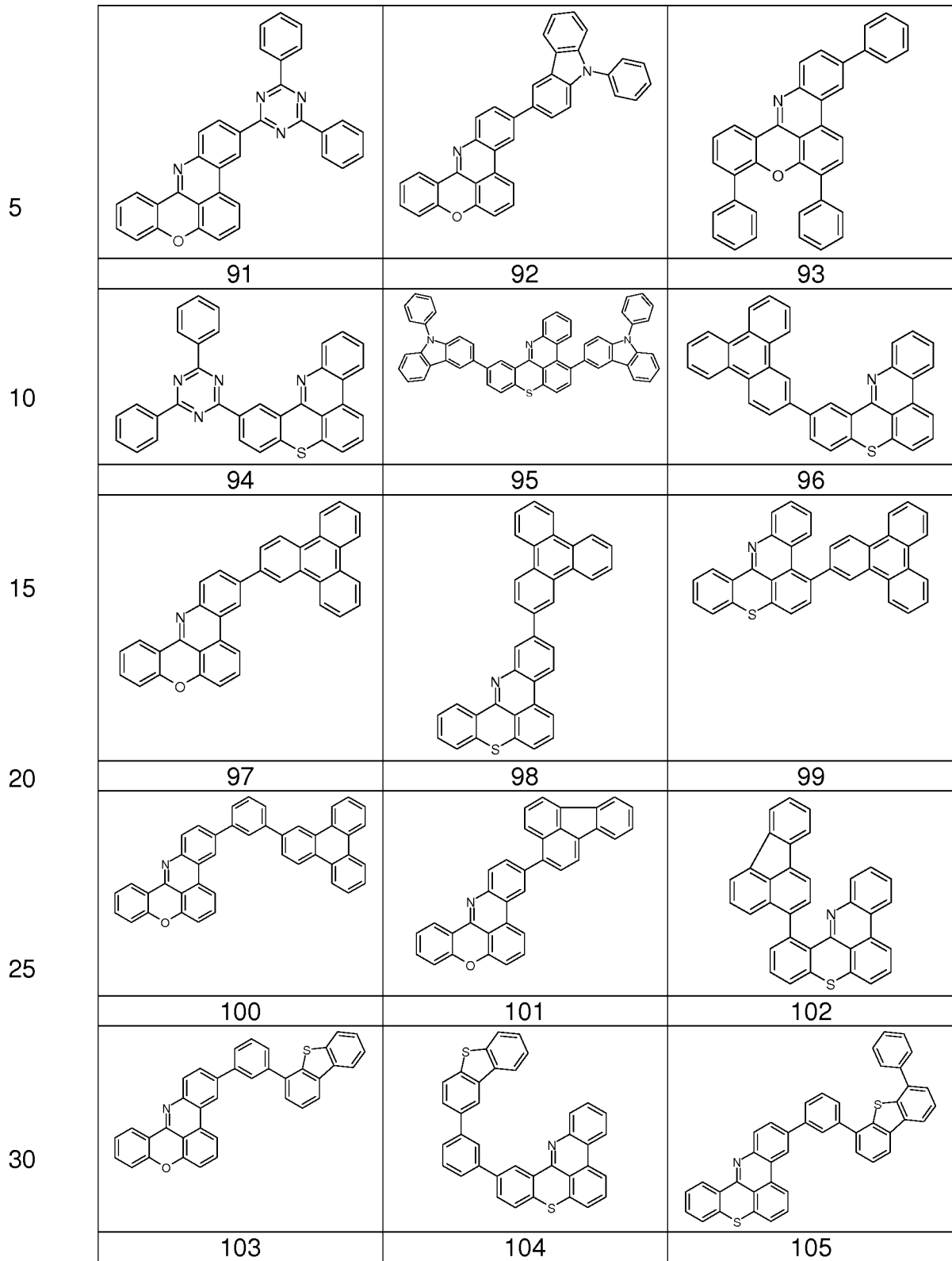
25

30

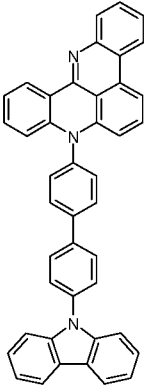
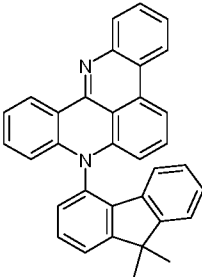
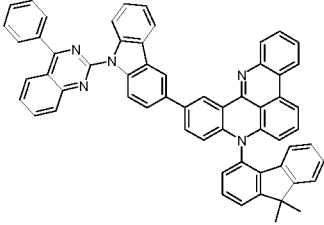
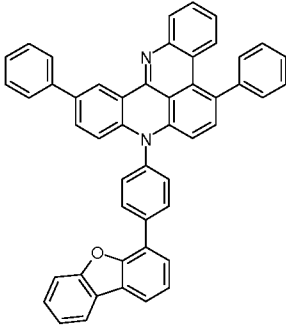
35







- 31 -

|    |  |   |   |
|----|--|---|---|
| 5  |   |  |  |
|    | 106  | 107   | 108   |
| 10 |  |   |   |
| 15 | 109  |   |   |

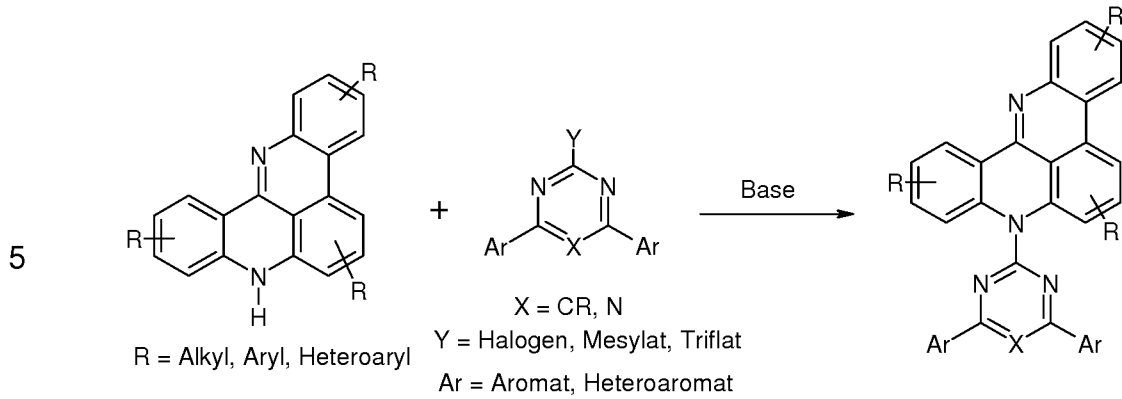
Die Synthese des unsubstituierten Grundgerüsts ist literaturbekannt und kann beispielsweise gemäß D. J. Hagan et al. (J. Chem. Soc., Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, 1997, (18), 2739-2746) oder gemäß J. Stanlas et al. (J. Med. Chem., 2000, 43(8), 1563-1572) erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können aus den 8H-Chino[4,3,2-k]acridinen und halogenierten elektronenarmen Heterocyclen (Triazinen, Pyrimidinen, Pyridinen, Pyrazolen, Imidazolen, etc.) unter Einsatz einer starken Base (NaH, Na-/K-Alkoholate, Alkyl-/Aryllithiumverbindungen, etc.) dargestellt werden, wie im nachfolgenden Schema 1 gezeigt.

30 Schema 1:

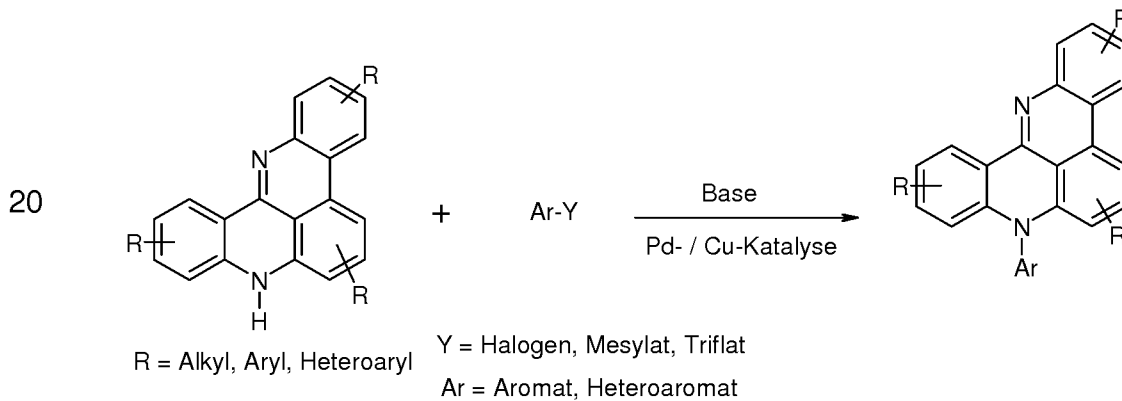
35

- 32 -



10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch aus den 8H-Chino[4,3,2-kl]acridinen und halogenierten Aromaten-/Heteroaromaten durch Palladium- oder Kupfer-katalysierte Buchwald-Kupplung oder Ullmann-analoge Kupplung unter Einsatz einer Base dargestellt werden, wie im nachfolgenden Schema 2 gezeigt.

15 Schema 2:

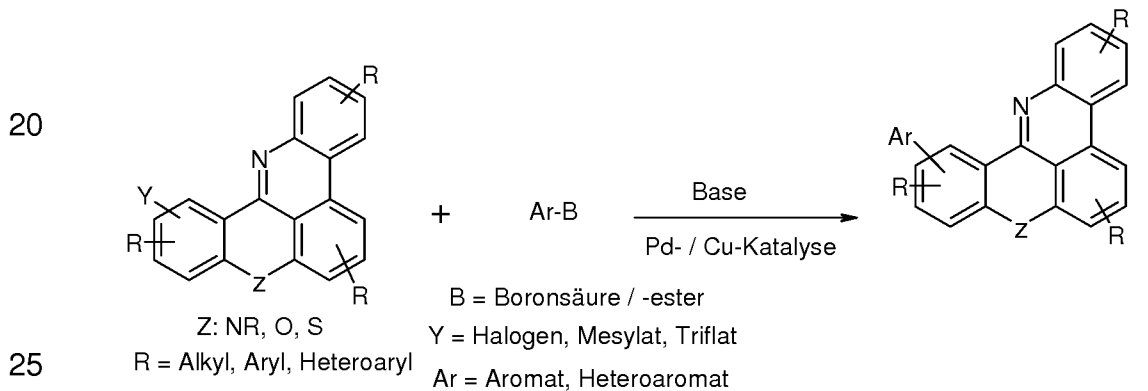
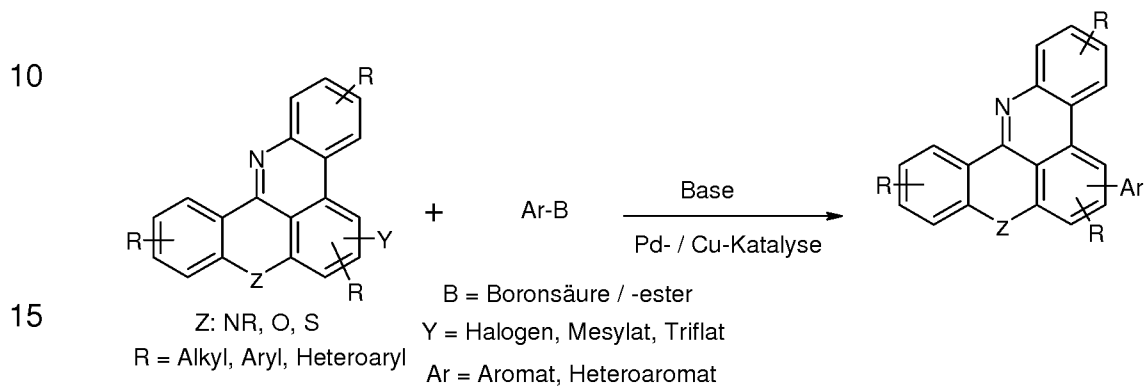
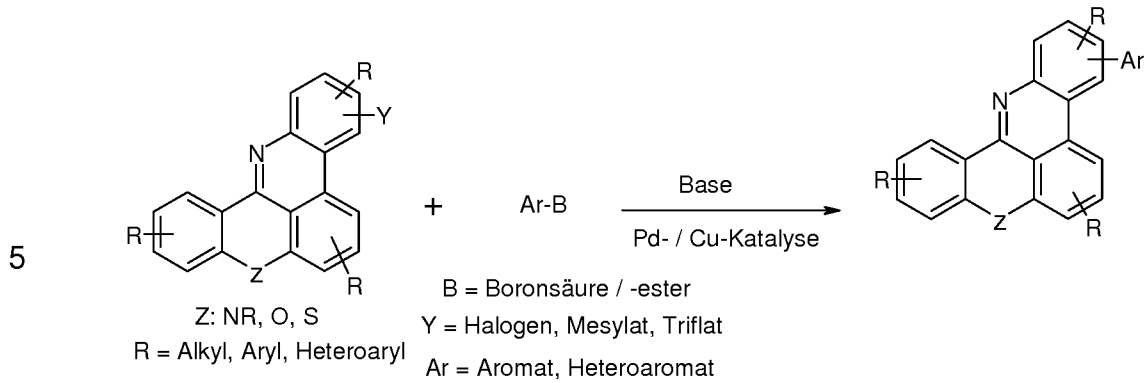


25 Halogen- bzw. Triflat-funktionalisierte 8H-Chino[4,3,2-kl]acridine, [1]Benzopyrano[4,3,2-gh]phenanthridine bzw. [1]Benzothiopyrano[4,3,2-gh]phenanthridine können nach dem Fachmann geläufigen Methoden, z. B. via Suzuki-Kupplung, weiter funktionalisiert werden, wie im nach-

30 folgenden Schema 3 gezeigt.

Schema 3:

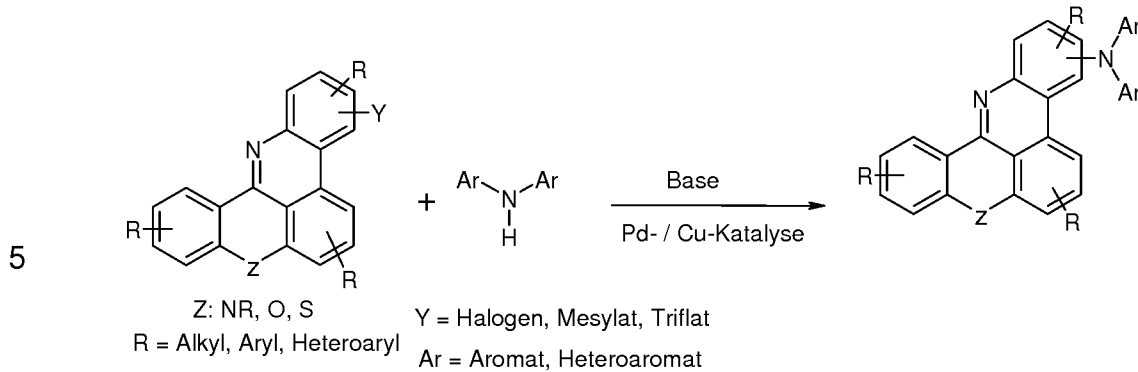
35



Halogen- bzw. Triflat-funktionalisierte 8H-Chino[4,3,2-k]acridine, [1]Benzopyrano[4,3,2-gh]phenanthridine bzw. [1]Benzothiopyrano[4,3,2-gh]-phenanthridine können nach dem Fachmann geläufigen Methoden, z. B. via Buchwald- oder Ullmann-Kupplung, mit sekundären Aminen oder Carbazolen weiter funktionalisiert werden, wie in Schema 4 gezeigt.

Schema 4:

- 34 -



10 Es können selbstverständlich bei den o. g. Reaktionen ganz analog di-, tri- bzw. oligohalogen-funktionalisierte Edukte zum Einsatz kommen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Formel (1) bzw. der bevorzugten Ausführungsformen, umfassend die Reaktionsschritte:

- 15 a) Bereitstellung des Grundgerüsts mit einer reaktiven Abgangsgruppe; und  
b) Kupplung eines aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystems bzw. einer Verbindung H-NAr<sub>2</sub> mit dem Grundgerüst unter Abspaltung der Abgangsgruppe.

20

Geeignete Abgangsgruppen sind beispielsweise Halogen, Triflat oder Mesylat, aber auch Wasserstoff, wenn die Kupplung in Schritt B an der Gruppe Y (für Y = NR') erfolgt.

25

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

Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus

30

zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methyl-

35

naphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-

- 35 -

5 Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon,  $\alpha$ -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan, 2-Methylbiphenyl, 3-Methylbiphenyl, 1-Methylnaphthalin, 1-Ethyl-naphthalin, 10 Ethyloctanoat, Sebacinsäure-diethylester, Octyloctanoat, Heptylbenzol, Menthyl-isovalerat, Cyclohexylhexanoat oder Mischungen dieser Lösemittel.

15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann aber auch mindestens eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, 20 beispielsweise eine emittierende Verbindung und/oder ein weiteres Matrixmaterial. Geeignete emittierende Verbindungen und weitere Matrixmaterialien sind hinten im Zusammenhang mit der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung aufgeführt. Diese weitere Verbindung kann auch 25 polymer sein.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für die Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung. 30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung. 35

- 36 -

Ein nochmals weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung.

5 Eine elektronische Vorrichtung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei auch anorganische Materialien enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

10 Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs),  
15 organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen (DSSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und  
20 „organic plasmon emitting devices“, bevorzugt aber organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), besonders bevorzugt phosphoreszierenden OLEDs.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode  
25 und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder  
30 Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann  
35 mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissions-

5 schichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen. Es kann sich bei der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung auch um eine Tandem-OLED handeln, insbesondere für weiß emittierende OLEDs.

10 Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter oder für Emitter, die TADF (thermally activated delayed fluorescence) zeigen, insbesondere für phosphoreszierende Emitter. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei  
15  
20 mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial enthält. Weiterhin kann die erfindungsgemäße Verbindung auch in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Exzitonenblockierschicht und/oder in einer Lochblockierschicht eingesetzt werden. Insbesondere  
25 mit  $Y = O$  ist auch die Verwendung in einer Elektronentransportschicht bzw. Lochblockierschicht bevorzugt.

30 Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für eine phosphoreszierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand  $> 1$ , insbesondere aus einem angeregten Tripletzustand. Im Sinne dieser  
35 Anmeldung sollen alle lumineszierenden Komplexe mit

- 38 -

Übergangsmetallen oder Lanthaniden, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

5 Die Mischung aus der erfindungsgemäßen Verbindung und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise  
zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60  
Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der erfindungsgemäßen  
Verbindung bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrix-  
10 material. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%,  
vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3  
und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters  
bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

15 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist  
der Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung als Matrixmaterial für  
einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren  
Matrixmaterial. Geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit  
den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden können, sind  
20 aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische  
Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207,  
WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate,  
z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US  
2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder  
25 WO 2013/041176, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754  
oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO  
2010/136109, WO 2011/000455, WO 2013/041176 oder WO  
2013/056776, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP  
1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B.  
30 gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Aza-  
borole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate,  
z. B. gemäß WO 2007/063754, WO 2008/056746, WO 2010/015306, WO  
2011/057706, WO 2011/060859 oder WO 2011/060877, Zinkkomplexe,  
z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetra-  
35 azasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate,  
z. B. gemäß WO 2010/054730, verbrückte Carbazol-Derivate, z. B.

gemäß WO 2011/042107, WO 2011/060867, WO 2011/088877 und WO 2012/143080, Triphenylenderivate, z. B. gemäß WO 2012/048781, oder Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2015/169412, WO 2016/015810, WO 2016/023608 oder den noch nicht offen gelegten Anmeldungen EP 16158460.2 oder EP 16159829.7. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein oder eine Verbindung, die nicht oder nicht in wesentlichem Umfang am Ladungstransport teilnimmt, wie beispielsweise in WO 2010/108579 beschrieben.

Insbesondere eignen sich in Kombination mit der erfindungsgemäßen Verbindung als Co-Matrix-Material Verbindungen, welche eine große Bandlücke aufweisen und selber nicht oder zumindest nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport der emittierenden Schicht teilnehmen. Es handelt sich bei solchen Materialien bevorzugt um reine Kohlenwasserstoffe. Beispiele für solche Materialien finden sich beispielsweise in der WO 2009/124627 oder in der WO 2010/006680.

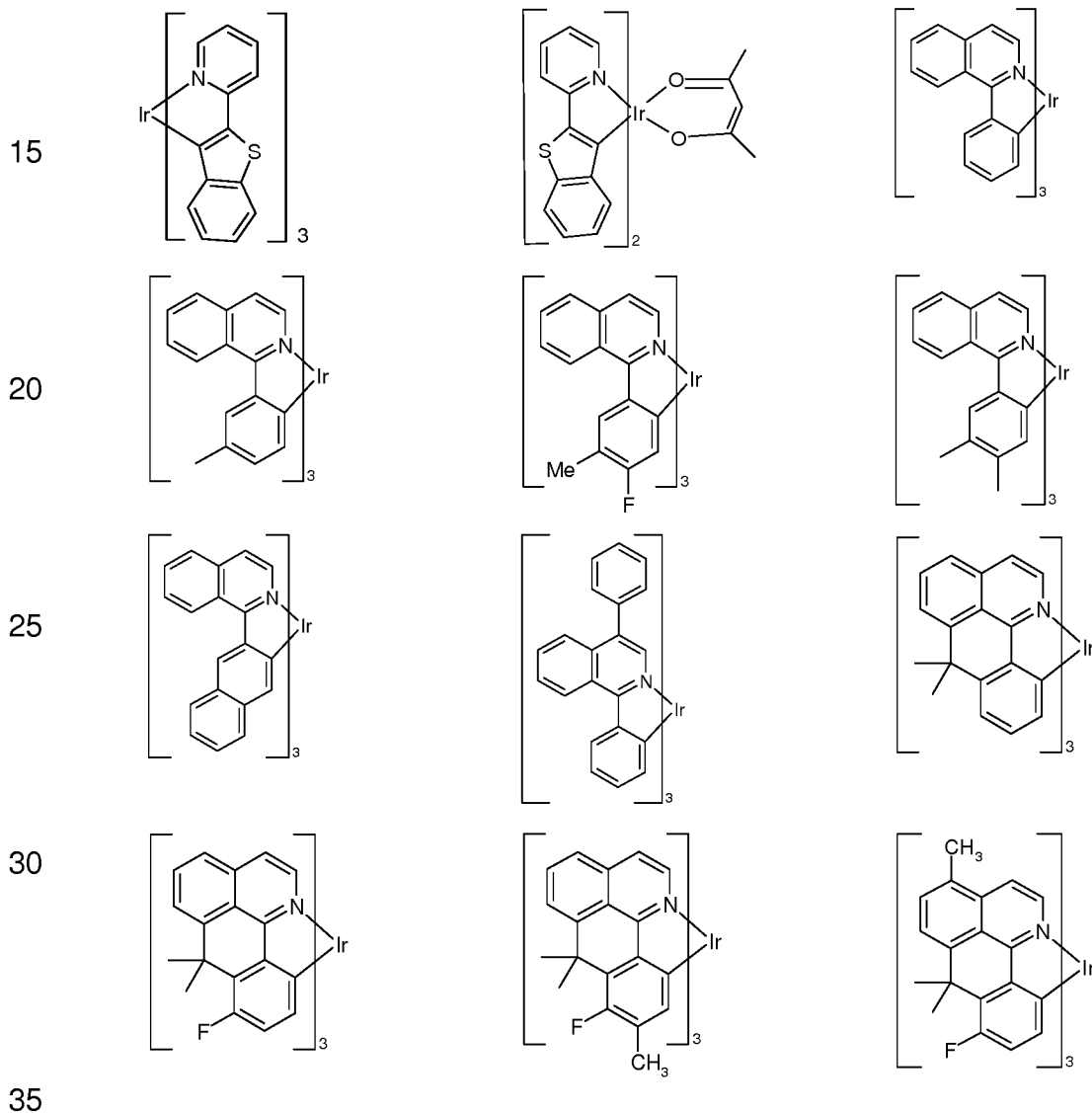
Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten, insbesondere ein Metall mit dieser Ordnungszahl. 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 oder Platin enthalten.

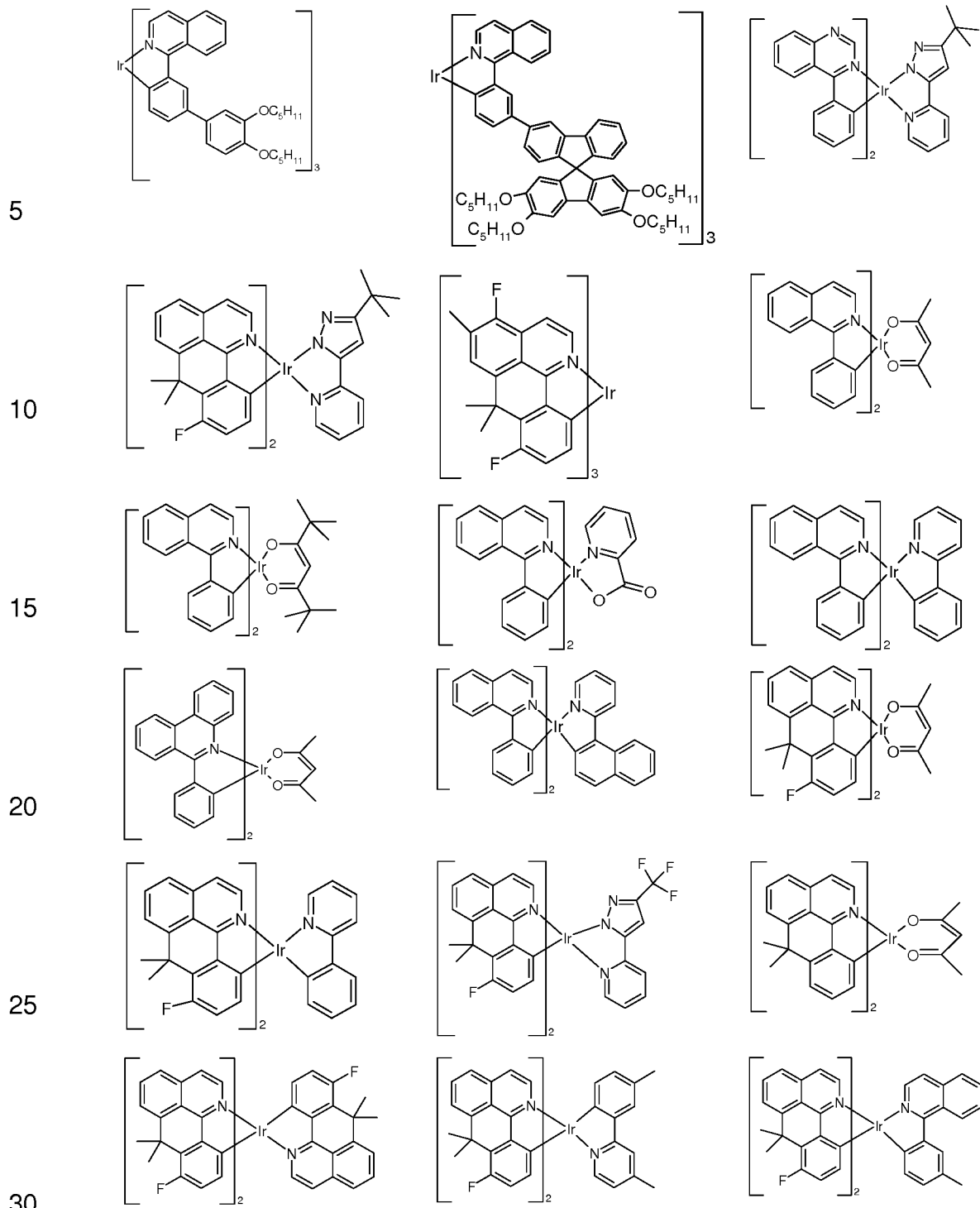
Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO 2011/066898, WO 2011/157339, WO 2012/007086, WO 2014/008982,

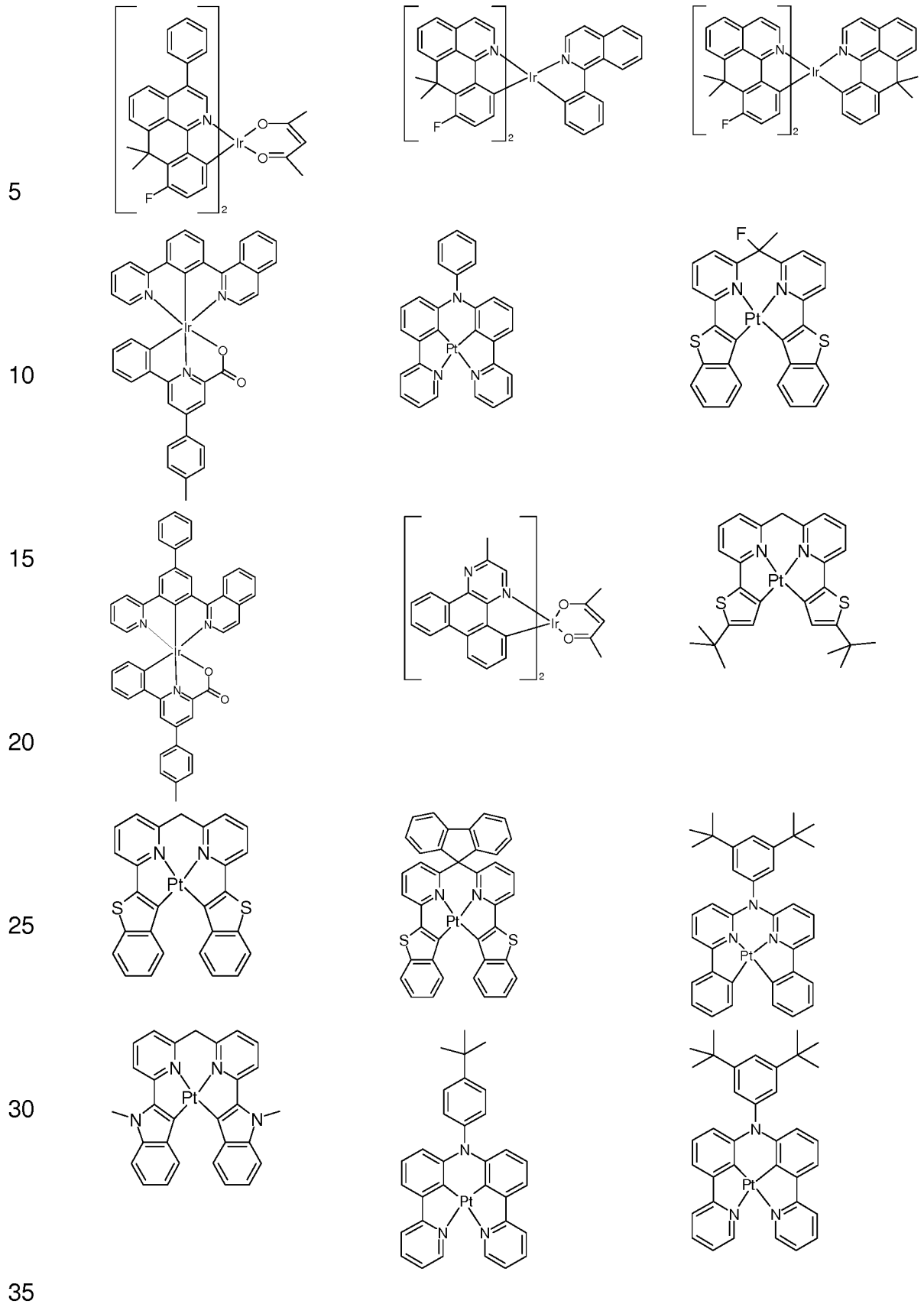
- 40 -

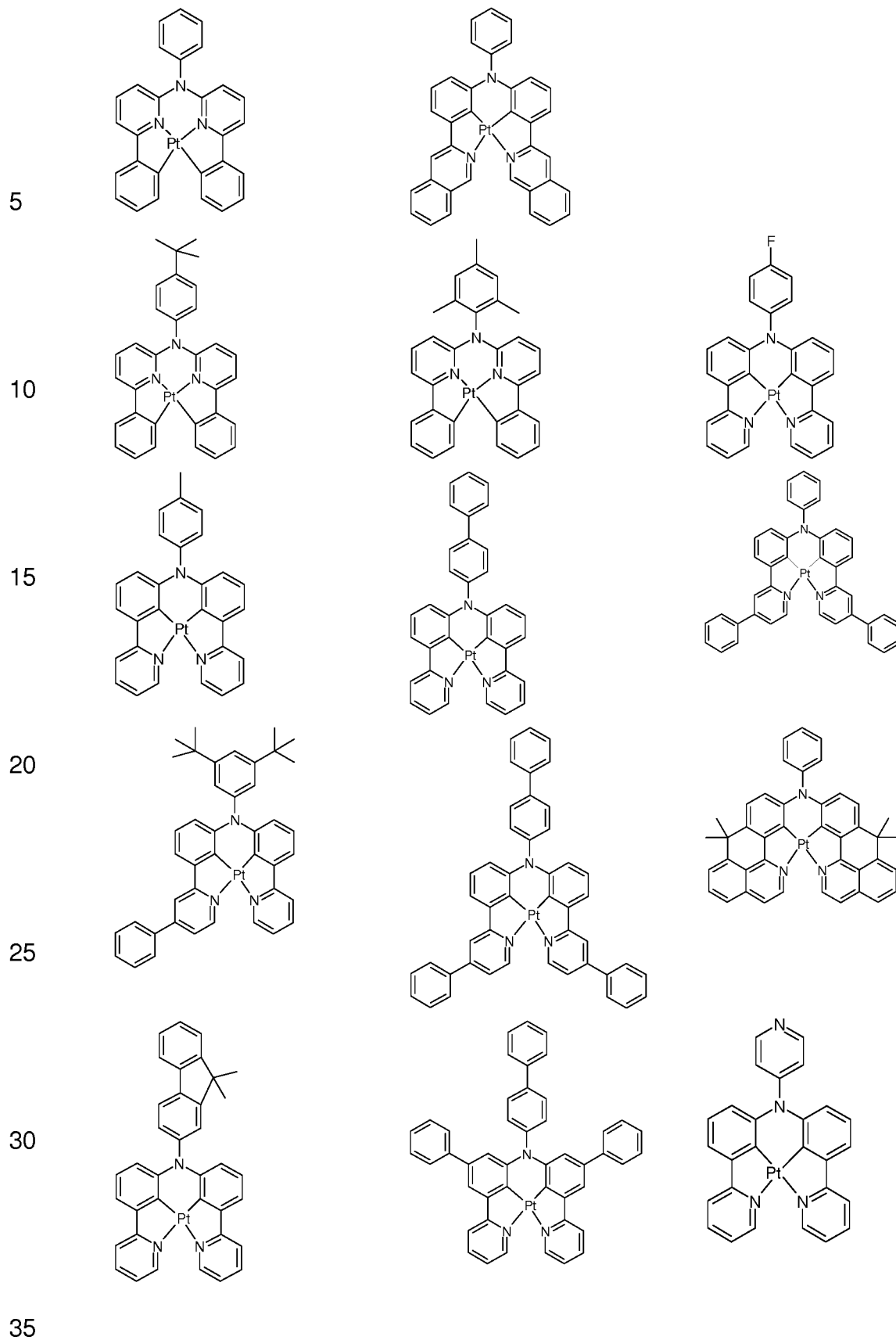
WO 2014/023377, WO 2014/094961, WO 2014/094960, WO  
 2015/036074, WO 2015/104045, WO 2015/117718, WO 2016/015815,  
 WO 2016/124304, WO 2017/032439 und der noch nicht offen gelegten  
 Anmeldung EP 16179378.1 entnommen werden. Generell eignen sich alle  
 5 phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik  
 für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem  
 Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt  
 sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere  
 phosphoreszierende Komplexe verwenden.

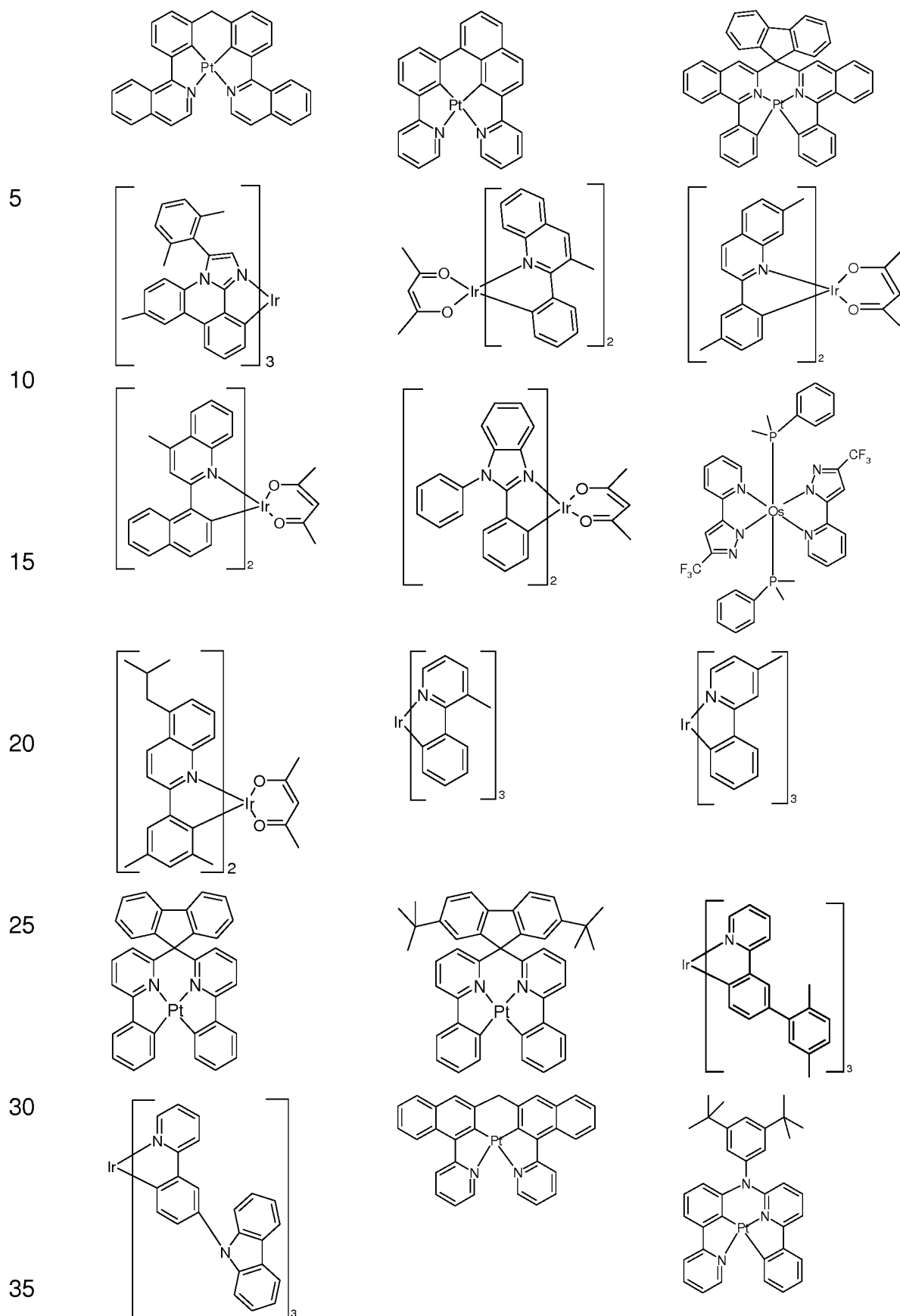
10 Explizite Beispiele für phosphoreszierende Dotanden sind in der  
 folgenden Tabelle aufgeführt.

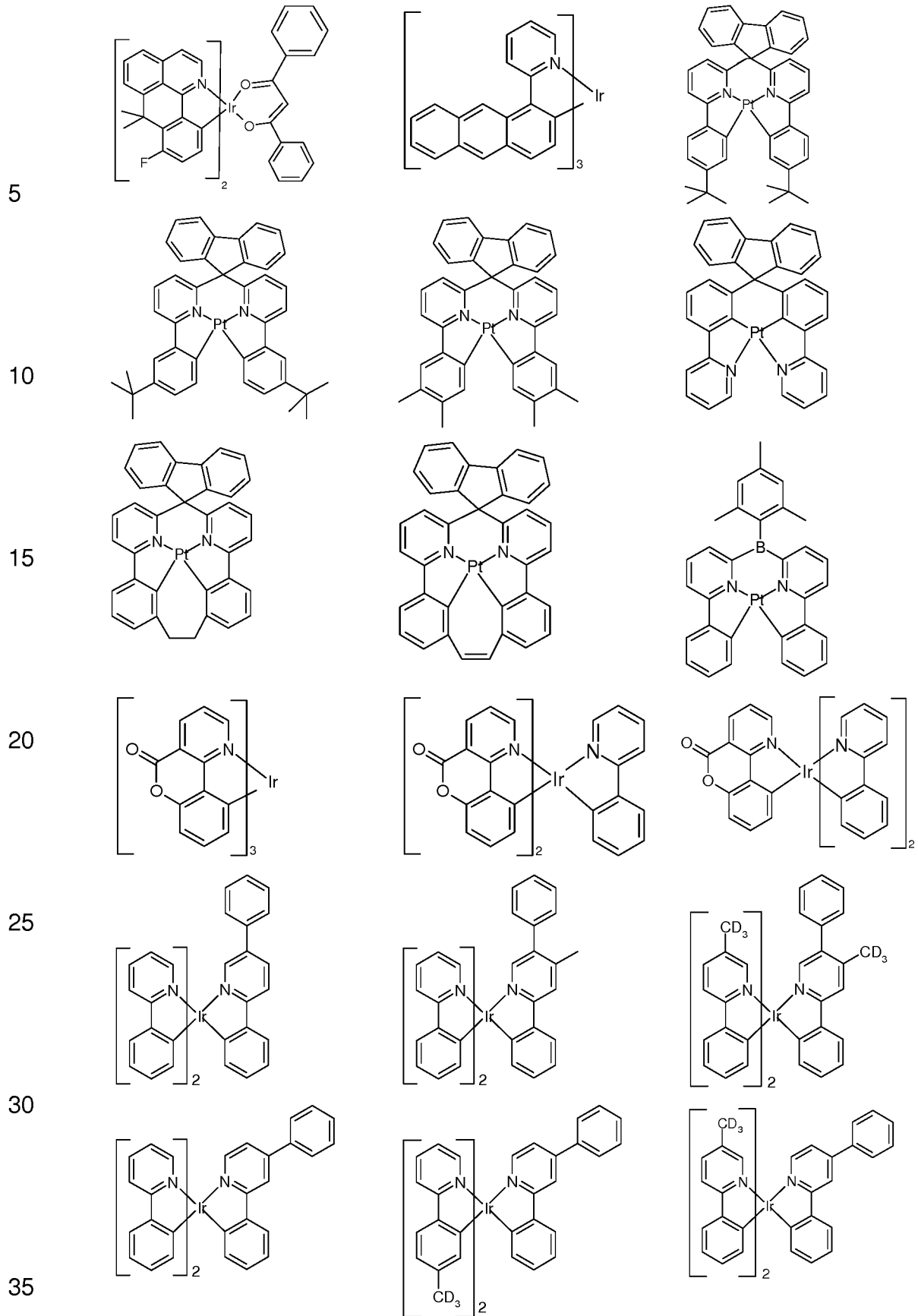


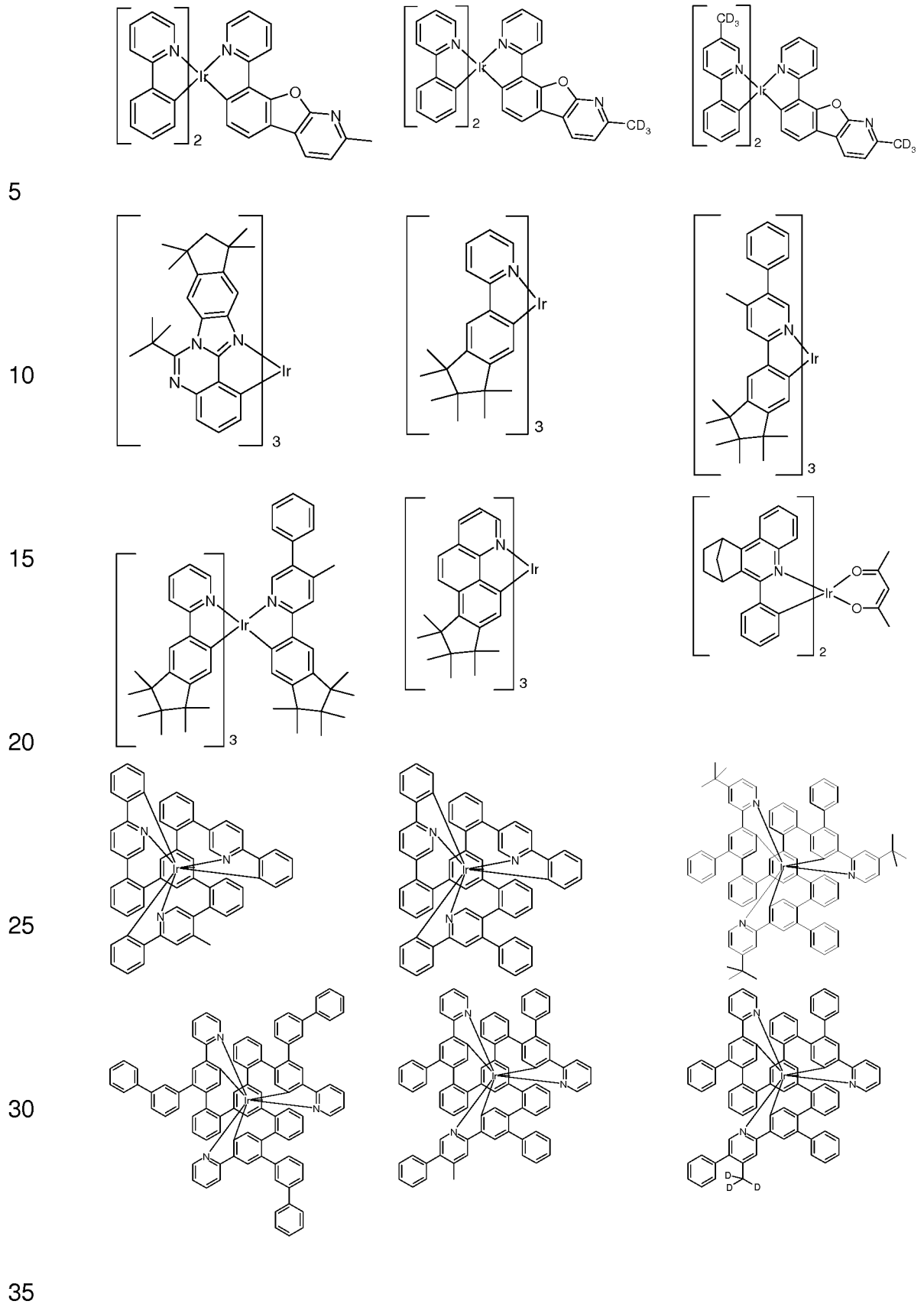












- 47 -

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind insbesondere auch geeignet als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, wie sie z. B. in WO 98/24271, US 2011/0248247 und US 2012/0223633 beschrieben sind. In diesen mehrfarbigen Display-Bauteilen wird eine zusätzliche blaue Emissionsschicht vollflächig auf alle Pixel, auch diejenigen mit einer von Blau verschiedenen Farbe, aufgedampft. Dabei wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen, wenn sie als Matrixmaterialien für das rote und/oder grüne Pixel eingesetzt werden, zusammen mit der aufgedampften blauen Emissionsschicht zu weiterhin sehr guter Emission führen.

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

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Lochblockierschicht bzw. einer Elektronentransportschicht eingesetzt. Hierfür eignen sich insbesondere Verbindungen, in denen  $Y = O$  ist und/oder in welchen mindestens ein Symbol X für N steht und/oder welche mindestens einen Substituenten R oder R' aufweisen, der für eine elektronenarme Heteroarylgruppe steht bzw. eine elektronenarme Heteroarylgruppe enthält, beispielsweise Triazin oder Pyrimidin.

In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie

- 48 -

sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfindarisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. den oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen einsetzen.

5

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

10

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

15

20

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, Offsetdruck, LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck) oder Nozzle Printing, hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden.

25

30

Weiterhin sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere weitere Schichten aufgedampft werden.

35

- 49 -

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

5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch einen oder mehrere der folgenden überraschenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

10 1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter, führen zu langen Lebensdauern.

15 2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen führen zu hohen Effizienzen. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.

20 3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen führen zu geringen Betriebsspannungen. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.

25 4. Die erfindungsgemäße Verbindungen, insbesondere Verbindungen, in denen  $Y = O$  ist und/oder in welchen mindestens ein Symbol X für N steht und/oder welche mindestens einen elektronenarmen heteroaromatischen Substituenten aufweisen, führen bei Einsatz in einer Lochblockierschicht bzw. einer Elektronentransportschicht zu sehr guten Ergebnissen.

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

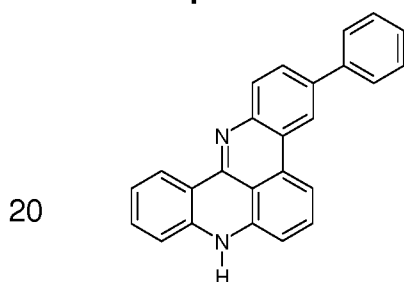
35 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen die Erfindung im gesamten offenbarten Bereich ausführen und ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen

- 50 -

herstellen und diese in elektronischen Vorrichtungen verwenden bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

**Beispiele:**

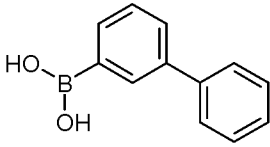
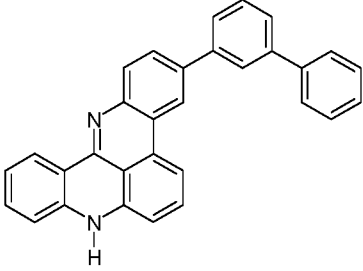
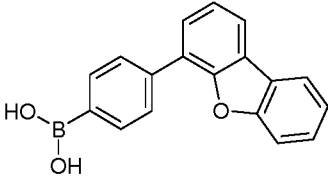
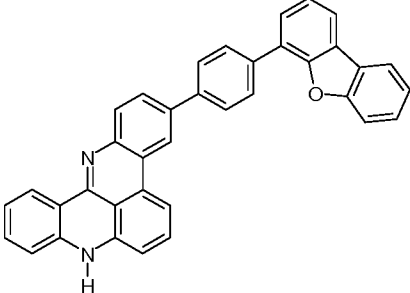
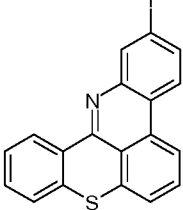
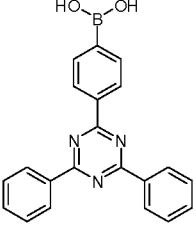
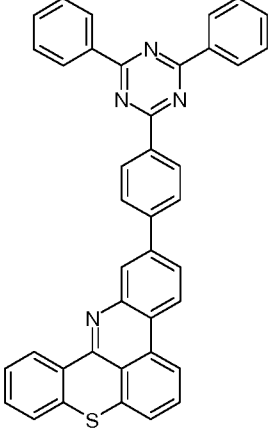
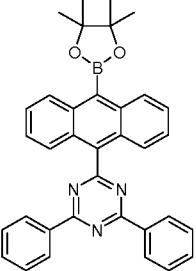
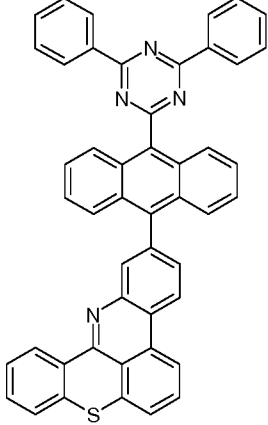
5 Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Metallkomplexe werden zusätzlich unter Ausschluss von Licht bzw. unter Gelblicht gehandhabt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die  
10 jeweiligen Angaben in eckigen Klammern bzw. die zu einzelnen Verbindungen angegebenen Nummern beziehen sich auf die CAS-Nummern der literaturbekannten Verbindungen.

**Synthone und erfindungsgemäße Beispiele S:****Beispiel S1**

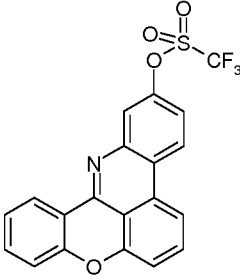
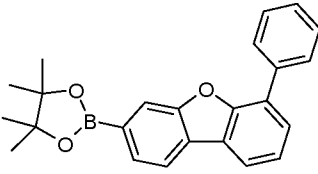
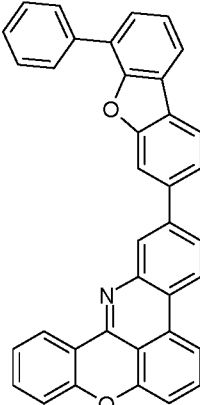
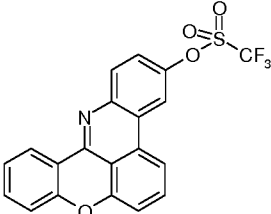
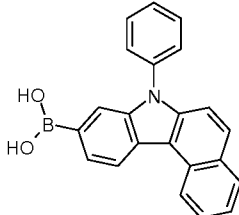
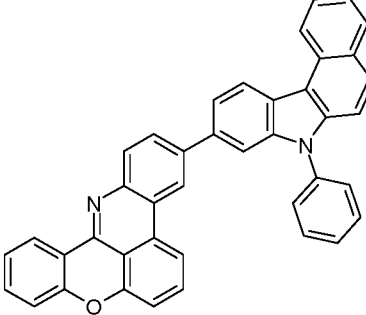
20 Ein Gemisch aus 30.3 g (100 mmol) 3-Chlor-8H-quino[4,3,2-kl]acridin [198025-90-0], 13.4 g (110 mmol) Phenylboronsäure [98-80-6], 69.1 g (300 mmol) Trikaliumphosphat Monohydrat, 821 mg (2 mmol) SPhos [657408-07-6], 225 (1 mmol) Palladiumacetat, 50 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 300 ml DMSO wird 24 h auf 120 °C erhitzt. Nach  
25 Erkalten entfernt man das DMSO weitgehend im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml Dichlormethan (DCM) auf, wäscht die organische Phase dreimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel über ein Celite-Bett ab und engt das Filtrat zur Trockene ein. Das  
30 Rohprodukt wird aus Dimethylacetamid umkristallisiert. Ausbeute: 24.8 g, (72 mmol), 72%; Reinheit: > 98%ig nach HPLC.

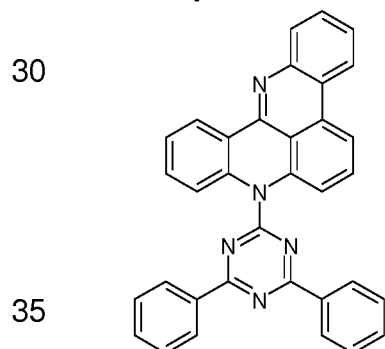
35 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

- 51 -

| Bsp. | Edukte   | Produkt   | Aus-<br>beute |
|------|--|---|---------------|
| 5    | S2<br>198025-90-0<br><br>5122-95-2  |   | 68 %          |
| 10   | S3<br>198025-90-0<br><br>796071-96-0  |   | 70 %          |
| 15   | S4<br><br>1416857-89-0<br><br>1313018-07-3 | <br>Umkristallisation aus DMAC<br>Fraktionierte Sublimation<br>p ca. 10 <sup>-5</sup> mbar / T ca. 320 °C | 49 %          |
| 20   | S5<br>1416857-89-0<br><br>1510788-86-9  |   | 52 %          |
| 25   |  |   |               |
| 30   |  |   |               |
| 35   |  |   |               |

- 52 -

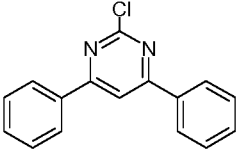
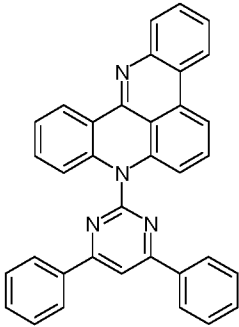
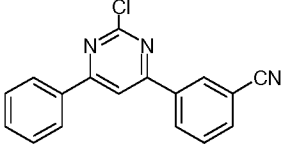
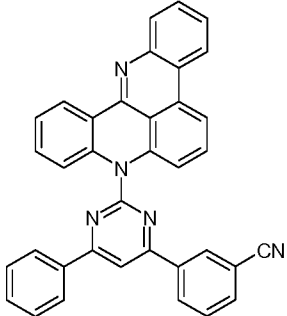
|    |  |   |      |
|----|--|---|------|
|    |  | Umkristallisation aus DMAC<br>Fraktionierte Sublimation<br>p ca. $10^{-5}$ mbar / T ca. 330 °C  |      |
| 5  | <p>S6</p>  <p>1416857-62-9</p>  <p>1899872-63-9</p>    |  <p>Umkristallisation aus DMF<br/>Fraktionierte Sublimation<br/>p ca. <math>10^{-5}</math> mbar / T ca. 330 °C</p>  | 55 % |
| 15 | <p>S7</p>  <p>1416942-12-5</p>  <p>1357572-68-9</p> |  <p>Umkristallisation aus DMF<br/>Fraktionierte Sublimation<br/>p ca. <math>10^{-5}</math> mbar / T ca. 330 °C</p> | 47 % |

**Beispiel 1:**

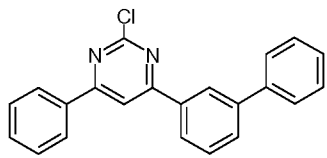
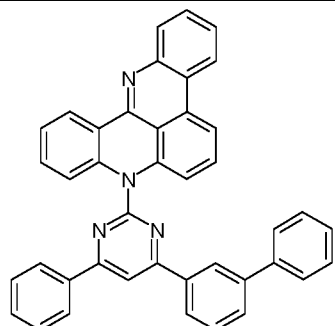
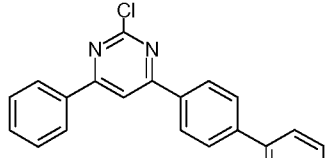
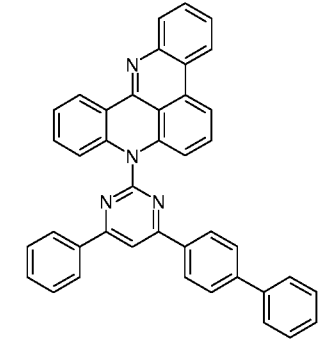
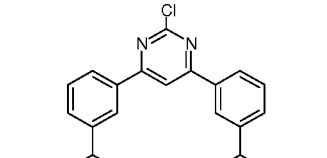
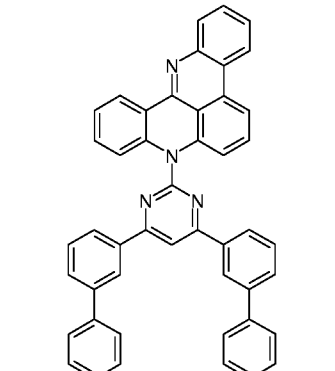
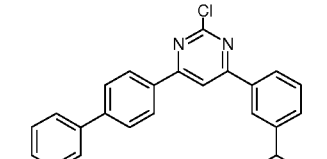
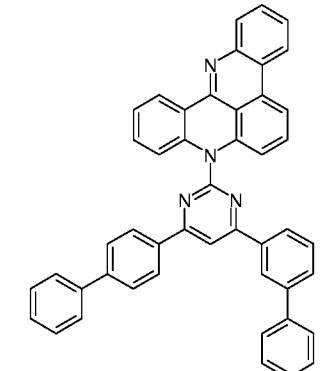
- 53 -

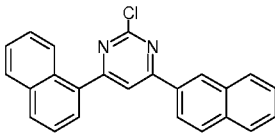
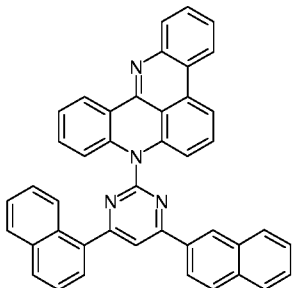
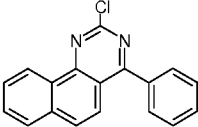
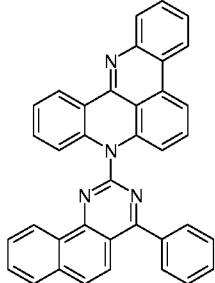
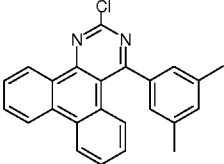
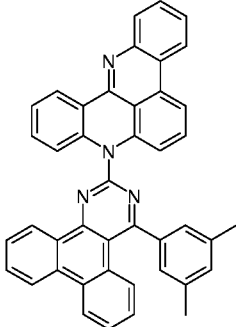
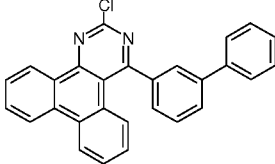
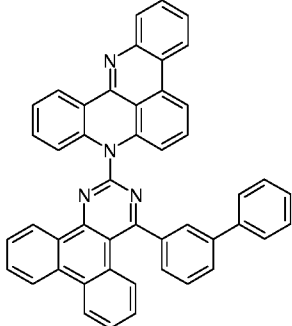
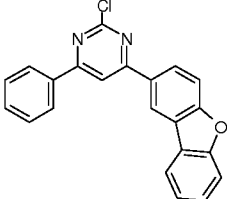
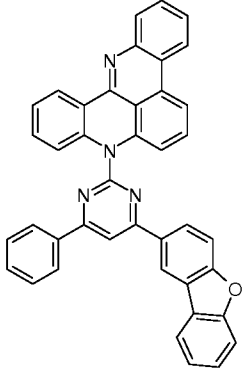
5 Eine Lösung von 26.8 g (100 mmol) 8H-Chino[4,3,2-kl]acridin [111180-95-5] und 26.8 g (100 mmol) Chlordiphenyltriazin [3842-55-5] in 300 ml Dimethylacetamid (DMAC) wird bei Raumtemperatur portionsweise mit 2.4 g (100 mmol) Natriumhydrid versetzt (Vorsicht: Wasserstoffentwicklung!). Nach beendeter Zugabe erwärmt man langsam auf 140 °C und rührt nach, bis die Edukte verbraucht sind (ca. 2 h). Nach Erkalten saugt man vom gelben nadligen Feststoff ab, wäscht diesen einmal mit 100 ml DMAC und dreimal mit je 100 ml Methanol und trocknet dann im Vakuum. Das so erhaltene Rohprodukt wird fünfmal aus DMAC umkristallisiert und anschließend zweimal fraktioniert sublimiert (p ca. 10<sup>-5</sup> mbar, T ca. 320 °C). Ausbeute: 26.0 g, (52 mmol), 52%; Reinheit : > 99.99 %ig nach HPLC.

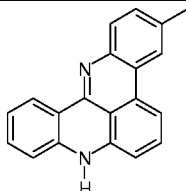
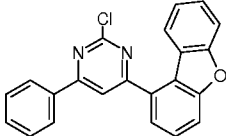
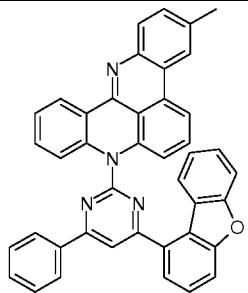
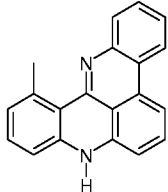
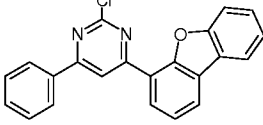
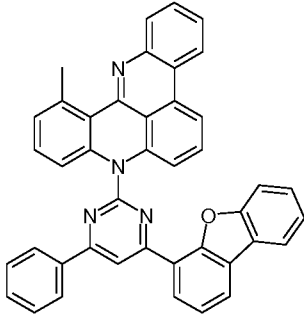
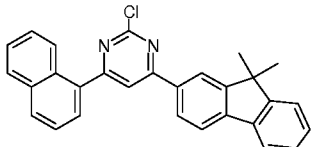
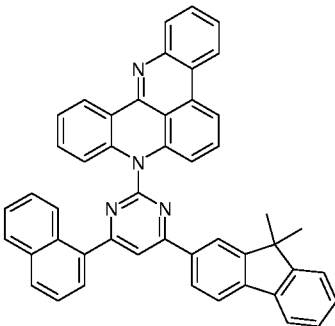
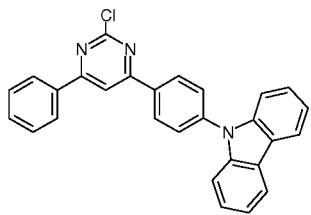
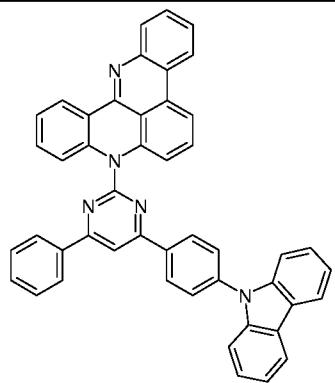
10 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

| Bsp. | Edukte   | Produkt  | Ausbeute |
|------|--|--|----------|
| 2    | 111180-95-5<br><br>2915-16-4    |  | 56 %     |
| 3    | 111180-95-5<br><br>1453806-51-3 |  | 49 %     |

35

|                     |  |  |             |
|---------------------|--|--|-------------|
| <p>4</p> <p>5</p>   | <p>111180-95-5</p>  <p>1624289-88-8</p>   |    | <p>55 %</p> |
| <p>5</p> <p>10</p>  | <p>111180-95-5</p>  <p>1624293-49-7</p>   |    | <p>61 %</p> |
| <p>15</p> <p>20</p> | <p>111180-95-5</p>  <p>1384480-16-3</p> |  | <p>57 %</p> |
| <p>25</p> <p>30</p> | <p>111180-95-5</p>  <p>1621467-31-9</p> |  | <p>53 %</p> |

|    |  |  |             |
|----|--|--|-------------|
| 5  | <p>8</p> <p>111180-95-5</p>  <p>1621467-62-2</p>    |    | <p>60 %</p> |
| 10 | <p>9</p> <p>111180-95-5</p>  <p>4786-80-5</p>       |    | <p>64 %</p> |
| 15 | <p>10</p> <p>111180-95-5</p>  <p>1821393-98-9</p>  |   | <p>58 %</p> |
| 20 | <p>11</p> <p>111180-95-5</p>  <p>1821394-04-0</p> |  | <p>55 %</p> |
| 30 | <p>12</p> <p>111180-95-5</p>  <p>1421599-32-7</p> |  | <p>61 %</p> |

|           |   |  |             |
|-----------|---|--|-------------|
| <p>5</p>  | <p>13</p>  <p>198025-92-2</p>  <p>1421599-32-7</p>  |    | <p>52 %</p> |
| <p>10</p> | <p>14</p>  <p>198025-93-3</p>  <p>1421599-30-5</p> |   | <p>56 %</p> |
| <p>20</p> | <p>15</p> <p>111180-95-5</p>  <p>1417522-89-4</p>  |  | <p>56 %</p> |
| <p>30</p> | <p>16</p> <p>111180-95-5</p>  <p>1333505-17-1</p>  |  | <p>59 %</p> |

5

10

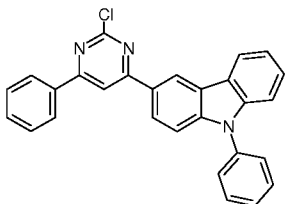
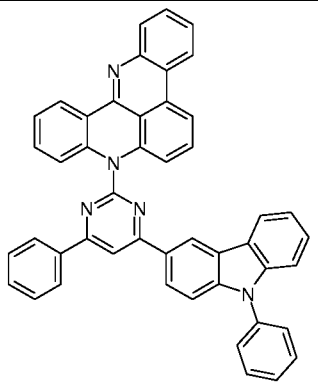
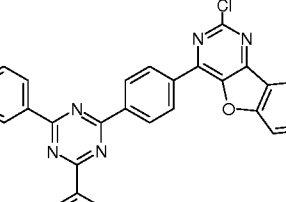
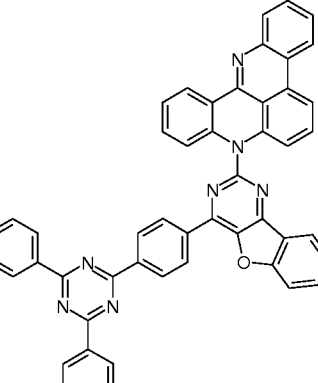
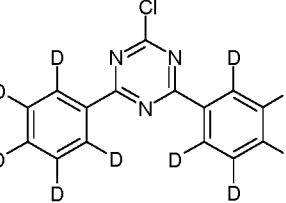
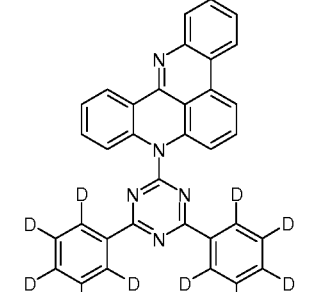
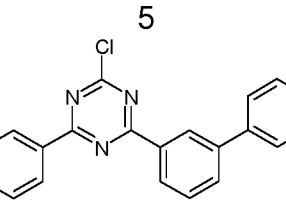
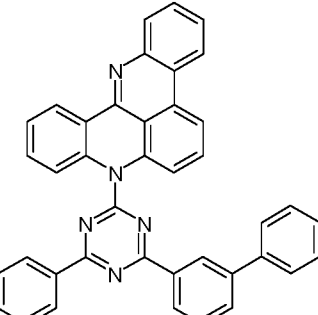
15

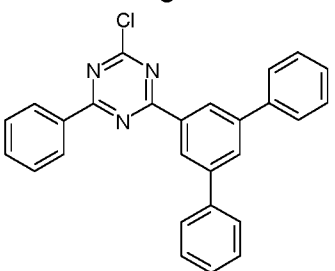
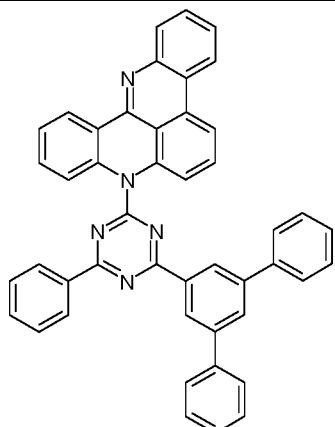
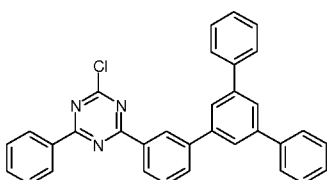
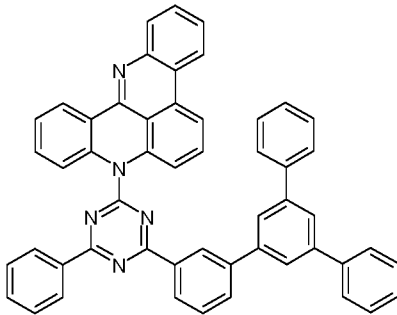
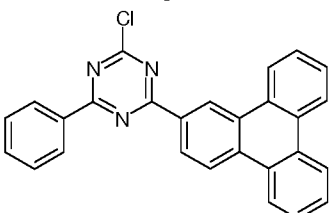
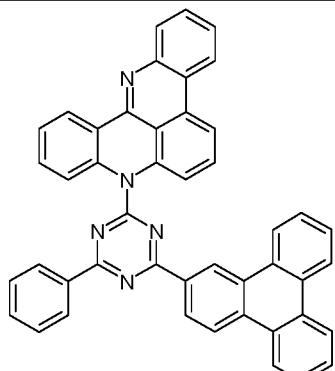
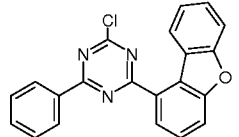
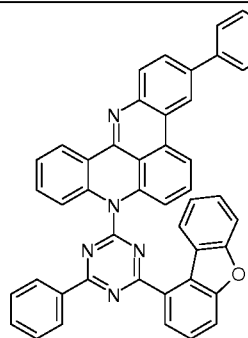
20

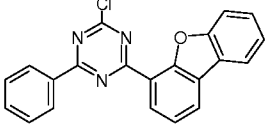
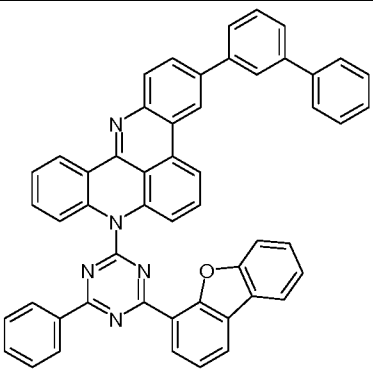
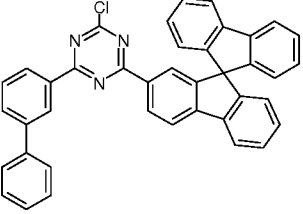
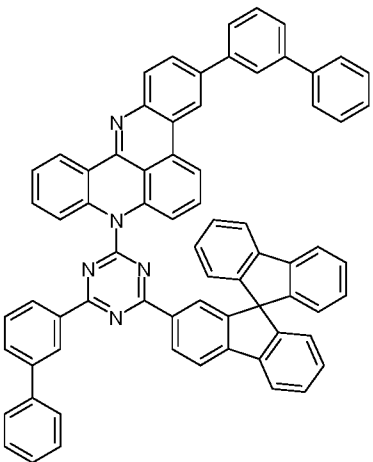
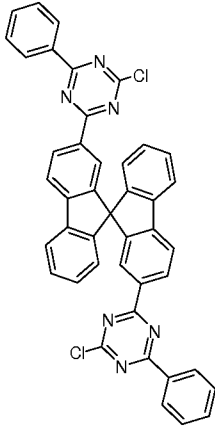
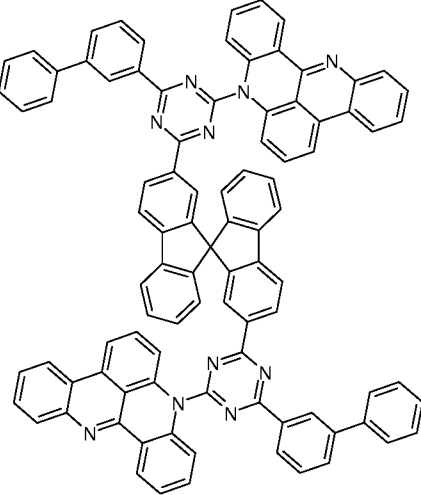
25

30

35

|    |   |  |      |
|----|---|--|------|
| 17 | <p>111180-95-5</p>  <p>1592541-57-5</p>            |    | 60 % |
| 18 | <p>111180-95-5</p>  <p>1835205-67-8</p>            |   | 54 % |
| 19 | <p>111180-95-5</p>  <p>1300115-09-6</p>          |  | 62 % |
| 20 | <p>111180-95-5</p> <p>5</p>  <p>1689476-03-1</p> |  | 59 % |

|                     |  |  |             |
|---------------------|--|--|-------------|
| <p>5</p>            | <p>21</p> <p>111180-95-5</p>  <p>1616231-57-2</p>   |    | <p>55 %</p> |
| <p>10</p> <p>15</p> | <p>22</p> <p>111180-95-5</p>  <p>1616231-59-4</p>   |   | <p>49 %</p> |
| <p>20</p>           | <p>23</p> <p>111180-95-5</p>  <p>1836145-06-2</p> |  | <p>60 %</p> |
| <p>25</p> <p>30</p> | <p>24</p> <p>S1</p>  <p>1883265-32-4</p>          |  | <p>57 %</p> |

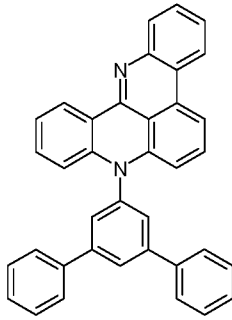
|                     |  |  |             |
|---------------------|--|--|-------------|
| <p>5</p>            | <p>25</p> <p>S2</p>  <p>1472729-25-1</p>            |    | <p>56 %</p> |
| <p>10</p> <p>15</p> | <p>26</p> <p>S2</p>  <p>1616231-53-8</p>            |   | <p>47 %</p> |
| <p>20</p> <p>25</p> | <p>27</p> <p>111180-95-5</p>  <p>1616231-53-8</p> |  | <p>51 %</p> |

30 **Beispiel 100:**

35

- 60 -

5



10

Ein Gemisch aus 26.8 g (100 mmol) 8H-Chino[4,3,2-kl]acridin [111180-95-5], 35.6 g (100 mmol) 5'-Iod-1,1':3,1''-terphenyl [87666-86-2], 27.6 g (200 mmol) Kaliumcarbonat, 28.4 g (200 mmol) Natriumsulfat, 1.3 g (20 mmol) Kupferpulver, 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 300 ml Nitrobenzol wird unter gutem Rühren 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten versetzt man mit 1000 ml Methanol, saugt von den Feststoffen ab und wäscht diese dreimal mit je 300 ml Methanol. Die Feststoffe werden in 1000 ml Wasser heiß ausgerührt, nach Absaugen wäscht man zweimal mit je 200 ml heißem Wasser und dreimal mit je 200 ml Methanol nach und trocknet dann im Vakuum. Das so erhaltene Rohprodukt wird fünfmal mit o-Xylol (Vorlagemenge 250 ml) heißextrahiert und anschließend zweimal fraktioniert sublimiert (p ca.  $10^{-5}$  mbar, T ca. 310 °C). Ausbeute: 28.3 g, (57 mmol), 57 %; Reinheit: > 99.99 %ig nach HPLC.

15

20

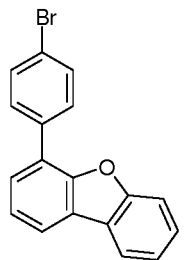
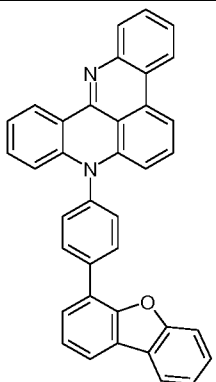
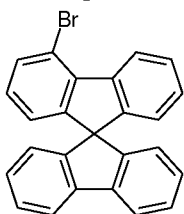
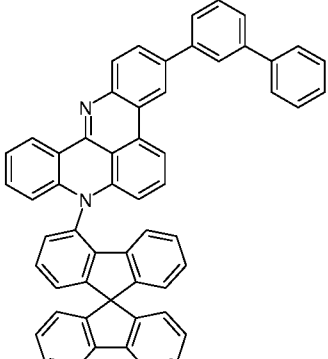
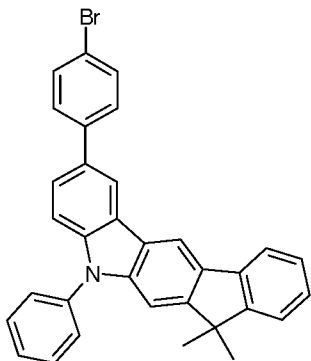
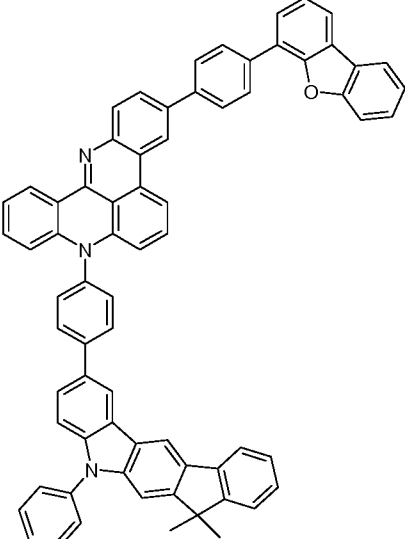
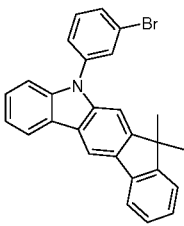
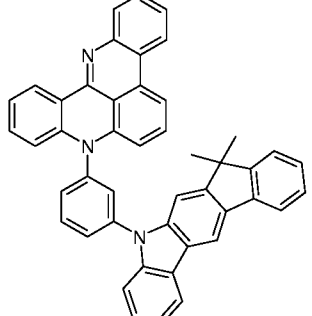
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

25

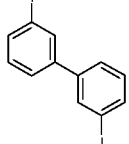
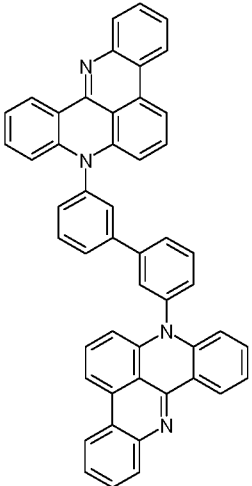
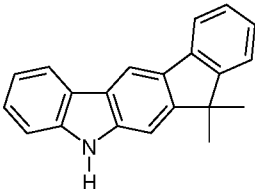
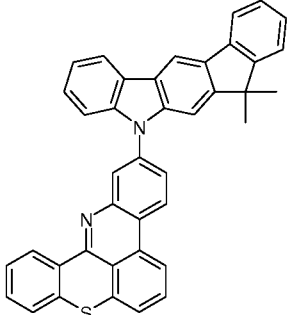
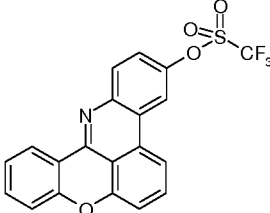
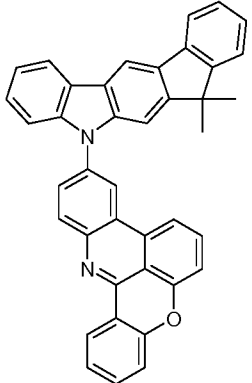
30

| Bsp. | Edukte                             | Produkt | Ausbeute |
|------|------------------------------------|---------|----------|
| 101  | 87666-86-2<br><br>1777801-89-4<br> |         | 46 %     |

35

|    |  |  |      |
|----|--|--|------|
| 5  | <p>102</p> <p>87666-86-2</p>  <p>955959-84-9</p>    |    | 49 % |
| 10 | <p>103</p> <p>S2</p>  <p>1161009-88-6</p>           |   | 45 % |
| 20 | <p>104</p> <p>S3</p>  <p>502161-03-7</p>          |  | 56 % |
| 35 | <p>105</p> <p>87666-86-2</p>  <p>1369587-63-2</p> |  | 50 % |

- 62 -

|    |     |   |  |      |
|----|-----|---|--|------|
| 5  | 106 | <p>87666-86-2</p>  <p>31037-00-0</p>       |    | 39 % |
| 10 | 107 | <p>1416857-89-0</p>  <p>1257220-47-5</p>  |   | 52 % |
| 25 | 108 | <p>1416857-89-0</p>  <p>1416942-12-5</p> |  | 48 % |

### Herstellung der OLEDs

In den folgenden Beispielen E1 bis E22 wird die Verwendung verschiedener erfindungsgemäßer Materialien in OLEDs vorgestellt.

30

**Vorbereitung für die Beispiele E1-E22:** Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden vor der Beschichtung mit einem Sauerstoffplasma, gefolgt von einem Argonplasma, behandelt. Diese mit Plasma behandelten Glas-

35

plättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

5 Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) / Elektronenblockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der  
10 OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 2 gezeigt.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff  
15 (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie IC5:IC3:TEG2 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material IC5 in einem Volumenanteil von 55%, IC3 in einem Anteil von 35% und TEG2 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt.  
20 Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet  
25 aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer  
30 Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet.

**Verwendung von erfindungsgemäßen Mischungen in der Emissionsschicht phosphoreszenter OLEDs**

35

Die erfindungsgemäßen Materialien können in der Emissionsschicht in phosphoreszierenden roten OLEDs eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Material EG1 ist in Beispiel E1 als Matrixmaterial in Kombination mit dem phosphoreszenten Emitter TEG5 eingesetzt. Bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> hat die OLED aus E1 eine Spannung von 3.8 V, eine EQE von 21% und Farbkoordinaten von CIE<sub>x</sub>=0.67 und CIE<sub>y</sub>=0.33.

Auch in den Beispielen E2 bis E16 emittiert die OLED Licht mit den Farbkoordinaten CIE<sub>x</sub> = 0.67 und CIE<sub>y</sub> = 0.33. Dies zeigt, dass sich die erfindungsgemäßen Verbindungen EG1-EG16 zum Einsatz als Matrixmaterial in OLEDs eignen.

**Verwendung von erfindungsgemäßen Mischungen in der Elektronentransportschicht phosphoreszenter OLEDs**

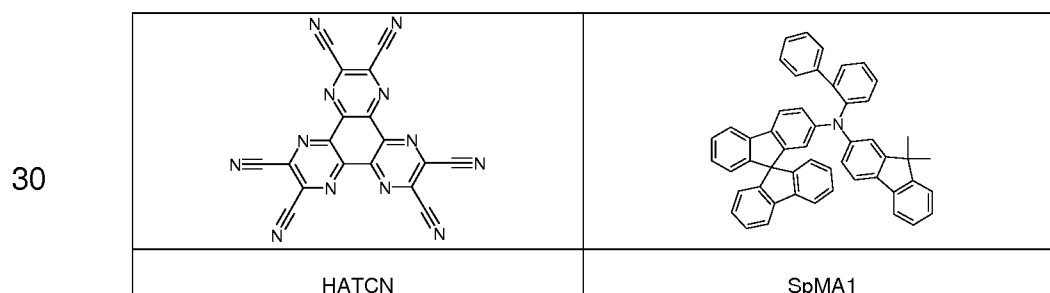
Die erfindungsgemäßen Materialien können auch in der Elektronentransportschicht in OLEDs eingesetzt werden. In den Beispielen E17 bis E22 werden die erfindungsgemäßen Materialien EG17 bis EG22 in der Elektronentransportschicht eingesetzt. In den Beispielen E17 bis E22 emittiert die OLED Licht mit den Farbkoordinaten CIE<sub>x</sub> = 0.67 und CIE<sub>y</sub> = 0.33. Dies zeigt, dass sich die erfindungsgemäßen Verbindungen EG17 bis EG22 zum Einsatz als Elektronentransportmaterial in OLEDs eignen.

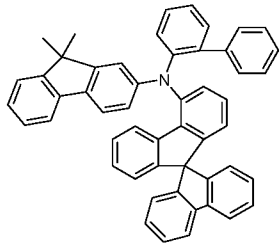
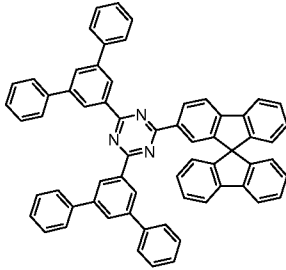
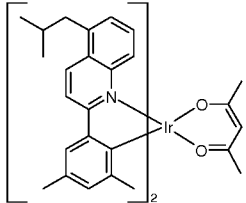
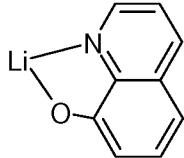
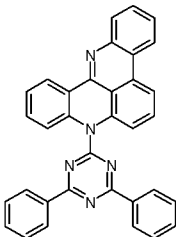
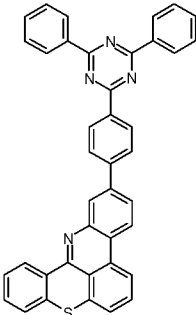
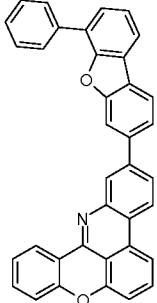
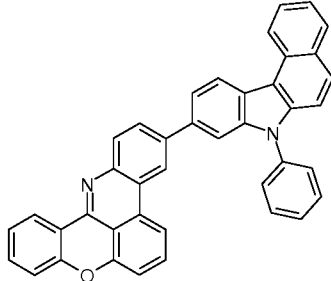
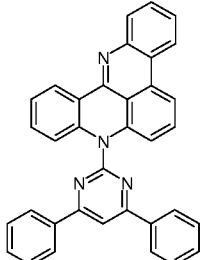
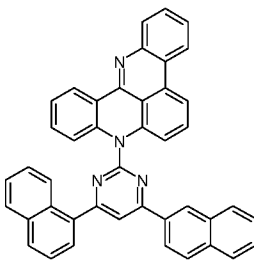
Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

| Bsp | HIL Dicke    | HTL Dicke      | EBL Dicke     | EML Dicke                        | HBL Dicke | ETL Dicke                 | EIL Dicke |
|-----|--------------|----------------|---------------|----------------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| E1  | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG1:TER5<br>(95%:5%) 40nm        |           | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm |           |
| E2  | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG2:TER5<br>(95%:5%) 40nm        |           | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm |           |
| E3  | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG1:EG3:TER5<br>(85%10%:5%) 40nm |           | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm |           |
| E4  | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG1:EG4:TER5<br>(85%10%:5%) 40nm |           | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm |           |
| E5  | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG5:TER5<br>(95%:5%) 40nm        |           | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm |           |
| E6  | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG6:TER5<br>(95%:5%) 40nm        |           | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm |           |
| E7  | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG7:TER5<br>(95%:5%) 40nm        |           | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm |           |

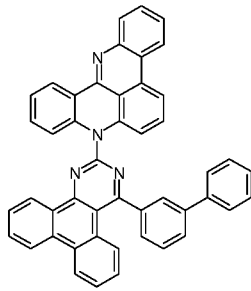
|    |     |              |                |               |                                    |            |                            |            |
|----|-----|--------------|----------------|---------------|------------------------------------|------------|----------------------------|------------|
| 5  | E8  | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG8:TER5<br>(95%:5%) 40nm          |            | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm  |            |
|    | E9  | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG9:TER5<br>(95%:5%) 40nm          |            | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm  |            |
|    | E10 | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG10:TER5<br>(95%:5%) 40nm         |            | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm  |            |
| 10 | E11 | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG11:TER5<br>(95%:5%) 40nm         |            | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm  |            |
|    | E12 | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG12:TER5<br>(95%:5%) 40nm         |            | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm  |            |
|    | E13 | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG1:EG13:TER5<br>(85%:10%:5%) 40nm |            | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm  |            |
| 15 | E14 | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG1:EG14:TER5<br>(85%:10%:5%) 40nm |            | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm  |            |
|    | E15 | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG1:EG15:TER5<br>(85%:10%:5%) 40nm |            | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm  |            |
|    | E16 | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG1:EG16:TER5<br>(85%:10%:5%) 40nm |            | ST2:LiQ (50%:50%)<br>35nm  |            |
| 20 | E17 | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG1:TER5<br>(95%:5%) 40nm          | ST2<br>5nm | ST2:EG17 (50%:50%)<br>30nm | LiQ<br>3nm |
|    | E18 | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG1:TER5<br>(95%:5%) 40nm          | ST2<br>5nm | ST2:EG18 (50%:50%)<br>30nm | LiQ<br>3nm |
|    | E19 | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG1:TER5<br>(95%:5%) 40nm          | ST2<br>5nm | ST2:EG19 (50%:50%)<br>30nm | LiQ<br>3nm |
| 25 | E20 | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG1:TER5<br>(95%:5%) 40nm          | ST2<br>5nm | ST2:EG20 (50%:50%)<br>30nm | LiQ<br>3nm |
|    | E21 | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG1:TER5<br>(95%:5%) 40nm          | ST2<br>5nm | ST2:EG21 (50%:50%)<br>30nm | LiQ<br>3nm |
|    | E22 | HATCN<br>5nm | SpMA1<br>125nm | SpMA3<br>10nm | EG1:TER5<br>(95%:5%) 40nm          | ST2<br>5nm | ST2:EG22 (50%:50%)<br>30nm | LiQ<br>3nm |

Tabelle 2: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

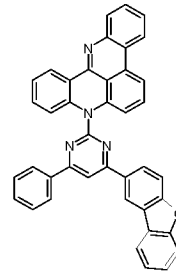


|    |   |  |
|----|---|--|
| 5  |    |    |
|    | SpMA3   | ST2  |
| 10 |    |    |
|    | TER5  | LiQ  |
| 15 |   |   |
|    | EG1   | EG2  |
| 25 |  |  |
|    | EG3   | EG4  |
| 30 |  |  |
| 35 | EG5   | EG6  |

5

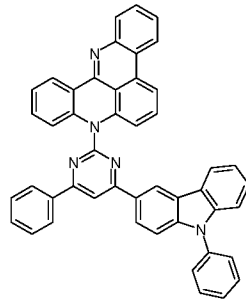


EG7

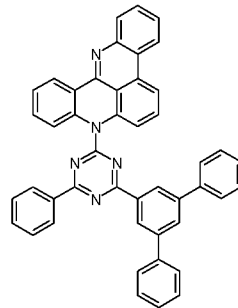


EG8

10

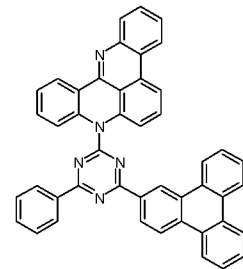


EG9

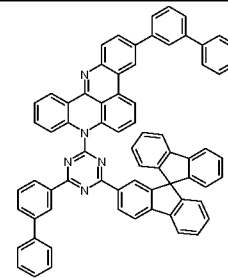


EG10

15



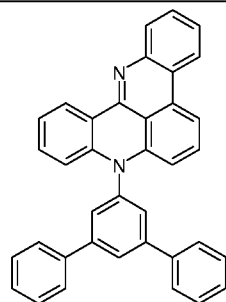
EG11



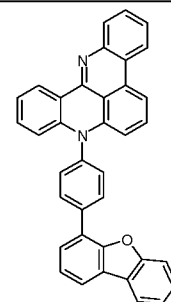
EG12

20

25



EG13

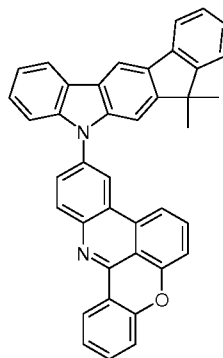
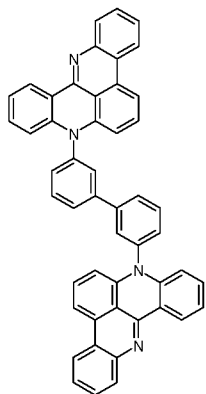


EG14

30

35

5

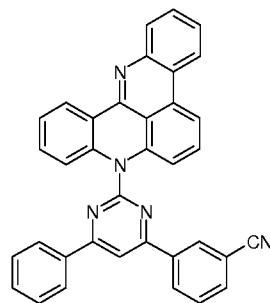
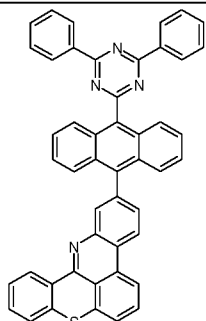


10

EG15

EG16

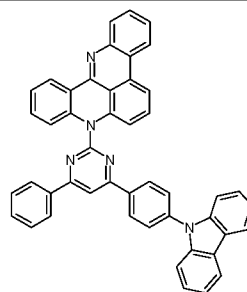
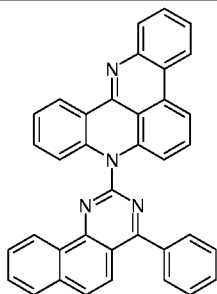
15



20

EG17

EG18

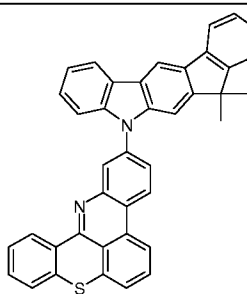
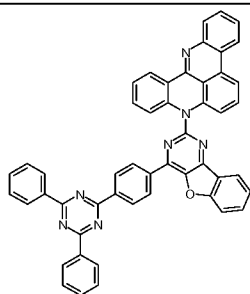


25

EG19

EG20

30



EG21

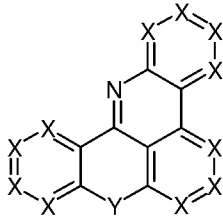
EG22

35

## Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1),

5



Formel (1)

10

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

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

15

Y ist NR', BR', O oder S;

20

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, NAr<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, OR<sup>1</sup>, SR<sup>1</sup>, COOR<sup>1</sup>, C(=O)N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>1</sup>, P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>1</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>1</sup>, O, S oder CONR<sup>1</sup> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden;

30

35

R' ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

- 70 -

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann;

5

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $N(R^2)_2$ , CN,  $NO_2$ ,  $OR^2$ ,  $SR^2$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(OR^2)_2$ ,  $C(=O)R^2$ ,  $P(=O)(R^2)_2$ ,  $S(=O)R^2$ ,  $S(=O)_2R^2$ ,  $OSO_2R^2$ , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $NR^2$ , O, S oder  $CONR^2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste  $R^1$  miteinander ein Ringsystem bilden;

10

15

20

$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

25

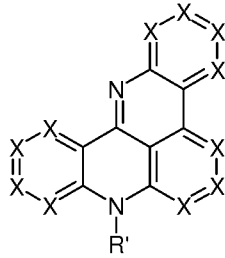
mit der Maßgabe, dass die Verbindung der Formel (1) mindestens einen Substituenten  $R^1$  enthält und/oder dass die Verbindung der Formel (1) mindestens einen Substituenten R enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $NAr_2$  oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann.

30

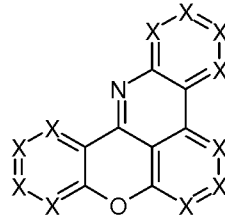
2. Verbindung nach Anspruch 1 gemäß Formel (1') oder (1''),

35

5



Formel (1')



Formel (1'')

10

wobei die Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und die Verbindung der Formel (1'') mindestens einen Rest R aufweist, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $\text{NAr}_2$  und einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann.

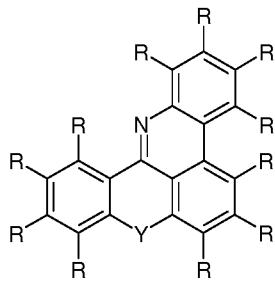
15

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass maximal ein Symbol X pro Ring für N steht und die verbleibenden Symbole X für CR stehen.

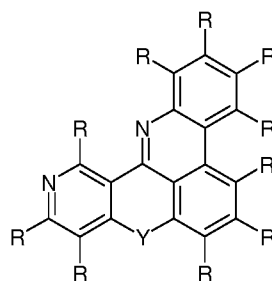
20

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 gemäß einer der Formeln (2a) bis (2h),

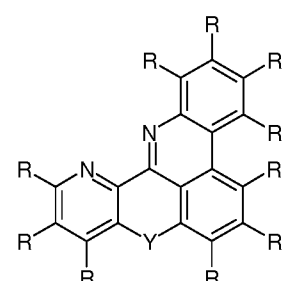
25



Formel (2a)

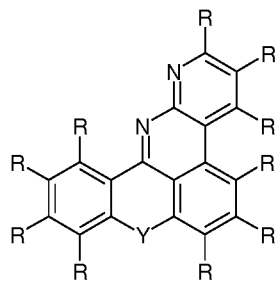


Formel (2b)

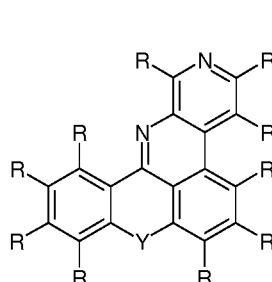


Formel (2c)

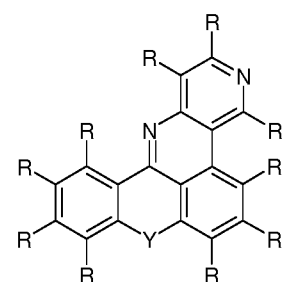
30



Formel (2d)



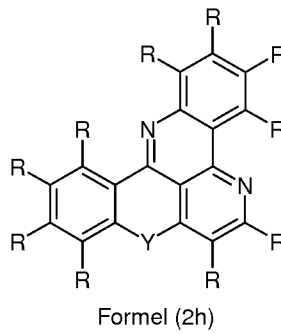
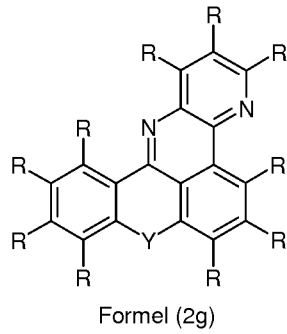
Formel (2e)



Formel (2f)

35

5

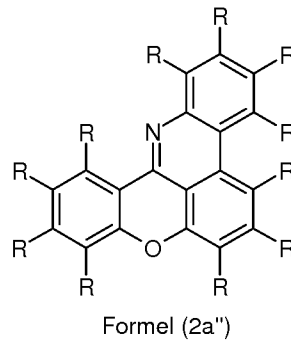
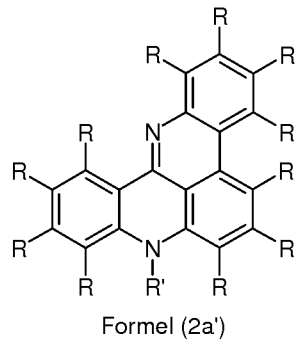


wobei die Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

10

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 gemäß einer der Formeln (2a') oder (2a''),

15



20

wobei die Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und mindestens eine Gruppe R in Formel (2a'') ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $\text{NAr}_2$  und einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann.

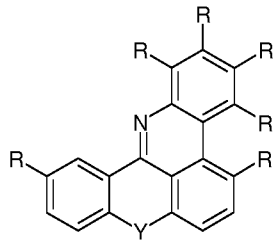
25

30

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 gemäß Formel (3),

35

- 73 -



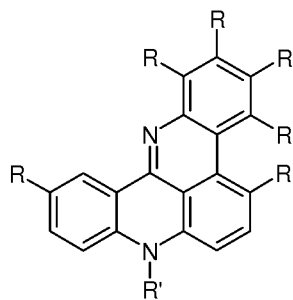
Formel (3)

5

wobei die Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

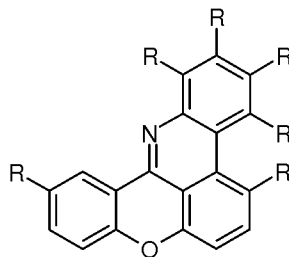
10

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 gemäß einer der Formeln (3') oder (3''),



Formel (3')

15



Formel (3'')

20

wobei die Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und mindestens eine Gruppe R in Formel (3'') ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $\text{NAr}_2$  und einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann.

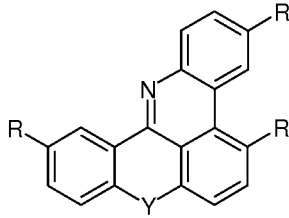
25

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 gemäß Formel (4),

30

35

- 74 -



5

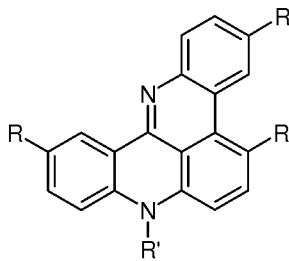
Formel (4)

wobei die Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

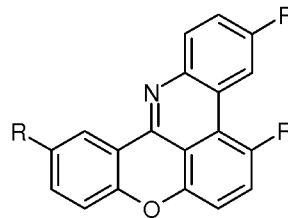
10

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 gemäß einer der Formeln (4') oder (4''),

15



Formel (4')



Formel (4'')

20

wobei die Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und mindestens eine Gruppe R in Formel (4'') ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $\text{NAr}_2$  und einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann.

25

30

35

10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass R, wenn dieses für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem steht,  $\text{R}'$  und/oder Ar ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Naphthalin, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Phenanthren, Triphenylen oder einer Kombination

- 75 -

aus zwei oder drei dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein können.

- 5
11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, umfassend die Reaktionsschritte:
- a) Bereitstellung des Grundgerüsts mit einer reaktiven Abgangsgruppe; und
  - b) Kupplung eines aromatischen bzw. heteroaromatischen Ring-systems bzw. einer Verbindung  $H-NAr_2$  mit dem Grundgerüst unter Abspaltung der Abgangsgruppe.
- 10
12. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und mindestens ein Lösemittel und/oder mindestens eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein.
- 15
13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.
- 20
14. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.
- 25
15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Matrixmaterial und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht eingesetzt wird.
- 30
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/081288

| <p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br/>                 INV. C07D471/04 C07D471/14 C07D471/22 C07D491/04 C07D495/04<br/>                 C07F5/02<br/>                 ADD.<br/>                 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>  |   |  |   |   |                       |   |  |               |
|---|---|--|---|---|-----------------------|---|--|---------------|
| <p>B. FIELDS SEARCHED<br/>                 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br/>                 C07D C07F<br/>                 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br/>                 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br/>                 EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data</p>   |   |  |   |   |                       |   |  |               |
| <p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>                     DATABASE CA [Online]<br/>                     CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>                     OHIO, US;<br/>                     MOSZEW, JAN ET AL: "Heterocyclic analogues<br/>                     of carcinogenic hydrocarbons. Polymethyl<br/>                     derivatives of diazabenzanthracene.<br/>                     Triazaphenalene and quinoline. II",<br/>                     XP002777268,<br/>                     retrieved from STN<br/>                     Database accession no. 1971:53592<br/>                     compounds of structural formulae<br/>                     -----<br/>                     -/--                 </td> <td>1-4,10,<br/>11</td> </tr> </tbody> </table>  |   |  | Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. | X | DATABASE CA [Online]<br>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br>OHIO, US;<br>MOSZEW, JAN ET AL: "Heterocyclic analogues<br>of carcinogenic hydrocarbons. Polymethyl<br>derivatives of diazabenzanthracene.<br>Triazaphenalene and quinoline. II",<br>XP002777268,<br>retrieved from STN<br>Database accession no. 1971:53592<br>compounds of structural formulae<br>-----<br>-/-- | 1-4,10,<br>11 |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |   |   |                       |   |  |               |
| X   | DATABASE CA [Online]<br>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br>OHIO, US;<br>MOSZEW, JAN ET AL: "Heterocyclic analogues<br>of carcinogenic hydrocarbons. Polymethyl<br>derivatives of diazabenzanthracene.<br>Triazaphenalene and quinoline. II",<br>XP002777268,<br>retrieved from STN<br>Database accession no. 1971:53592<br>compounds of structural formulae<br>-----<br>-/--  | 1-4,10,<br>11  |   |   |                       |   |  |               |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>   |   |  |   |   |                       |   |  |               |
| <p>* Special categories of cited documents :</p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br/>                     "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br/>                     "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br/>                     "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br/>                     "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br/>                     "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br/>                     "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br/>                     "&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table> |   |  | <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br/>                     "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br/>                     "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br/>                     "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br/>                     "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br/>                     "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br/>                     "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br/>                     "&amp;" document member of the same patent family</p> |                       |   |  |               |
| <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br/>                     "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br/>                     "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br/>                     "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br/>                     "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>   | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br/>                     "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br/>                     "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br/>                     "&amp;" document member of the same patent family</p> |  |   |   |                       |   |  |               |
| <p>Date of the actual completion of the international search<br/>15 January 2018</p>  |   | <p>Date of mailing of the international search report<br/>31/01/2018</p> |   |   |                       |   |  |               |
| <p>Name and mailing address of the ISA/<br/>                 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br/>                 NL - 2280 HV Rijswijk<br/>                 Tel. (+31-70) 340-2040,<br/>                 Fax: (+31-70) 340-3016</p>   |   | <p>Authorized officer<br/>                 Wolf, Claudia</p>             |   |   |                       |   |  |               |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/081288

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| X  | <p>DATABASE CA [Online]<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US;<br/>MOSZEW, JAN ET AL: "Heterocyclic analogs<br/>of carcinogenic hydrocarbons. Polymethyl<br/>derivatives of diazabenzanthracene and of<br/>triazaphenalene. I",<br/>XP002777269,<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 1970:43519<br/>compounds of structural formulae<br/>-----</p>                    | 1-4,10,<br>11         |
| X  | <p>DATABASE CA [Online]<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US;<br/>MOSZEW, JAN ET AL: "Structure and<br/>properties of triazaphenalene, a<br/>heterocyclic system of condensed rings",<br/>XP002777270,<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 1968:486850<br/>compounds of structural formulae<br/>-----</p>  | 1-4,10,<br>11         |
| X  | <p>DATABASE CA [Online]<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US;<br/>MOSZEW, JAN ET AL: "Heterocyclic analogs<br/>of carcinogenic hydrocarbons. New<br/>derivatives of diazabenzanthracene and<br/>triazaphenalene",<br/>XP002777271,<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 1968:410388<br/>compounds of structural formulae<br/>-----</p>                                | 1-4,10,<br>11         |
| X  | <p>DATABASE CA [Online]<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US;<br/>MOSZEW, JAN ET AL: "Absorption of visible<br/>and ultraviolet light by some derivatives<br/>of diazabenzanthrone and triazaphenalene",<br/>XP002777272,<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 1968:410030<br/>compounds of structural formulae<br/>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p> | 1-4,10,<br>11         |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/081288

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| X  | <p>DATABASE CA [Online]<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US;<br/>MOSZEW, J. ET AL: "Heterocyclic analogs of<br/>carcinogenic hydrocarbons as potential<br/>anticarcinogens",<br/>XP002777273,<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 1965:502356<br/>compounds of structural formulae<br/>-----</p>   | 1-4,10,<br>11         |
| X  | <p>DATABASE CA [Online]<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US;<br/>MOSZEW, J. ET AL: "Absorption properties<br/>of some heterocyclic analogs of<br/>carcinogenic hydrocarbons in the visible<br/>and ultraviolet range",<br/>XP002777274,<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 1965:488232<br/>compounds of structural formulae<br/>-----</p> | 1-4,10,<br>11         |
| X  | <p>DATABASE CA [Online]<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US;<br/>MOSZEW, J. ET AL: "Characteristic<br/>isomerism and transformations of<br/>derivatives of<br/>1,2-benzo-3,9-diazaanthracene",<br/>XP002777275,<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 1965:43862<br/>compounds of structural formulae<br/>-----</p>                          | 1-4,10,<br>11         |
| Y  | <p>US 2016/190449 A1 (JUN MIEUN [KR] ET AL)<br/>30 June 2016 (2016-06-30)<br/>claim 1<br/>-----</p>   | 1-15                  |
| Y  | <p>US 2013/112946 A1 (PARK BUM-WOO [KR] ET<br/>AL) 9 May 2013 (2013-05-09)<br/>examples 60, 58, 61, 62, 63, 64, 66, 67;<br/>claim 1<br/>-----</p>   | 1-15                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/081288

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |            |
|--|------------------|-------------------------|------------------|------------|
| US 2016190449                          | A1               | 30-06-2016              | KR 20160081686 A | 08-07-2016 |
|  |                  |                         | US 2016190449 A1 | 30-06-2016 |
| -----                                  |                  |                         |                  |            |
| US 2013112946                          | A1               | 09-05-2013              | CN 103087065 A   | 08-05-2013 |
|  |                  |                         | JP 6101437 B2    | 22-03-2017 |
|  |                  |                         | JP 2013095751 A  | 20-05-2013 |
|  |                  |                         | KR 20130049075 A | 13-05-2013 |
|  |                  |                         | TW 201319066 A   | 16-05-2013 |
|  |                  |                         | US 2013112946 A1 | 09-05-2013 |
| -----                                  |                  |                         |                  |            |

|   |   |                    |
|---|---|--------------------|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES   |   |                    |
| INV.  | C07D471/04  | C07D471/14         |
|   | C07F5/02  |                    |
|   | C07D471/22  | C07D491/04         |
|   |   | C07D495/04         |
| ADD.  |   |                    |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC   |   |                    |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE  |   |                    |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  |   |                    |
| C07D C07F   |   |                    |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen   |   |                    |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)   |   |                    |
| EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data   |   |                    |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN   |   |                    |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| X   | DATABASE CA [Online]<br>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br>OHIO, US;<br>MOSZEW, JAN ET AL: "Heterocyclic analogues<br>of carcinogenic hydrocarbons. Polymethyl<br>derivatives of diazabenzanthracene.<br>Triazaphenalene and quinoline. II",<br>XP002777268,<br>gefunden im STN<br>Database accession no. 1971:53592<br>compounds of structural formulae<br>-----<br>-/-- | 1-4,10,<br>11      |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie  |   |                    |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |   |                    |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts   |                    |
| 15. Januar 2018   | 31/01/2018  |                    |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  | Bevollmächtigter Bediensteter   |                    |
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  | Wolf, Claudia   |                    |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|---|---|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| X   | <p>DATABASE CA [Online]<br/>           CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>           OHIO, US;<br/>           MOSZEW, JAN ET AL: "Heterocyclic analogs<br/>           of carcinogenic hydrocarbons. Polymethyl<br/>           derivatives of diazabenzanthracene and of<br/>           triazaphenalene. I",<br/>           XP002777269,<br/>           gefunden im STN<br/>           Database accession no. 1970:43519<br/>           compounds of structural formulae<br/>           -----</p>         | 1-4,10,<br>11      |
| X   | <p>DATABASE CA [Online]<br/>           CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>           OHIO, US;<br/>           MOSZEW, JAN ET AL: "Structure and<br/>           properties of triazaphenalene, a<br/>           heterocyclic system of condensed rings",<br/>           XP002777270,<br/>           gefunden im STN<br/>           Database accession no. 1968:486850<br/>           compounds of structural formulae<br/>           -----</p>  | 1-4,10,<br>11      |
| X   | <p>DATABASE CA [Online]<br/>           CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>           OHIO, US;<br/>           MOSZEW, JAN ET AL: "Heterocyclic analogs<br/>           of carcinogenic hydrocarbons. New<br/>           derivatives of diazabenzanthracene and<br/>           triazaphenalene",<br/>           XP002777271,<br/>           gefunden im STN<br/>           Database accession no. 1968:410388<br/>           compounds of structural formulae<br/>           -----</p>                     | 1-4,10,<br>11      |
| X   | <p>DATABASE CA [Online]<br/>           CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>           OHIO, US;<br/>           MOSZEW, JAN ET AL: "Absorption of visible<br/>           and ultraviolet light by some derivatives<br/>           of diazabenzanthrone and triazaphenalene",<br/>           XP002777272,<br/>           gefunden im STN<br/>           Database accession no. 1968:410030<br/>           compounds of structural formulae<br/>           -----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p> | 1-4,10,<br>11      |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|---|---|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| X   | <p>DATABASE CA [Online]<br/>           CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>           OHIO, US;<br/>           MOSZEW, J. ET AL: "Heterocyclic analogs of<br/>           carcinogenic hydrocarbons as potential<br/>           anticarcinogens",<br/>           XP002777273,<br/>           gefunden im STN<br/>           Database accession no. 1965:502356<br/>           compounds of structural formulae<br/>           -----</p>  | 1-4,10,<br>11      |
| X   | <p>DATABASE CA [Online]<br/>           CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>           OHIO, US;<br/>           MOSZEW, J. ET AL: "Absorption properties<br/>           of some heterocyclic analogs of<br/>           carcinogenic hydrocarbons in the visible<br/>           and ultraviolet range",<br/>           XP002777274,<br/>           gefunden im STN<br/>           Database accession no. 1965:488232<br/>           compounds of structural formulae<br/>           -----</p> | 1-4,10,<br>11      |
| X   | <p>DATABASE CA [Online]<br/>           CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>           OHIO, US;<br/>           MOSZEW, J. ET AL: "Characteristic<br/>           isomerism and transformations of<br/>           derivatives of<br/>           1,2-benzo-3,9-diazaanthracene",<br/>           XP002777275,<br/>           gefunden im STN<br/>           Database accession no. 1965:43862<br/>           compounds of structural formulae<br/>           -----</p>                          | 1-4,10,<br>11      |
| Y   | <p>US 2016/190449 A1 (JUN MIEUN [KR] ET AL)<br/>           30. Juni 2016 (2016-06-30)<br/>           Anspruch 1<br/>           -----</p>  | 1-15               |
| Y   | <p>US 2013/112946 A1 (PARK BUM-WOO [KR] ET<br/>           AL) 9. Mai 2013 (2013-05-09)<br/>           examples 60, 58, 61, 62, 63, 64, 66, 67;<br/>           Anspruch 1<br/>           -----</p>   | 1-15               |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/081288

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|-------------------------------|--|--|
| US 2016190449 A1                                   | 30-06-2016                    | KR 20160081686 A<br>US 2016190449 A1   | 08-07-2016<br>30-06-2016   |
| -----  |                               |  |  |
| US 2013112946 A1                                   | 09-05-2013                    | CN 103087065 A<br>JP 6101437 B2<br>JP 2013095751 A<br>KR 20130049075 A<br>TW 201319066 A<br>US 2013112946 A1 | 08-05-2013<br>22-03-2017<br>20-05-2013<br>13-05-2013<br>16-05-2013<br>09-05-2013 |
| -----  |                               |  |  |