

(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
23. August 2012 (23.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/110182 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/06 (2006.01) **H01L 51/50** (2006.01)
C07D 491/00 (2006.01) **H05B 33/20** (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/000206

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Januar 2012 (18.01.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 011 539.0
17. Februar 2011 (17.02.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MARTYNOVA, Irina**
[RU/DE]; Pfungstaedter Strasse 7 A, 64347 Griesheim
(DE). **PARHAM, Amir, Hossain** [DE/DE]; Franz-Henle-
Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE). **PFLUMM,**
Christof [DE/DE]; Merianstrasse 23/05, 60316 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, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2012/110182 A1

(54) Title: COMPOUNDS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung : VERBINDUNGEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a compound of formula (I), (II) or (III), to the use of said compound in an electronic device, and to an electronic device containing one or more compounds of formula (I), (II) or (III). The invention further relates to a method for producing a compound of formula (I), (II) or (III), and to a formulation containing one or more compounds of formula (I), (II) or (III).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbindung einer Formel (I), (II) oder (III), die Verwendung dieser Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung, sowie eine elektronische Vorrichtung, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III). Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), (II) oder (III) sowie eine Formulierung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III).

Verbindungen für elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbindung einer Formel (I), (II) oder (III), die Verwendung dieser Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung, sowie eine elektronische Vorrichtung, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III). Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), (II) oder (III) sowie eine Formulierung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III).

Organische Halbleitermaterialien wie die erfindungsgemäßen Verbindungen werden für eine Reihe verschiedenartiger Anwendungen in elektronischen Vorrichtungen entwickelt. Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen die erfindungsgemäßen Verbindungen als funktionelle Materialien eingesetzt werden können, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136 beschrieben.

Betreffend die Leistungsdaten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sind, insbesondere in Hinblick auf eine breite kommerzielle Verwendung, noch weitere Verbesserungen erforderlich. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie die realisierten Farbwerte. Insbesondere bei blau emittierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen besteht Verbesserungspotential bezüglich der Lebensdauer der Vorrichtungen.

Zudem ist es wünschenswert, dass die Verbindungen zur Verwendung als organische Halbleitermaterialien eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen.

Es besteht in diesem Zusammenhang unter anderem Bedarf an alternativen Matrixmaterialien zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen. Insbesondere besteht Bedarf an Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, die gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher

- 2 -

Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen. Gerade die Eigenschaften der Matrixmaterialien sind häufig limitierend für die Lebensdauer und die Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

5 Gemäß dem Stand der Technik werden häufig Carbazolderivate, z. B. Bis(carbazolyl)biphenyl, als Matrixmaterialien verwendet. Hier besteht noch Verbesserungspotential insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer und die Glasübergangstemperatur der Materialien.

10 Weiterhin werden gemäß dem Stand der Technik Ketonverbindungen, z. B. wie in WO 2005/084081, WO 2004/093207 und WO 2004/013080 beschrieben, als Matrixmaterialien in OLEDs eingesetzt. Nochmals weiterhin werden gemäß dem Stand der Technik Triazinverbindungen als Matrixmaterialien verwendet, z. B. wie in WO 2010/015306, WO 15 2007/063754 oder WO 2008/056746 offenbart. Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an alternativen Verbindungen mit anderer chemischer Struktur, insbesondere solchen, die eine Verbesserung betreffend Lebensdauer, Effizienz und Betriebsspannung bewirken.

20 Von besonderem Interesse ist weiterhin die Bereitstellung von alternativen Materialien als Matrixkomponenten von Mixed-Matrix-Systemen. Unter einem Mixed-Matrix-System wird im Sinne dieser Anmeldung ein System verstanden, in dem zwei oder mehr verschiedene Matrixverbindungen zusammen mit einer (alternativ auch mehreren) Dotandverbindungen gemischt als emittierende Schicht verwendet werden. Diese Systeme sind 25 insbesondere von Interesse bei phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Für detailliertere Informationen wird auf die Anmeldung WO 2010/108579 verwiesen. Als im Stand der Technik bekannte Verbindungen als Matrixkomponenten in Mixed-Matrix-Systemen sind unter anderem CBP (Biscarbazolylbiphenyl) und TCTA 30 (Triscarbazolyltriphenylamin) zu nennen. Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an alternativen Verbindungen zur Verwendung als Matrixkomponenten in Mixed-Matrix-Systemen. Insbesondere besteht Bedarf an Verbindungen, welche eine Verbesserung der Betriebsspannung und Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen bewirken.

35

Weiterhin ist die Bereitstellung neuer Elektronentransportmaterialien wünschenswert, da gerade auch die Eigenschaften des Elektronentransportmaterials einen wesentlichen Einfluss auf die oben genannten Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ausüben. Insbesondere besteht Bedarf an Elektronentransportmaterialien, welche gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen.

In den Anmeldungen WO 2010/136109 und WO 2011/000455 werden Indenocarbazol- und Indolocarbazolderivate mit unterschiedlicher Verknüpfungsgeometrie der Inden- bzw. Indol- und der Carbazoleinheit offenbart. Die Verbindungen eignen sich sehr gut zur Verwendung als Funktionsmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter sowie als Elektronentransportmaterialien. Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an alternativen Verbindungen, insbesondere solchen, mit denen eine Senkung der Betriebsspannung, eine Erhöhung der Leistungseffizienz sowie eine Erhöhung der Lebensdauer erreicht werden kann.

In der Anmeldung JP 2006/066580 werden Carbazolderivate mit ankondensierten aromatischen Ringen offenbart, unter anderem zur Verwendung als Hostmaterialien in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

In der Anmeldung JP 2007/088016 werden organische Halbleitermaterialien, welche mehrere miteinander kondensierte Pyrrolringe aufweisen, unter anderem zur Verwendung in OLEDs offenbart.

In der noch nicht offengelegten Anmeldung DE 102010033548.7 werden organische Halbleitermaterialien, welche mehrere miteinander kondensierte heteroaromatische Fünfringe aufweisen, offenbart. Die Materialien werden gemäß der genannten Anmeldung bevorzugt in OLEDs verwendet.

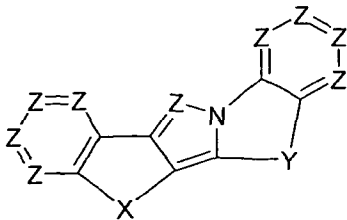
- 4 -

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), (II) und (III), welche bei Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung, bevorzugt einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, vorteilhafte Eigenschaften zeigen. Die vorteilhaften Eigenschaften werden in einem der folgenden Abschnitte sowie in den experimentellen Beispielen im Detail dargelegt.

5

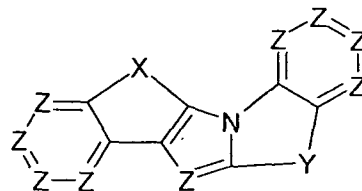
Gegenstand der Erfindung ist somit eine Verbindung einer Formel (I), (II) oder (III)

10



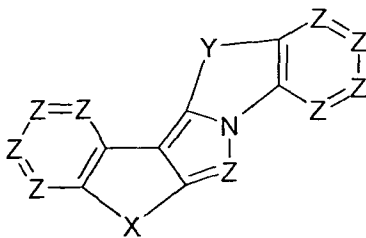
Formel (I)

15



Formel (II)

20



Formel (III),

wobei für die auftretenden Symbole gilt:

25

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus CR^2 und N;

30

X, Y sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine divalente Gruppe, ausgewählt aus BR^2 , $C(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $C=C(R^2)_2$, $C=S$, $Si(R^2)_2$, NR^1 , PR^2 , $P(=O)R^2$, O, S, $S=O$ und $S(=O)_2$;

35

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^3

substituiert sein kann und welches mit einem Substituenten R^2 am Grundgerüst oder einem Atom des Grundgerüsts verknüpft sein kann;

5 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $B(OR^3)_2$, CHO, $C(=O)R^3$, $CR^3=C(R^3)_2$, CN, $C(=O)OR^3$, $C(=O)N(R^3)_2$, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$, $N(Ar^1)_2$, NO_2 , $P(=O)(R^3)_2$, OSO_2R^3 , OR^3 , $S(=O)R^3$, $S(=O)_2R^3$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2 -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch $-R^3C=CR^3-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR³, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^3-$, NR³, $P(=O)(R^3)$, -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^2 miteinander verknüpft sein können und einen Ring oder ein Ringsystem bilden können;

20 R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $B(OR^4)_2$, CHO, $C(=O)R^4$, $CR^4=C(R^4)_2$, CN, $C(=O)OR^4$, $C(=O)N(R^4)_2$, $Si(R^4)_3$, $N(R^4)_2$, NO_2 , $P(=O)(R^4)_2$, OSO_2R^4 , OR^4 , $S(=O)R^4$, $S(=O)_2R^4$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können und wobei eine

- 6 -

oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, Ge(R⁴)₂, Sn(R⁴)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁴, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁴-, NR⁴, P(=O)(R⁴), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben

5 genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen

10 Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R³ miteinander verknüpft sein können und einen Ring oder ein Ringsystem bilden können;

R⁴ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F oder ein

15 aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R⁴ auch miteinander verknüpft sein und einen Ring oder ein Ringsystem bilden;

20

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen

Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann.

25

Bevorzugt sind in den erfindungsgemäßen Verbindungen 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Gruppen Z gleich N, und die restlichen Gruppen Z sind gleich CR². Weiterhin bevorzugt sind 0, 1 oder 2 Gruppen Z pro aromatischem

30 Sechsring in einer Verbindung der Formel (I), (II) oder (III) gleich N, und die restlichen Gruppen Z sind gleich CR².

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist X ausgewählt aus BR², C=O, C=C(R²)₂, NR¹, PR², P(=O)R², O, S, S=O und S(=O)₂. Besonders bevorzugt ist X ausgewählt aus C=O, NR¹, O, S, S=O

35 und S(=O)₂. Ganz besonders bevorzugt ist X gleich NR¹.

- 7 -

Weiterhin ist gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung Y ausgewählt aus $C(R^2)_2$, $C=O$, NR^1 , PR^2 , $P(=O)R^2$, O, S und $S(=O)_2$. Besonders bevorzugt ist Y ausgewählt aus $C(R^2)_2$, NR^1 , O und S. Ganz besonders bevorzugt ist Y gleich $C(R^2)_2$.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die bevorzugten Ausführungsformen von X und Y kombiniert miteinander auf. Ebenfalls bevorzugt ist das kombinierte Auftreten der besonders bevorzugten oder der ganz besonders bevorzugten Ausführungsformen von X und Y.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann. Besonders bevorzugt umfasst das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem eine oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen ausgewählt aus Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benzanthracen, Tetracen, Pentacen, Furan, Benzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazol, Benzotriazol und Triazin, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können. Die Aryl- bzw. Heteroarylgruppen sind bevorzugt durch Einfachbindungen und/oder divalente Gruppen ausgewählt aus Alkylengruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenylengruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, $C=O$, NR^3 , O oder S miteinander verbunden.

15

20

25

30

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, CN, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$ oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere benachbarte oder nicht

- 8 -

benachbarte CH₂-Gruppen durch -C≡C-, -R³C=CR³-, Si(R³)₂, C=O, C=NR³, -NR³-, -O-, -S-, -C(=O)O- oder -C(=O)NR³- ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R² miteinander verknüpft sein können und einen Ring oder ein Ringsystem bilden können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist R³ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, CN, Si(R⁴)₃, N(R⁴)₂ oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -C≡C-, -R⁴C=CR⁴-, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, -NR⁴-, -O-, -S-, -C(=O)O- oder -C(=O)NR⁴- ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R³ miteinander verknüpft sein können und einen Ring oder ein Ringsystem bilden können.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen als Substituent R¹ oder R² mindestens eine Gruppe tragen, welche ausgewählt ist aus

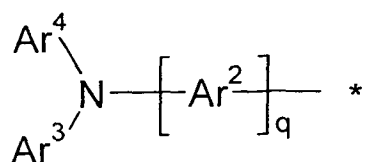
- Heteroarylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, welche wahlweise über eine oder mehrere dazwischen gebundene divalente Arylgruppen gebunden sein können und welche mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein können,
- aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein können, und
- Arylamingruppen, welche mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein können,

35

- 9 -

wobei die oben genannten Heteroarylgruppen bevorzugt ausgewählt sind aus Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin und Benzimidazol, welche mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können und wobei die oben genannten aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme bevorzugt ausgewählt sind aus Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Benzanthracenyl, Pyrenyl, Biphenyl, Terphenyl und Quaterphenyl, welche mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können.

Die oben genannten Arylamingruppen stellen bevorzugt Gruppen der folgenden Formel (A) dar



Formel (A),

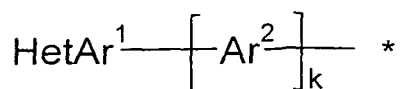
wobei das Symbol * die Bindung zum Rest der Verbindung markiert und weiterhin

Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen darstellen, welche mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere Kombinationen ausgewählt aus Ar^2 und Ar^3 , Ar^2 und Ar^4 und Ar^3 und Ar^4 jeweils durch eine Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe ausgewählt aus BR^3 , $\text{C}(\text{R}^3)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{NR}^3$, $\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)_2$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{Si}(\text{R}^3)_2$, NR^3 , O , S , $\text{S}=\text{O}$ und $\text{S}(=\text{O})_2$ miteinander verknüpft sein können; und

q gleich 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 ist.

Die oben genannten Heteroarylgruppen, welche wahlweise über eine oder mehrere dazwischen gebundene divalente Arylgruppen gebunden sein können, stellen bevorzugt Gruppen der folgenden Formel (B) dar

- 10 -



Formel (B),

5 wobei das Symbol * die Bindung zum Rest der Verbindung markiert und weiterhin

Ar^2 wie oben definiert ist,

10 k gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, und

HetAr^1 eine Heteroarylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt, welche mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann.

15 Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen gemäß Formel (I), (II) und (III), bei denen die Gruppen X und Y wie angegeben definiert sind, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt (Formeln (I-1) bis (I-32), (II-1) bis (II-32) und (III-1) bis (III-32)).

	X	Y
20 (I-1)	C=O	$\text{C}(\text{R}^2)_2$
(I-2)	C=O	C=O
(I-3)	C=O	NR^1
(I-4)	C=O	PR^2
25 (I-5)	C=O	$\text{PR}^2(=\text{O})$
(I-6)	C=O	O
(I-7)	C=O	S
(I-8)	C=O	$\text{S}(=\text{O})_2$
(I-9)	NR^1	$\text{C}(\text{R}^2)_2$
30 (I-10)	NR^1	C=O
(I-11)	NR^1	NR^1
(I-12)	NR^1	PR^2
(I-13)	NR^1	$\text{PR}^2(=\text{O})$
(I-14)	NR^1	O
35 (I-15)	NR^1	S

	(I-16)	NR ¹	S(=O) ₂
	(I-17)	S	C(R ²) ₂
	(I-18)	S	C=O
	(I-19)	S	NR ¹
5	(I-20)	S	PR ²
	(I-21)	S	PR ² (=O)
	(I-22)	S	O
	(I-23)	S	S
	(I-24)	S	S(=O) ₂
10	(I-25)	S(=O) ₂	C(R ²) ₂
	(I-26)	S(=O) ₂	C=O
	(I-27)	S(=O) ₂	NR ¹
	(I-28)	S(=O) ₂	PR ²
	(I-29)	S(=O) ₂	PR ² (=O)
15	(I-30)	S(=O) ₂	O
	(I-31)	S(=O) ₂	S
	(I-32)	S(=O) ₂	S(=O) ₂
	(II-1)	C=O	C(R ²) ₂
	(II-2)	C=O	C=O
20	(II-3)	C=O	NR ¹
	(II-4)	C=O	PR ²
	(II-5)	C=O	PR ² (=O)
	(II-6)	C=O	O
	(II-7)	C=O	S
25	(II-8)	C=O	S(=O) ₂
	(II-9)	NR ¹	C(R ²) ₂
	(II-10)	NR ¹	C=O
	(II-11)	NR ¹	NR ¹
	(II-12)	NR ¹	PR ²
30	(II-13)	NR ¹	PR ² (=O)
	(II-14)	NR ¹	O
	(II-15)	NR ¹	S
	(II-16)	NR ¹	S(=O) ₂
	(II-17)	S	C(R ²) ₂
35	(II-18)	S	C=O

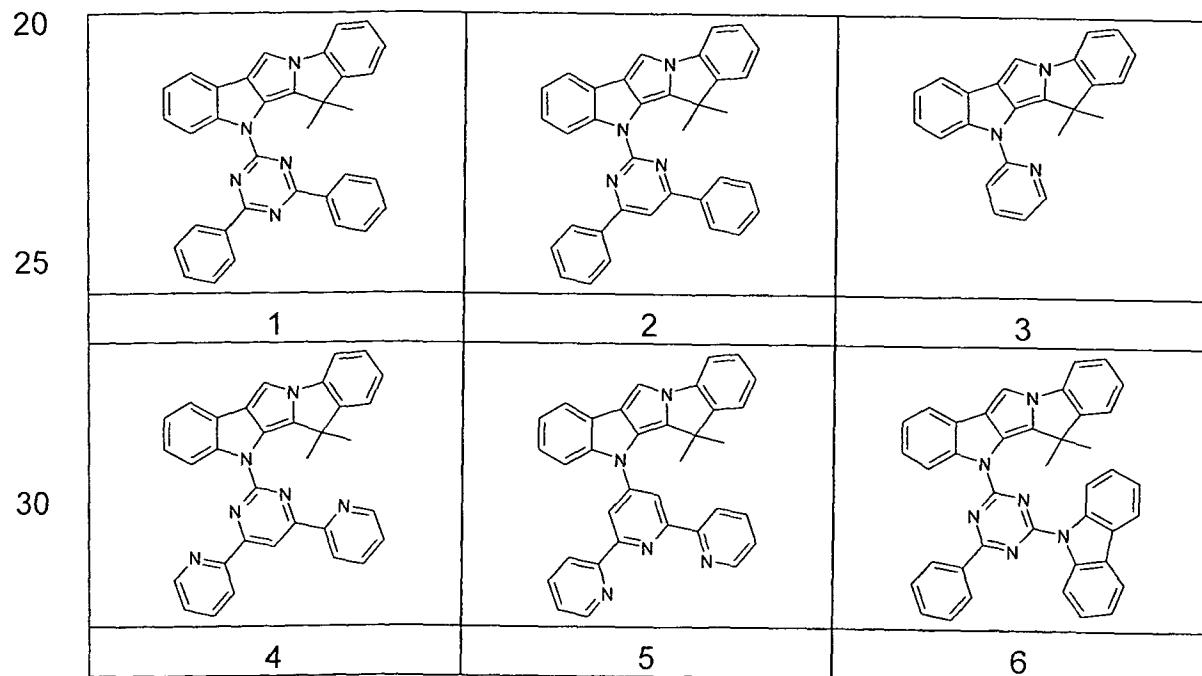
	(II-19)	S	NR ¹
	(II-20)	S	PR ²
	(II-21)	S	PR ² (=O)
	(II-22)	S	O
5	(II-23)	S	S
	(II-24)	S	S(=O) ₂
	(II-25)	S(=O) ₂	C(R ²) ₂
	(II-26)	S(=O) ₂	C=O
	(II-27)	S(=O) ₂	NR ¹
10	(II-28)	S(=O) ₂	PR ²
	(II-29)	S(=O) ₂	PR ² (=O)
	(II-30)	S(=O) ₂	O
	(II-31)	S(=O) ₂	S
	(II-32)	S(=O) ₂	S(=O) ₂
15	(III-1)	C=O	C(R ²) ₂
	(III-2)	C=O	C=O
	(III-3)	C=O	NR ¹
	(III-4)	C=O	PR ²
	(III-5)	C=O	PR ² (=O)
20	(III-6)	C=O	O
	(III-7)	C=O	S
	(III-8)	C=O	S(=O) ₂
	(III-9)	NR ¹	C(R ²) ₂
	(III-10)	NR ¹	C=O
25	(III-11)	NR ¹	NR ¹
	(III-12)	NR ¹	PR ²
	(III-13)	NR ¹	PR ² (=O)
	(III-14)	NR ¹	O
	(III-15)	NR ¹	S
30	(III-16)	NR ¹	S(=O) ₂
	(III-17)	S	C(R ²) ₂
	(III-18)	S	C=O
	(III-19)	S	NR ¹
	(III-20)	S	PR ²
35	(III-21)	S	PR ² (=O)

- 13 -

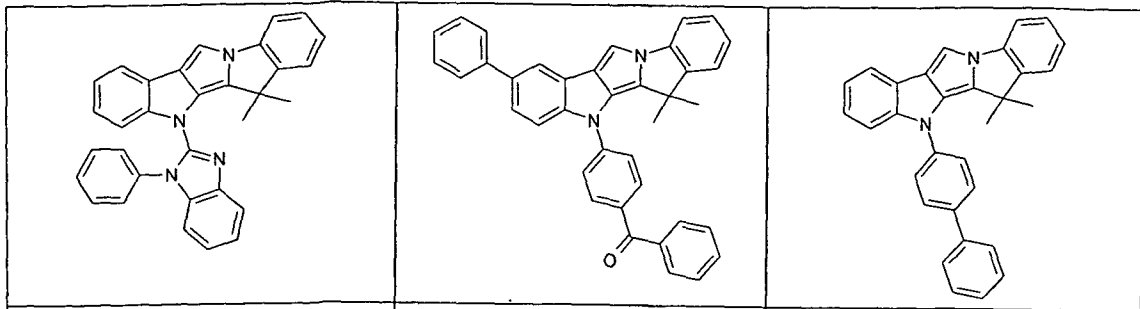
	(III-22)	S	O
	(III-23)	S	S
	(III-24)	S	S(=O) ₂
	(III-25)	S(=O) ₂	C(R ²) ₂
	(III-26)	S(=O) ₂	C=O
5	(III-27)	S(=O) ₂	NR ¹
	(III-28)	S(=O) ₂	PR ²
	(III-29)	S(=O) ₂	PR ² (=O)
	(III-30)	S(=O) ₂	O
10	(III-31)	S(=O) ₂	S
	(III-32)	S(=O) ₂	S(=O) ₂

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung treten die in der Tabelle aufgeführten bevorzugten Formeln in Kombination mit den oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen der Gruppen Z, R¹, R² und R³ auf.

Die folgende Tabelle zeigt Beispiele für Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung.



5

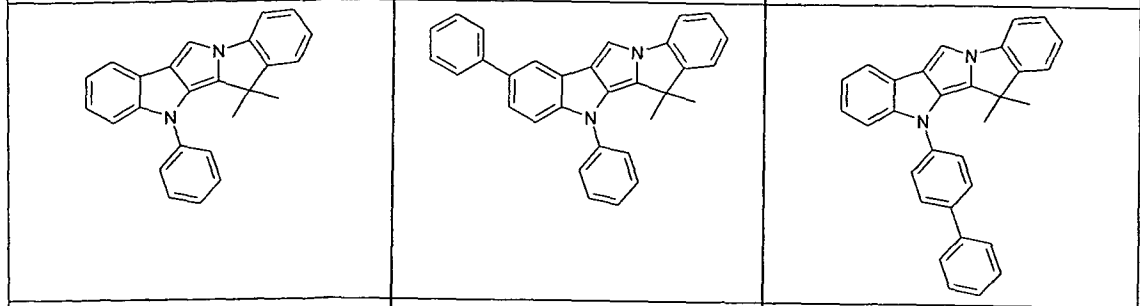


7

8

9

10

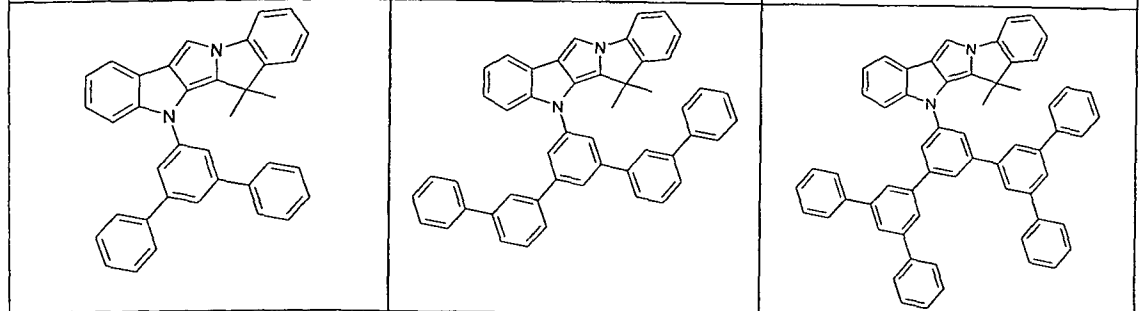


10

11

12

15

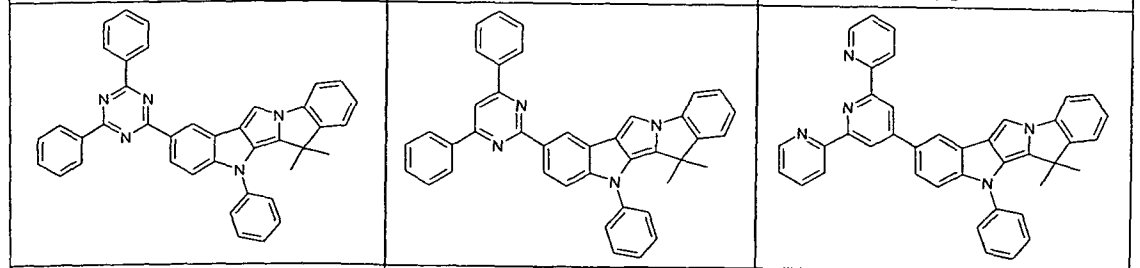


13

14

15

20



16

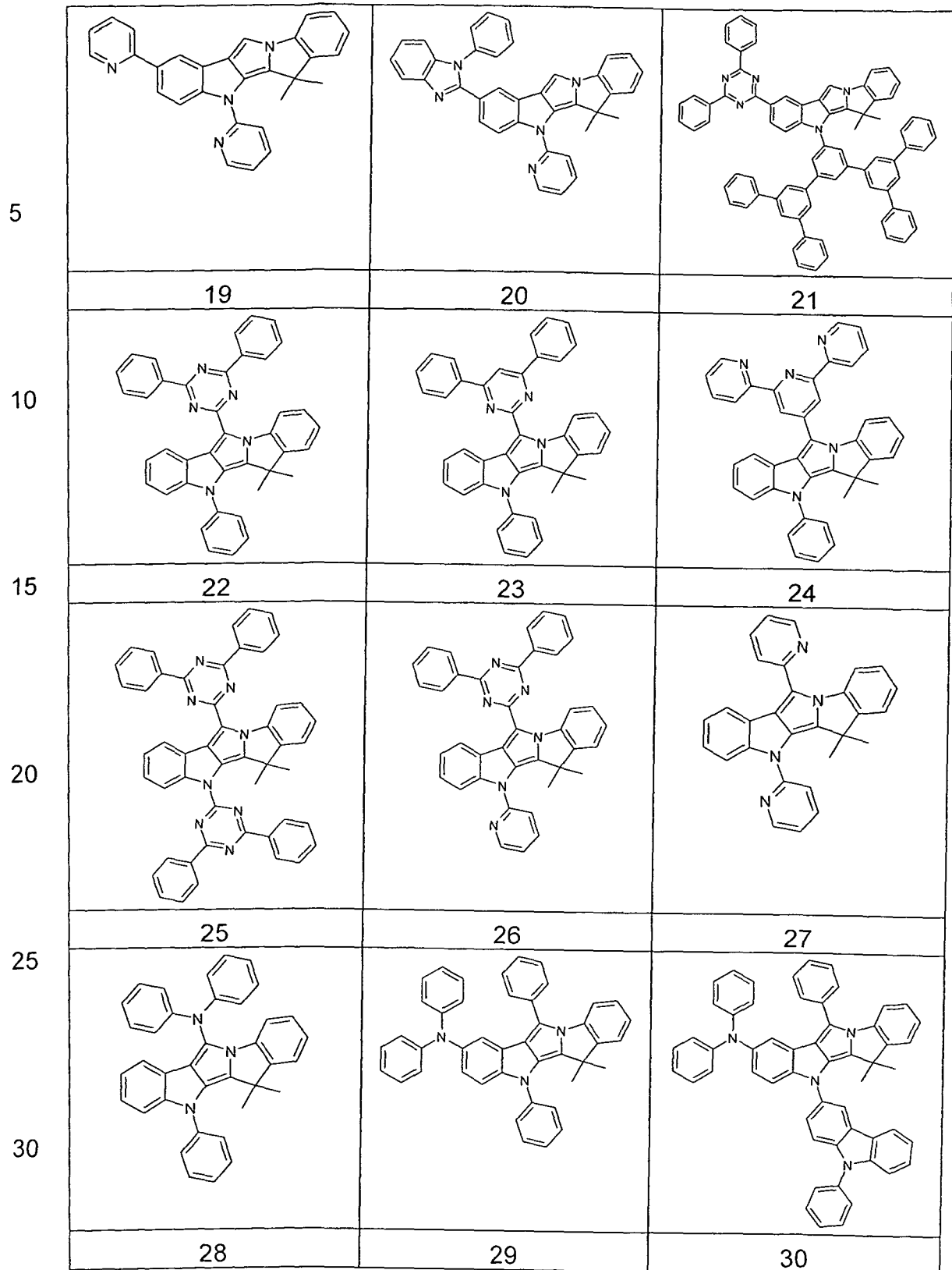
17

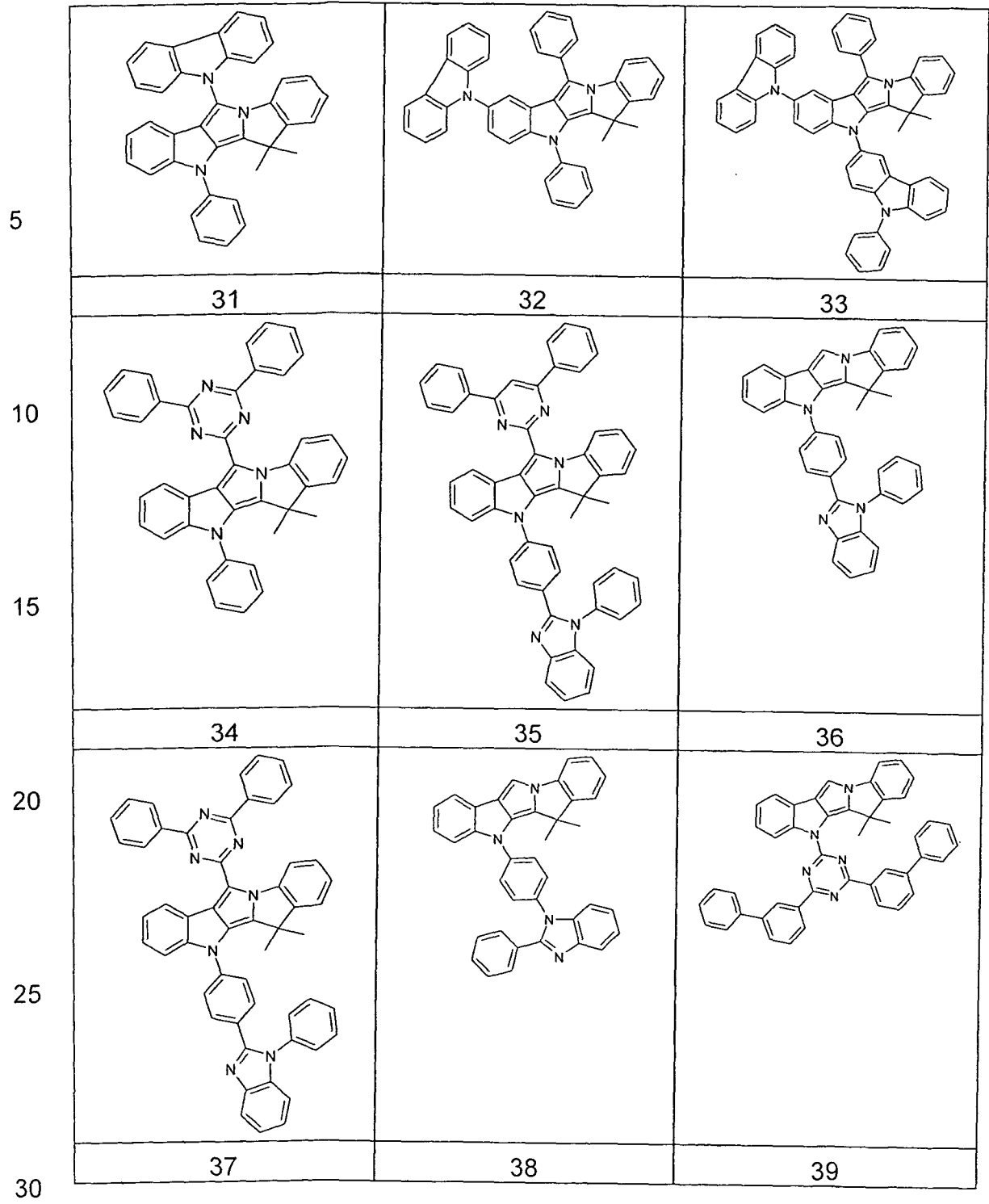
18

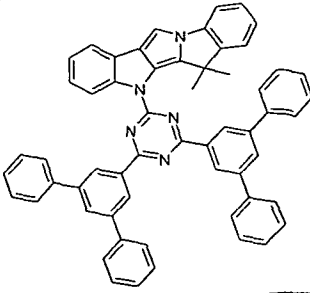
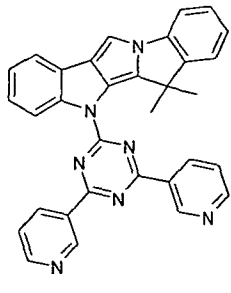
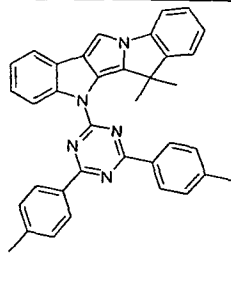
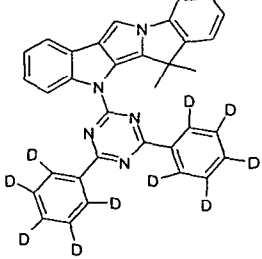
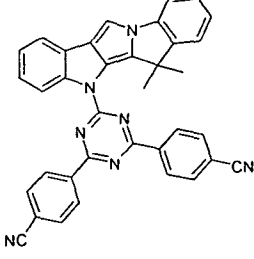
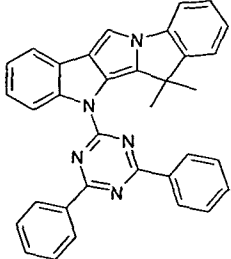
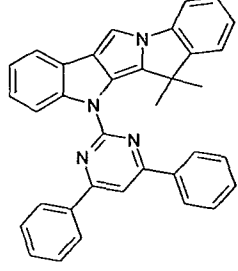
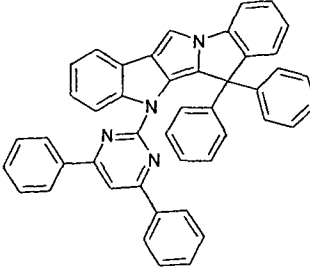
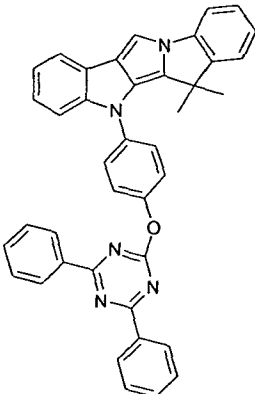
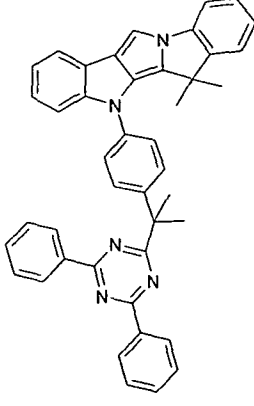
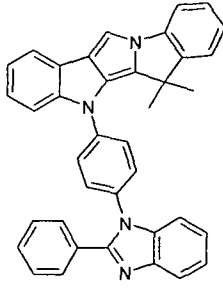
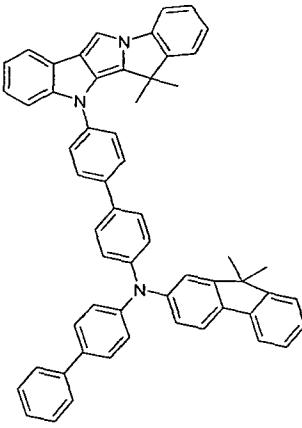
25

30

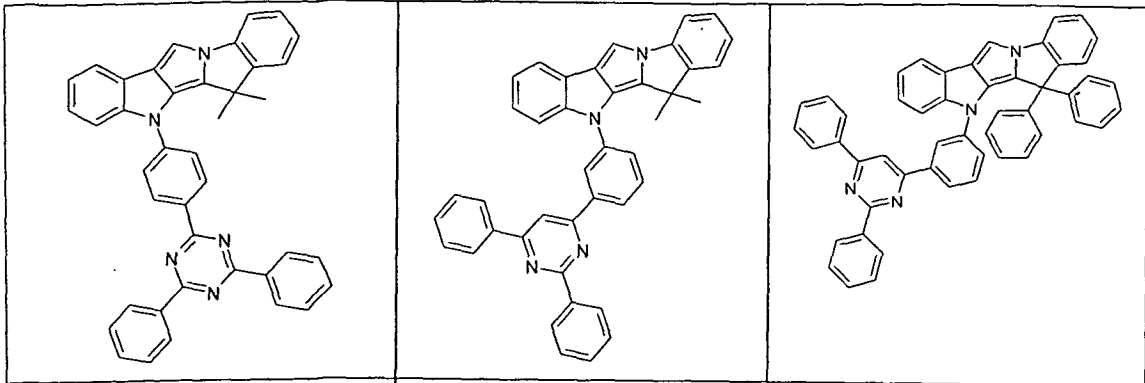
35





5			
	40	41	42
10			
	43	44	45
15			
20	46	47	48
25			
30	49	50	51

5

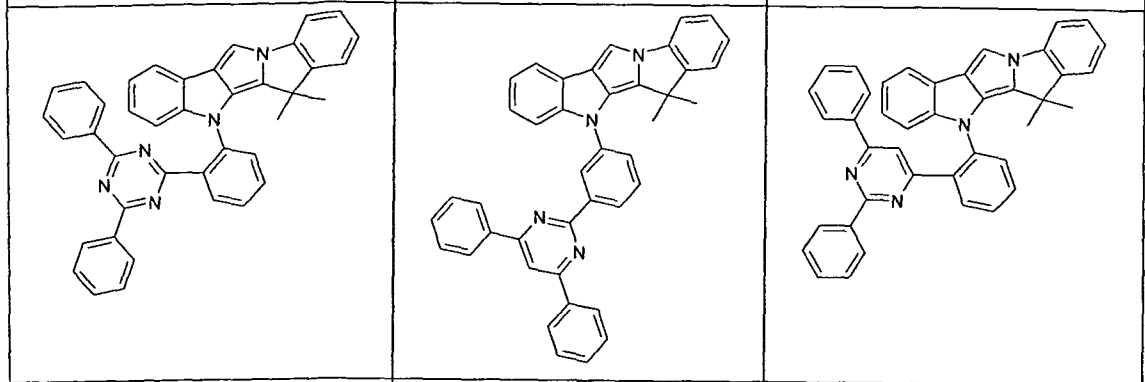


52

53

54

10

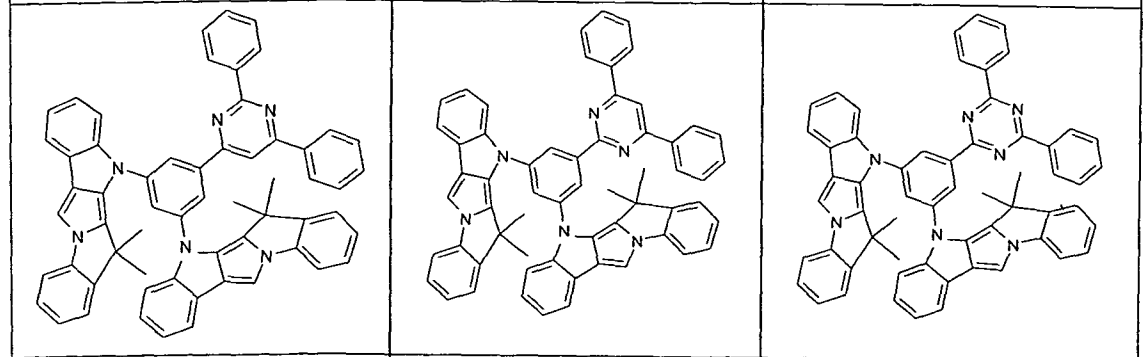


55

56

57

20



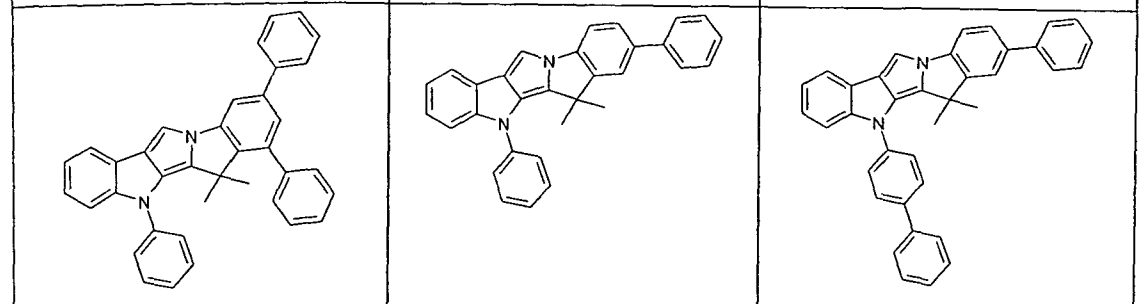
25

58

59

60

30



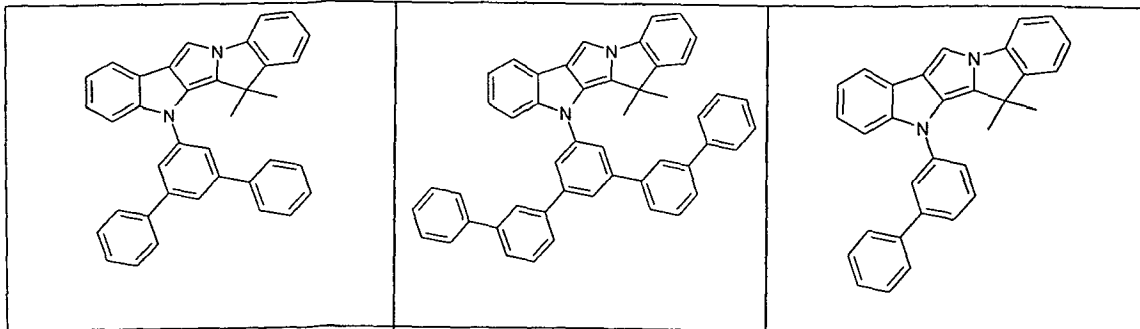
61

62

63

35

5

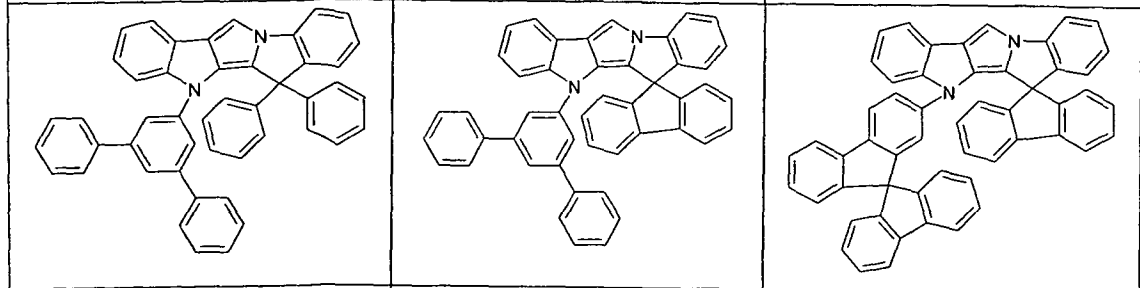


64

65

66

10

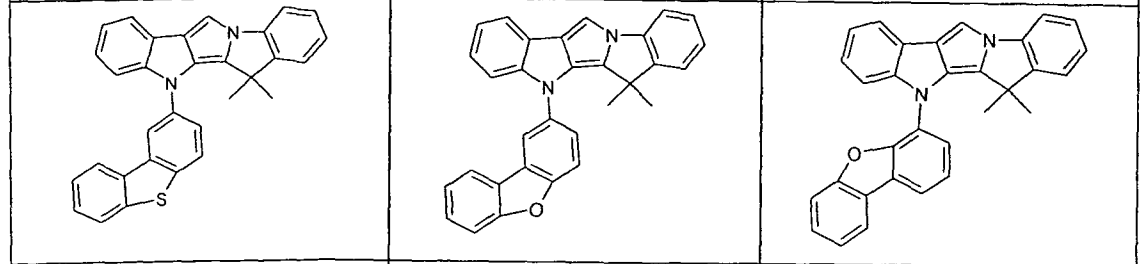


67

68

69

15

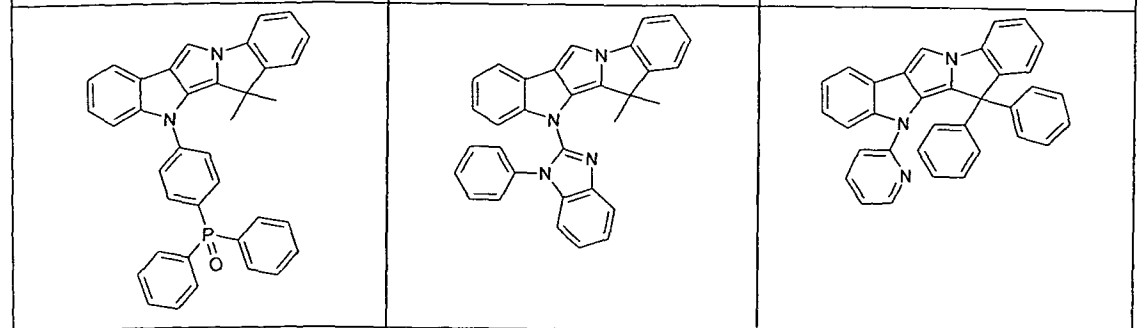


70

71

72

20



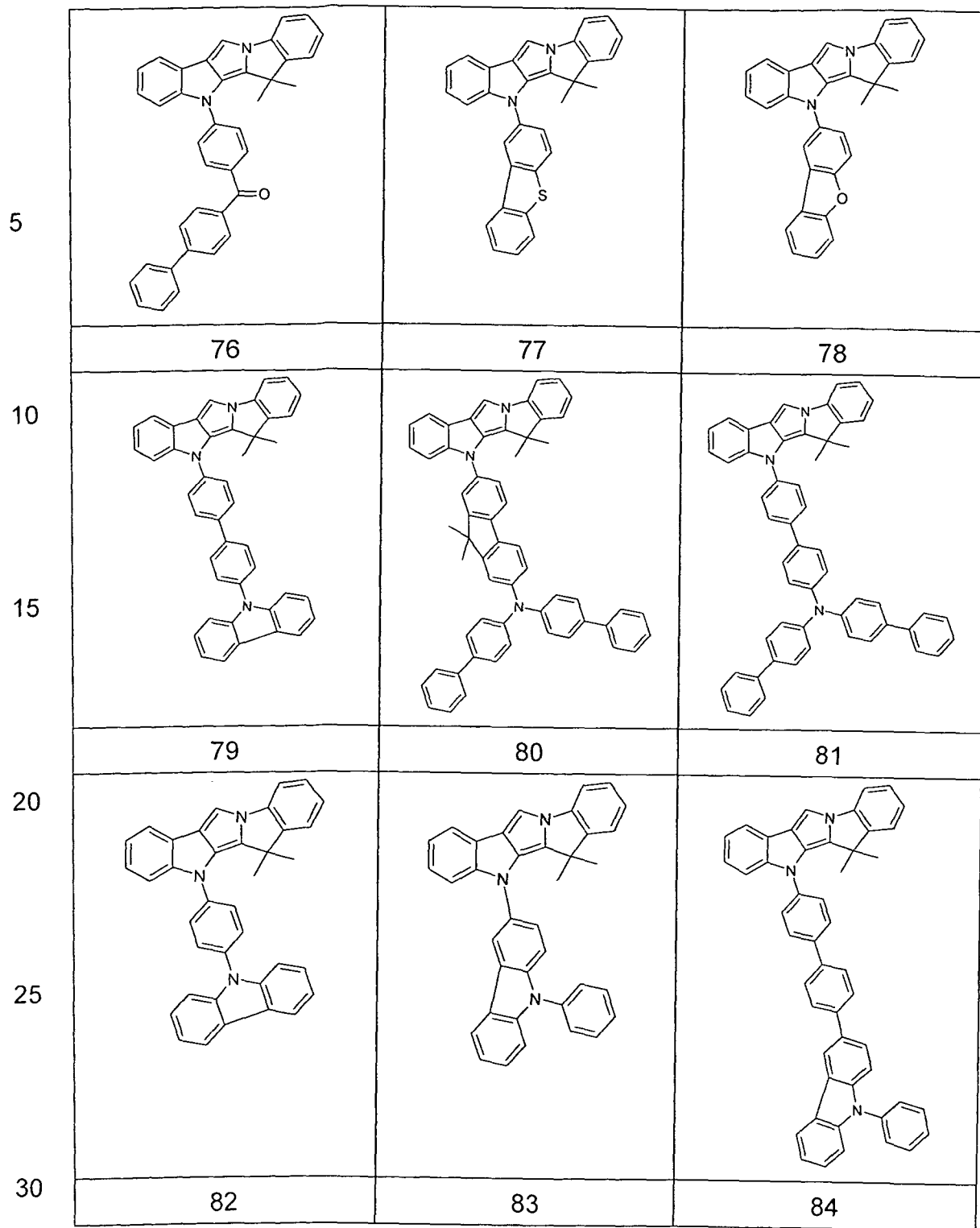
73

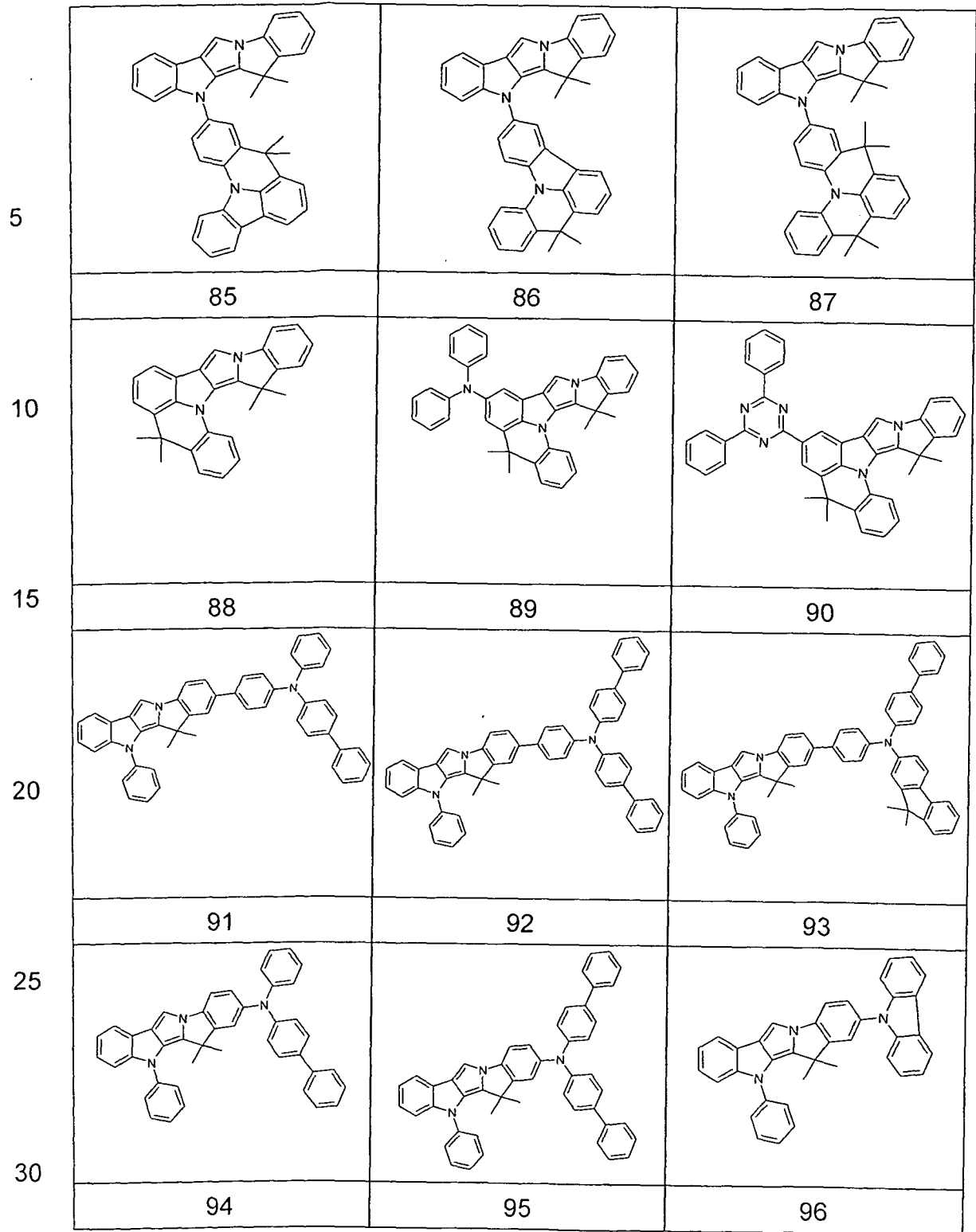
74

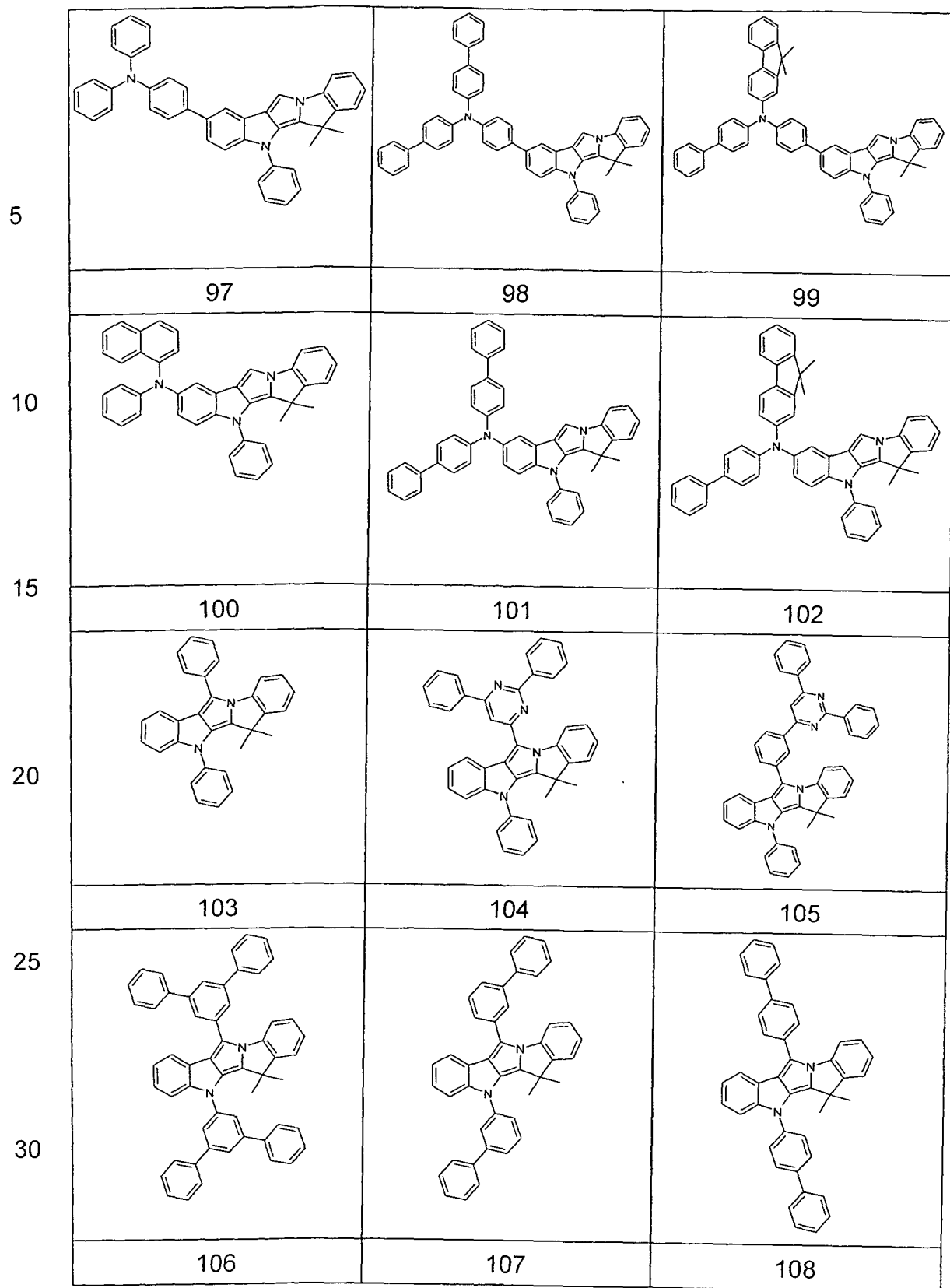
75

30

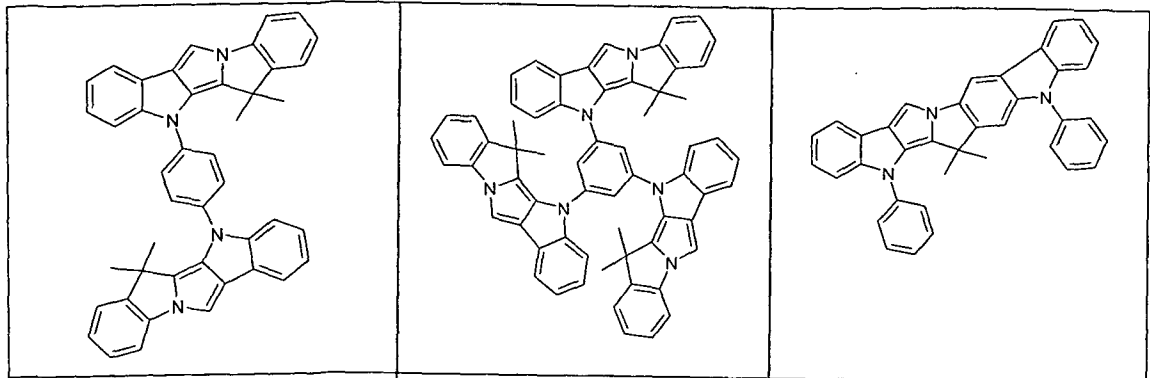
35







5

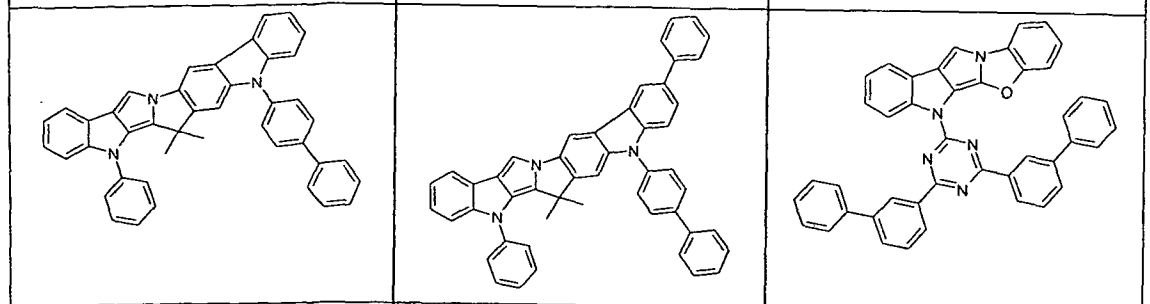


109

110

111

10

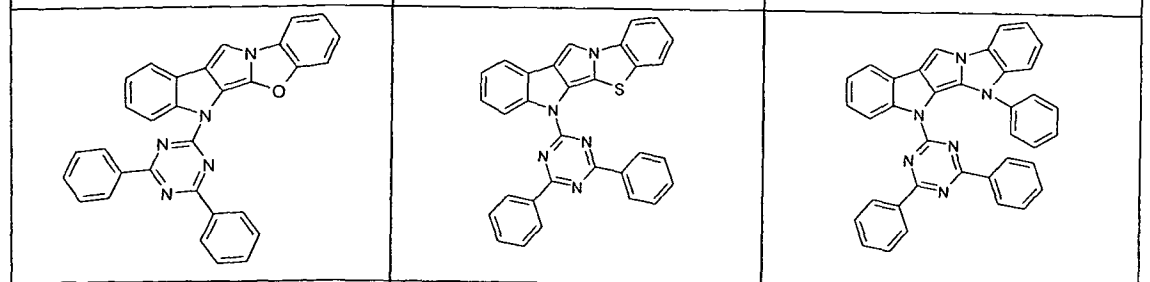


112

113

114

15

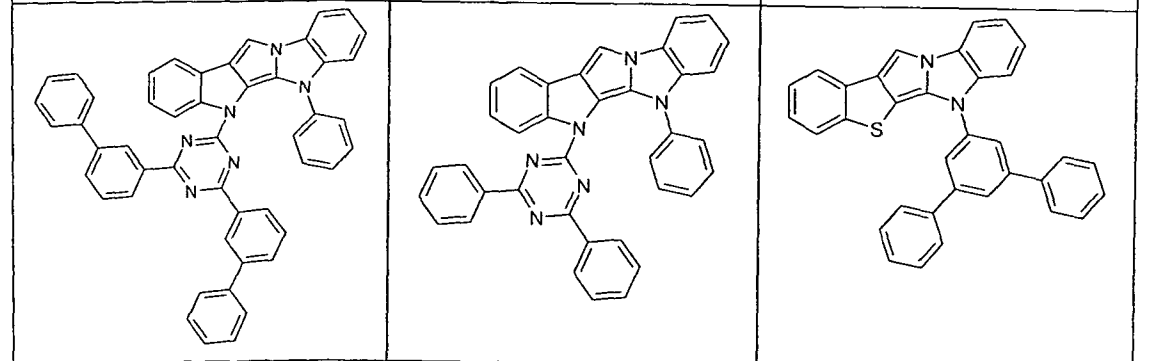


115

116

117

20



118

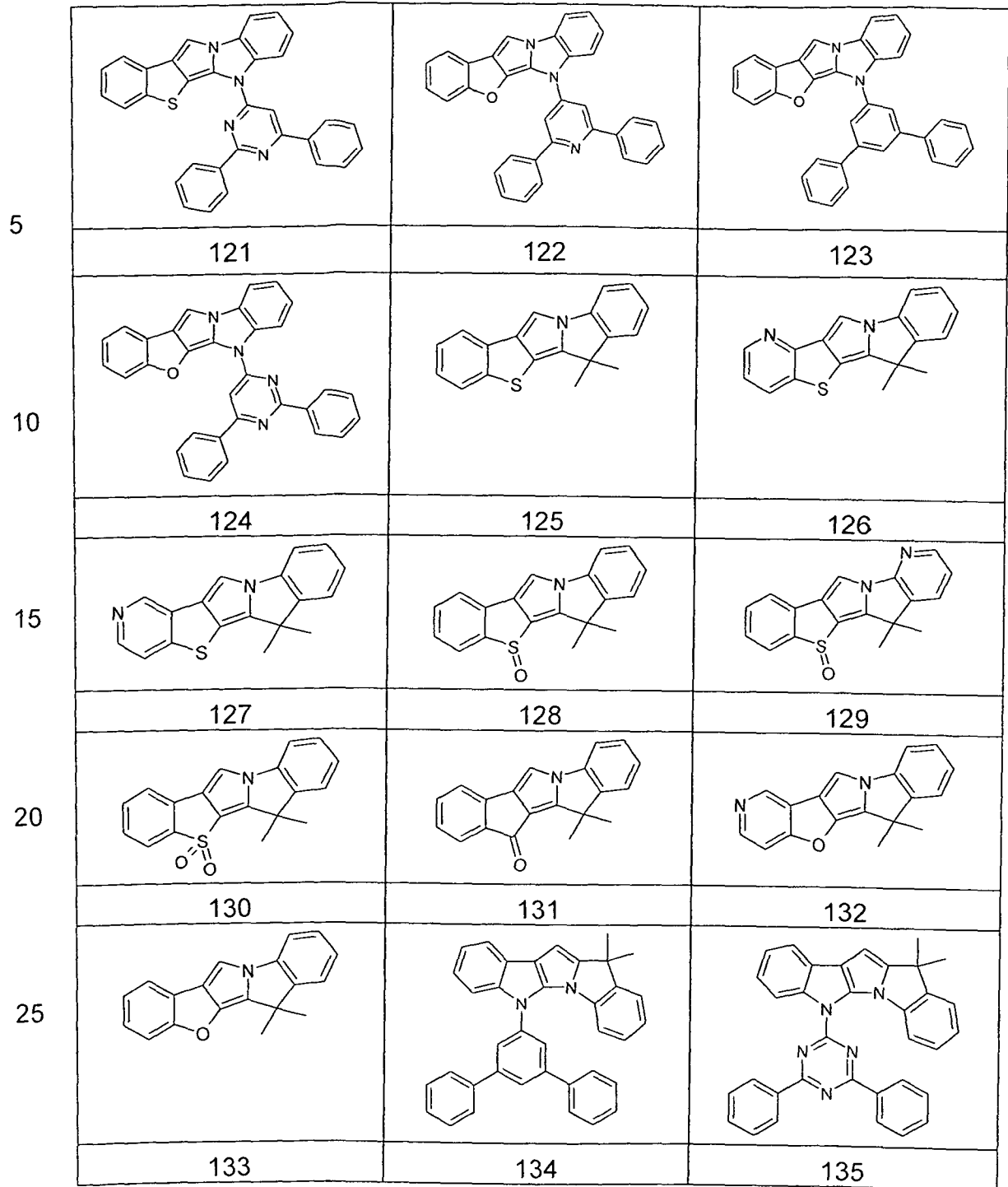
119

120

25

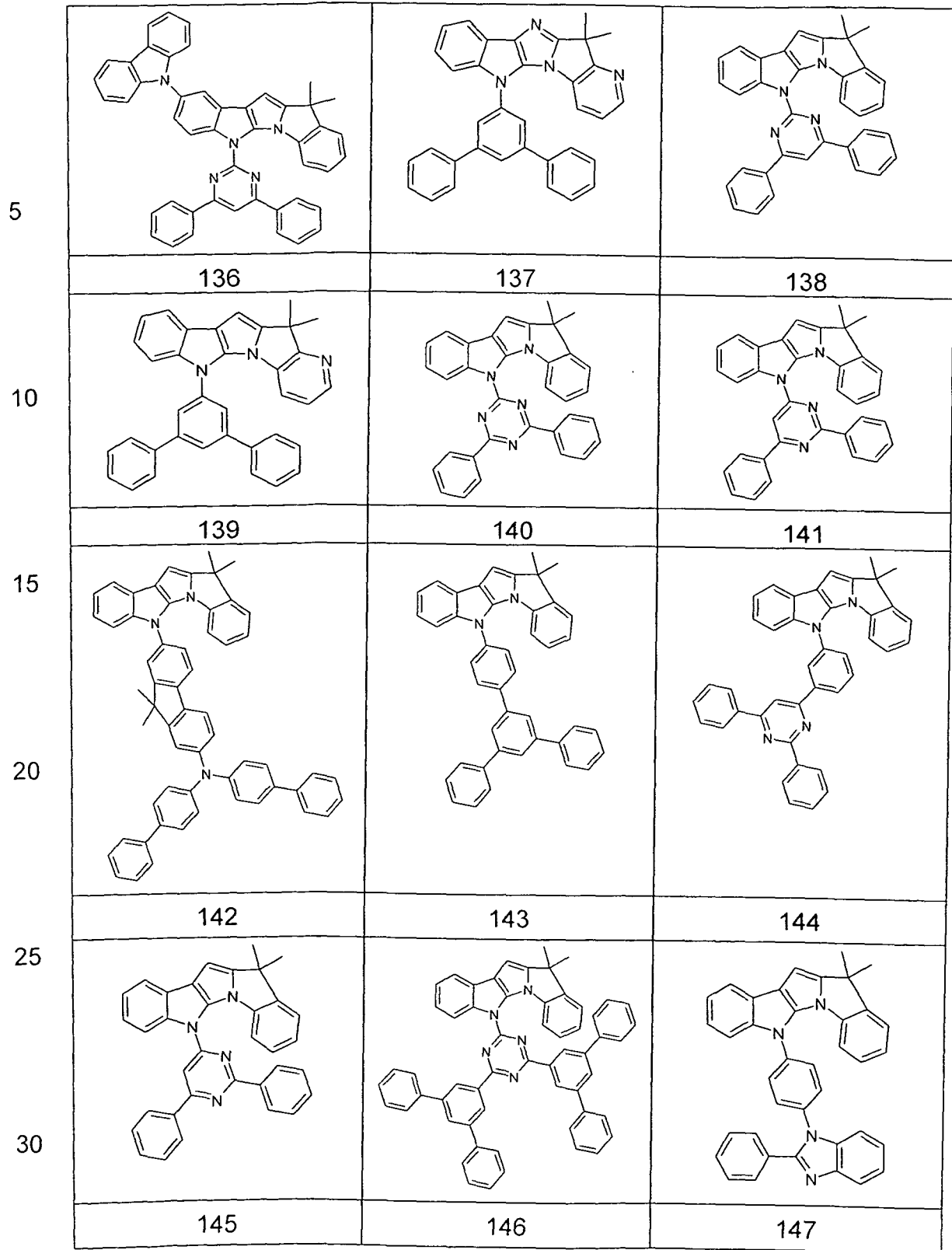
30

35

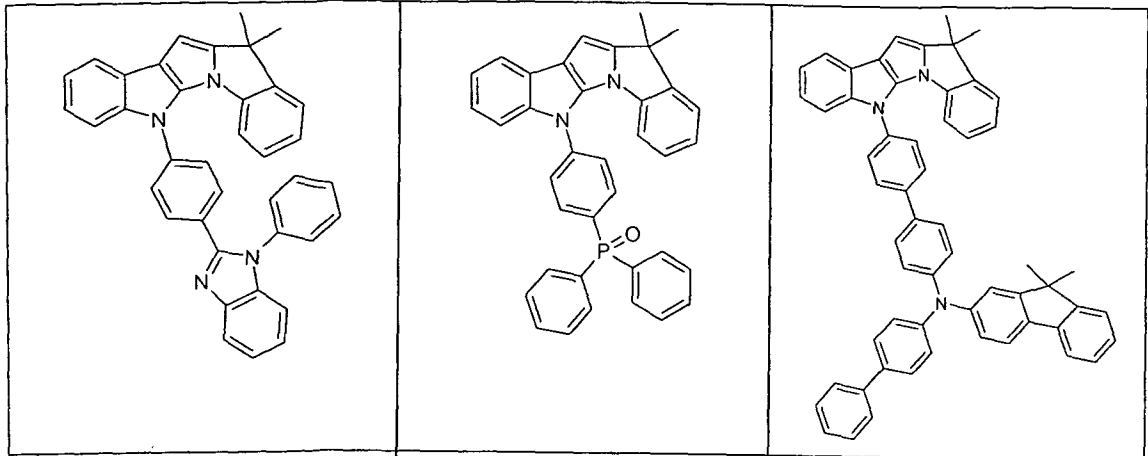


30

35



5

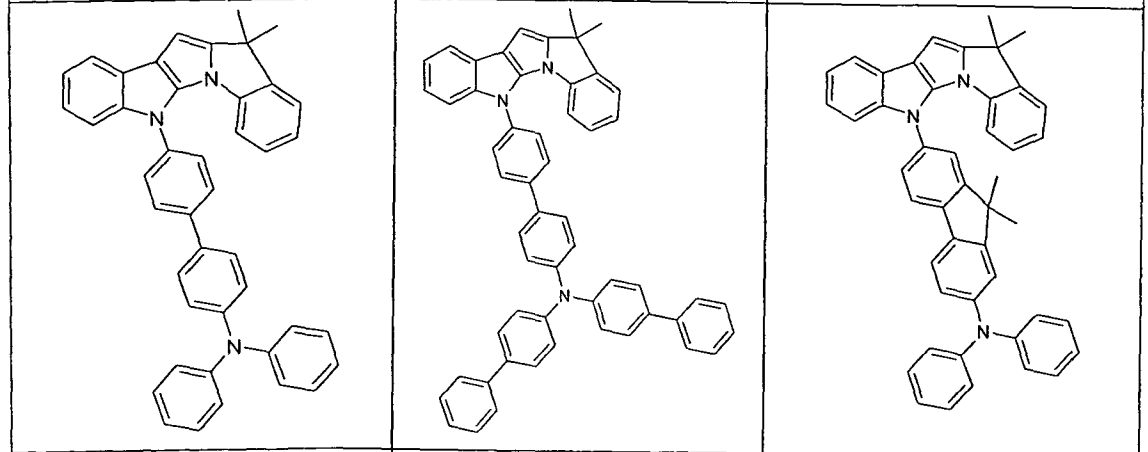


147

149

150

10

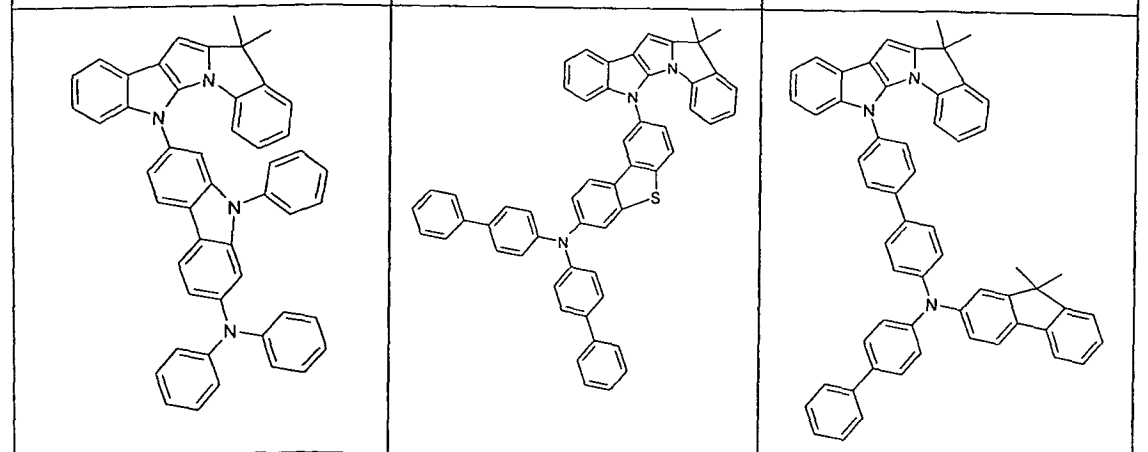


151

152

153

20



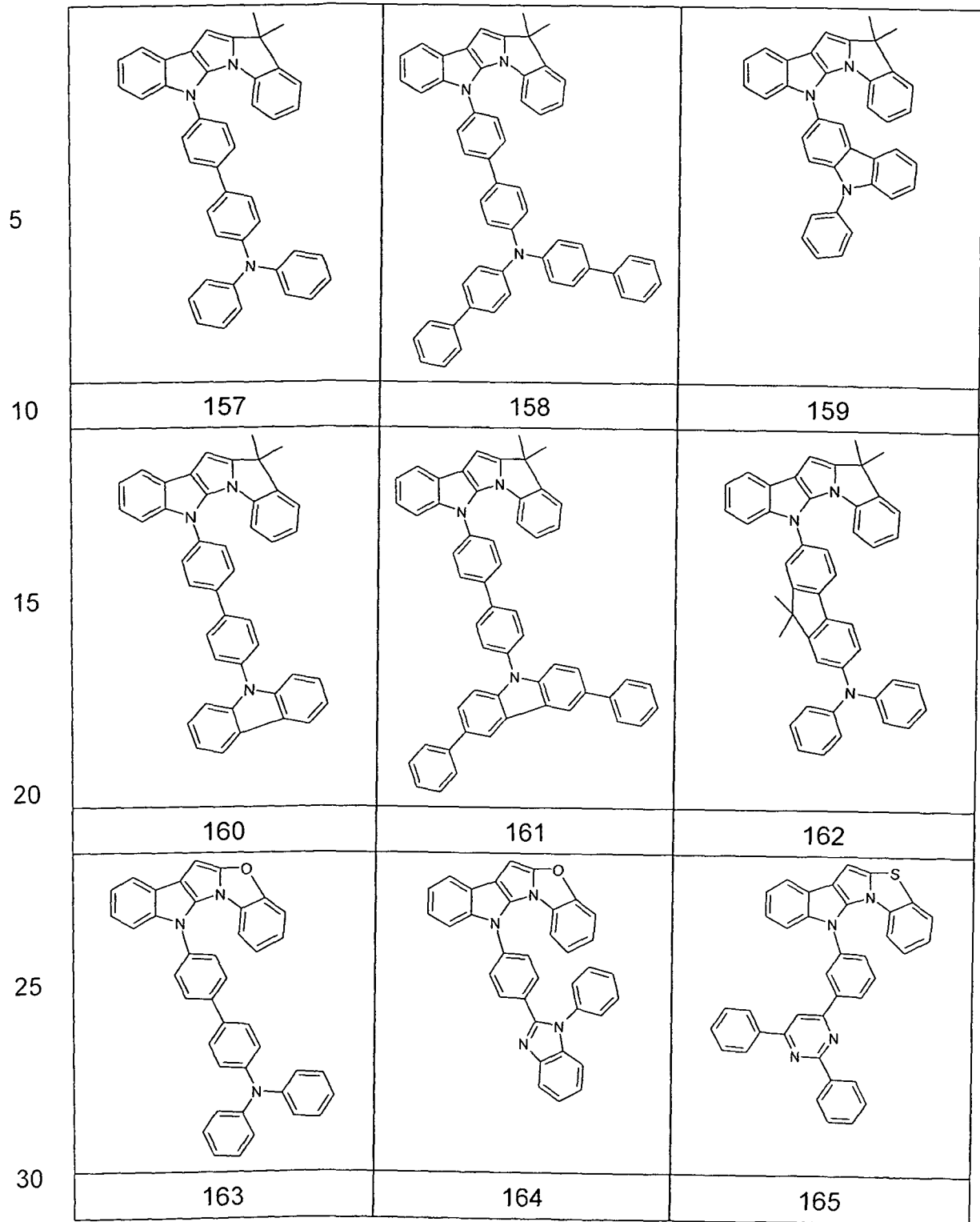
154

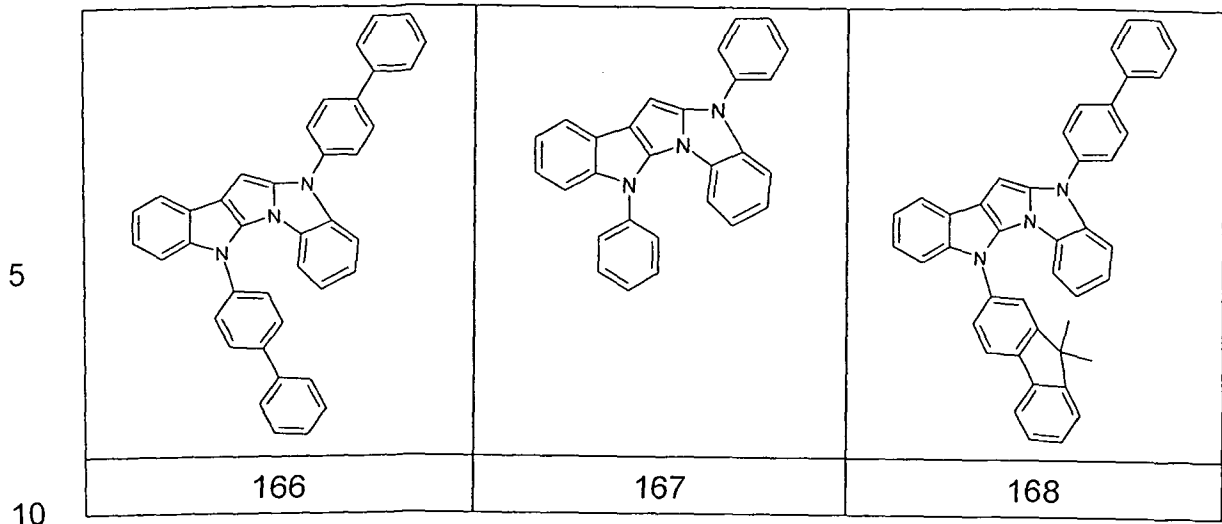
155

156

30

35





Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen kann durch dem Fachmann bekannte organische Syntheseverfahren, wie beispielsweise Hartwig-Buchwald-Reaktion und Friedel-Crafts-Alkylierung, erfolgen.

15

Im Folgenden werden als Beispiele verschiedene Synthesewege gezeigt, auf denen sich erfindungsgemäße Verbindungen herstellen lassen. Die erhaltenen Verbindungen können an beliebigen Positionen substituiert sein, gemäß der Definition der Verbindungen nach Formel (I), (II) bzw. (III). Der Übersichtlichkeit halber werden die Substituenten in den folgenden Schemata nicht explizit abgebildet, es sind also nur Grundkörper gezeigt. Dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Synthese ist bekannt, auf welche Weise, gegebenenfalls mit Hilfe von Schutzgruppentechnik, er die gewünschten Substituenten einführen kann.

20

25

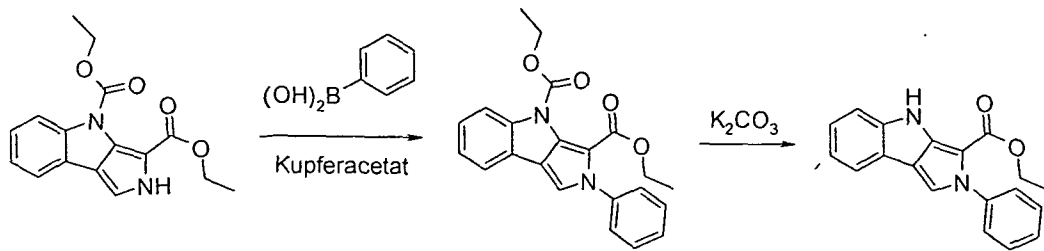
In Schema 1 ist ein Verfahren zur Synthese einer erfindungsgemäßen Verbindung nach Formel (I) gezeigt, welche als divalente Gruppe X eine Gruppe NAr aufweist, und welche als divalente Gruppe Y eine Gruppe CR₂ aufweist. Dazu wird von der gezeigten kommerziell erhältlichen Pyrrolo-Indol-Verbindung ausgegangen, welche mit einem Phenylboronsäurederivat umgesetzt wird, so dass eine Kupplung zwischen dem Pyrrol-Stickstoffatom und der Phenylgruppe stattfindet. Der in vicinaler Position zum Pyrrol-Stickstoffatom vorliegende Carbonsäureester-Rest wird nun durch Addition einer lithiumorganischen Verbindung zum tertiären Alkohol reduziert, und es wird unter sauren Bedingungen eine Ringschlussreaktion

35

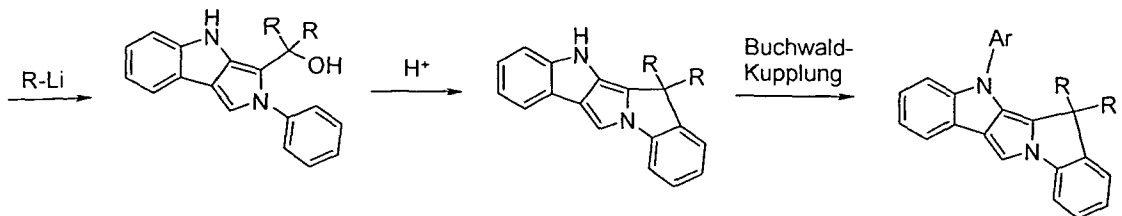
mit der Phenylgruppe durchgeführt. In einer Hartwig-Buchwald-Kupplung kann nun eine Aryl- oder Heteroarylgruppe am Stickstoffatom des Indols eingeführt werden.

Schema 1

5



10



15

R = organischer Rest
Ar = wahlweise substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe

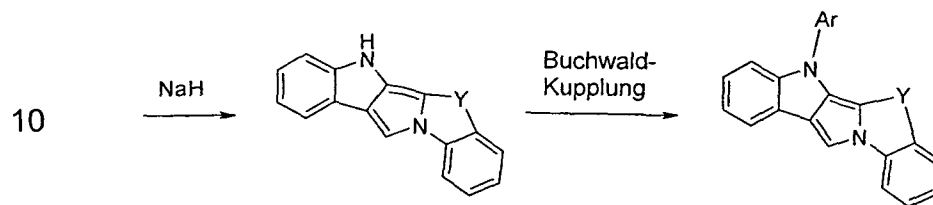
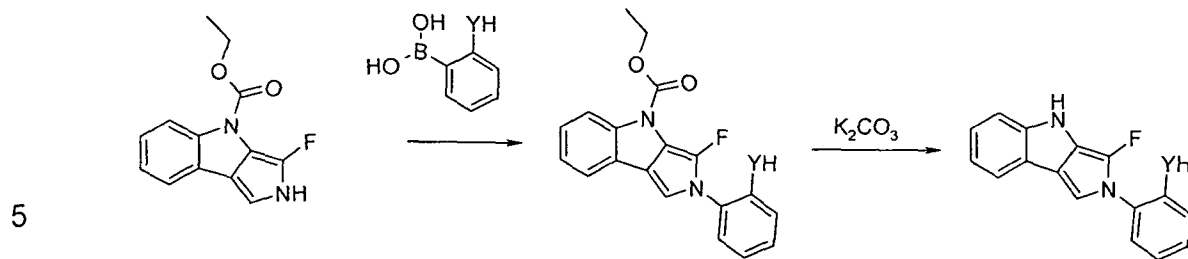
20

In Schema 2 ist ein Verfahren zur Synthese einer erfindungsgemäßen Verbindung nach Formel (I) gezeigt, welche als divalente Gruppe X eine Gruppe NAr aufweist, und welche als divalente Gruppe Y eine Gruppe O oder S aufweist. Das Verfahren unterscheidet sich von dem in Schema 1 Gezeigten im Wesentlichen dadurch, dass eine andere Ringschlussreaktion zur Einführung der Gruppe Y eingesetzt wird. Als Edukt wird ein Pyrrolo-Indolderivat eingesetzt, welches ein Fluoratom in vicinaler Position zum Pyrrol-Stickstoffatom aufweist. Es wird eine Phenylgruppe an das Pyrrol-Stickstoffatom gekuppelt, welche eine Gruppe -OH oder -SH in entsprechender Position aufweist. Die Ringschlussreaktion erfolgt nun zwischen der Gruppe -OH bzw. -SH und dem mit Fluor substituierten Kohlenstoffatom des Pyrrolrings unter stark basischen Bedingungen (NaH). Dabei wird die gewünschte O- bzw. S-Verbrückung hergestellt.

35

- 30 -

Schema 2



Y = O oder S

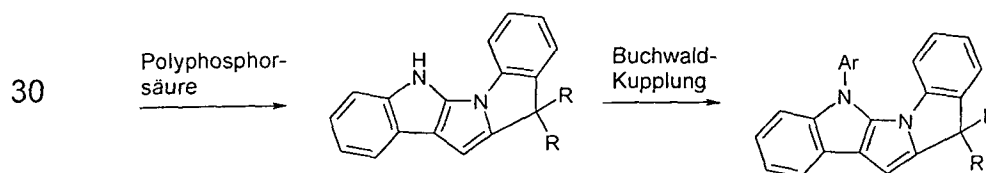
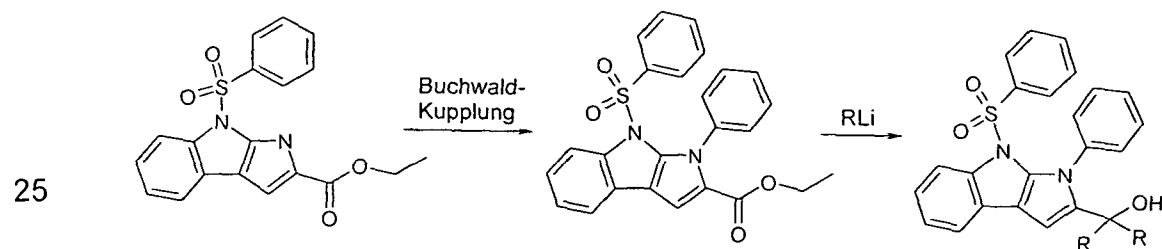
Ar = wahlweise substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe

15

In Schema 3 ist ein Verfahren zur Synthese einer erfindungsgemäßen Verbindung nach Formel (II) gezeigt. Der Syntheseweg ist weitgehend analog zu dem in Schema 1 Gezeigten, mit dem Unterschied, dass als Edukt ein isomeres Pyrrolo-Indolderivat eingesetzt wird.

20

Schema 3



Y = O oder S

Ar = wahlweise substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe

35

Die oben beschriebenen Synthesewege sollen lediglich als Beispiele dienen. Der Fachmann kann zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen auf alternative Syntheseverfahren zurückgreifen, wenn ihm dies unter den gegebenen Umständen vorteilhaft erscheint. Weiterhin kann er unter Heranziehung seines allgemeinen Fachwissens auf dem
5 Gebiet der organischen Synthesechemie die gezeigten Synthesen erweitern und/oder modifizieren, um erfindungsgemäße Verbindungen herzustellen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung
10 einer Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III), umfassend mindestens die folgenden Schritte:

- (a) eine Kupplungsreaktion zwischen dem Pyrrol-Stickstoffatom und einer Aryl- oder Heteroarylgruppe; und
- (b) eine Ringschlussreaktion zwischen dem Pyrrolring und der in Schritt (a)
15 gekuppelten Aryl- oder Heteroarylgruppe.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als
20 Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I), (II) oder (III) mit R¹ oder R² substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der
30 Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) ist die Verbindung Bestandteil einer Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder Bestandteil der Hauptkette. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche aus mindestens drei Monomereinheiten aufgebaut ist. Unter einem Polymer im Sinne der Erfindung wird eine
35 Verbindung verstanden, die aus mindestens zehn Monomereinheiten

aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (I), (II) oder (III) direkt miteinander verknüpft sein
5 oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe miteinander verknüpft sein. In verzweigten und dendritischen Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (I), (II) oder (III)
10 über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein. Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (I), (II) oder (III) in Oligomeren, Dendrimern und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III)
15 beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren
20 copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß
25 EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689 oder WO 07/006383), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere,
30 Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 07/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 06/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf
35 Triarylaminen.

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

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

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

Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann
20 und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in WO 2003/048225, WO 2004/037887 und WO 2004/037887, im Detail beschrieben.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD
30 hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, wie z. B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive
35 polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36;

Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6; WO 2002/067343 A1 und WO 2005/026144 A1.

5

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 Miniemulsionen sein.

10

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

15

20

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

25

Beispielsweise sind erfindungsgemäße Verbindungen, welche elektronenarme Gruppen wie Sechsring-Heteroarylgruppen mit einem oder mehreren Stickstoffatomen oder Fünfring-Heteroarylgruppen mit zwei oder mehr Heteroatomen enthalten, besonders zur Verwendung als Matrixmaterial für phosphoreszierende Dotanden, als Elektronentransportmaterial oder als Lochblockiermaterial geeignet.

30

35

Weiterhin sind erfindungsgemäße Verbindungen, welche mit aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit aromatischen Ringsystemen mit 12 bis 20 aromatischen Ringatomen, und/oder mit einer oder mehreren Arylaminogruppen substituiert sind, besonders zur Verwendung als Lochtransportmaterialien oder zur Verwendung als fluoreszierende Dotanden geeignet.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht, als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht oder als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht eingesetzt. Weiterhin bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt. Sie können aber auch in anderen Schichten und/oder Funktionen eingesetzt werden, beispielsweise als fluoreszierende Dotanden in einer emittierenden Schicht oder als Loch- oder Elektronenblockiermaterialien.

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

Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III). Dabei sind die elektronischen Vorrichtungen bevorzugt ausgewählt aus den oben genannten Vorrichtungen. Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch

gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht, die eine emittierende Schicht, eine Elektronentransportschicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) enthält.

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

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend
25 einen oder mehrere phosphoreszierende Dotanden eingesetzt wird. Dabei kann die Verbindung in unterschiedlichen Schichten, bevorzugt in einer Elektronentransportschicht, einer Lochtransportschicht, einer Lochinjektionsschicht oder in der emittierenden Schicht verwendet werden. Die Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) kann aber auch
30 erfindungsgemäß in einer elektronischen Vorrichtung, enthaltend einen oder mehrere fluoreszierende Dotanden und keine phosphoreszierenden Dotanden, eingesetzt werden.

Als phosphoreszierende Dotanden (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise
35

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

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

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

Weitere Beispiele für geeignete phosphoreszierende Dotanden können der in einem späteren Abschnitt folgenden Tabelle entnommen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III) als Matrixmaterial in Kombination mit einem oder mehreren Dotanden, vorzugsweise phosphoreszierenden Dotanden, eingesetzt. Die Verbindungen sind insbesondere dann zur Verwendung als Matrixmaterial geeignet, wenn sie eine oder mehrere elektronenarme Gruppen enthalten, wie zum Beispiel Sechsring-Heteroarylgruppen mit einem oder mehreren Stickstoffatomen oder Fünfring-Heteroarylgruppen mit zwei oder mehr Stickstoffatomen.

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

5

Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht beträgt in diesem Fall zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 92.0 und 99.5 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 85.0 und 97.0 Vol.-%.

10

Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 0.5 und 8.0 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 3.0 und 15.0 Vol.-%.

15

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

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III) als eine Komponente von Mixed-Matrix-Systemen verwendet. Die Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei verschiedene Matrixmaterialien. Bevorzugt stellt dabei eines der beiden Materialien ein Material mit Lochtransportierenden Eigenschaften und das andere Material ein Material mit elektronen-transportierenden Eigenschaften dar. Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können dabei in einem Verhältnis von 1:50 bis 1:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 1:1 und ganz

30

35

besonders bevorzugt 1:6 bis 1:1 vorliegen. Bevorzugt werden Mixed-Matrix-Systeme in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt.

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

Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixkomponenten eines Mixed-Matrix-Systems eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone,
15 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-Bis-carbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729,
20 JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172,
25 Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß
30 WO 2010/054730, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, oder verbrückte Carbazole, z. B. gemäß WO 2011/088877 und WO 2011/128017.

35 Bevorzugte phosphoreszierende Dotanden zur Verwendung in Mixed-Matrix-Systemen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen sind

die in einer folgenden Tabelle aufgeführten phosphoreszierenden Dotanden.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III) als Lochtransportmaterial eingesetzt. Die Verbindungen werden dann bevorzugt in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen der Lochinjektionsschicht und der Emissionsschicht liegt. Die Verbindungen sind insbesondere dann zur Verwendung als Lochtransportmaterial geeignet, wenn sie mit einem oder mehreren aromatischen Ringsystemen mit 12 bis 20 aromatischen Ringatomen und/oder mit einer oder mehreren Arylaminogruppen substituiert sind.

15 Wird die Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht eingesetzt, so kann die Verbindung als Reinmaterial, d.h. in einem Anteil von 100 % in der Lochtransportschicht eingesetzt werden, oder sie kann in Kombination mit weiteren Verbindungen, insbesondere p-Dotanden, in der Lochtransportschicht eingesetzt werden.

20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die die Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III) als fluoreszierende Dotanden in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Die Verbindungen sind insbesondere dann zur Verwendung als fluoreszierende Dotanden geeignet, wenn sie mit einem oder mehreren aromatischen Systemen, bevorzugt aromatischen Systemen enthaltend 12 bis 20 aromatische Ringatome, substituiert sind. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden bevorzugt als grüne oder blaue Emmitter verwendet.

30 Der Anteil der Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) als Dotand in der Mischung der emittierenden Schicht beträgt in diesem Fall zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 0.5 und 8.0 Vol.-%. Entsprechend beträgt der Anteil

des Matrixmaterials zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 92.0 und 99.5 Vol.-%.

5 Bevorzugte Matrixmaterialien zur Verwendung in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als fluoreszierende Dotanden sind in einem der folgenden Abschnitte aufgeführt. Sie entsprechen den als bevorzugt aufgeführten Matrixmaterialien für fluoreszierende Dotanden.

10 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen als Elektronentransportmaterialien in einer Elektronentransportschicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt. In diesem Fall ist es bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine oder mehrere elektronenarme Gruppen wie z. B. Sechsring-Heteroarylgruppen mit einem
15 oder mehreren Stickstoffatomen oder Fünfring-Heteroarylgruppen mit zwei oder mehr Heteroatomen aufweisen.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese
20 Emissionsschichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues oder gelbes oder orangefarbenes oder rotes
25 Licht emittieren, wobei die verschiedenen Farben in dieser Ausführungsform der Erfindung zusammen weißes Licht ergeben. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei eine oder mehrere dieser Schichten eine Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) enthalten kann und wobei die
30 drei Schichten blaue, grüne und orangefarbene oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Ebenso eignen sich in solchen Systemen für weiße Emission Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen. Alternativ und/oder zusätzlich können die erfindungsgemäßen
35 Verbindungen in solchen Systemen auch in einer Lochtransportschicht

oder Elektronentransportschicht oder in einer anderen Schicht vorhanden sein.

Im Folgenden werden die in den elektronischen Vorrichtungen enthaltend eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen bevorzugt eingesetzt weiteren Funktionsmaterialien aufgeführt.

5

Besonders geeignete phosphoreszierende Dotanden stellen die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen dar.

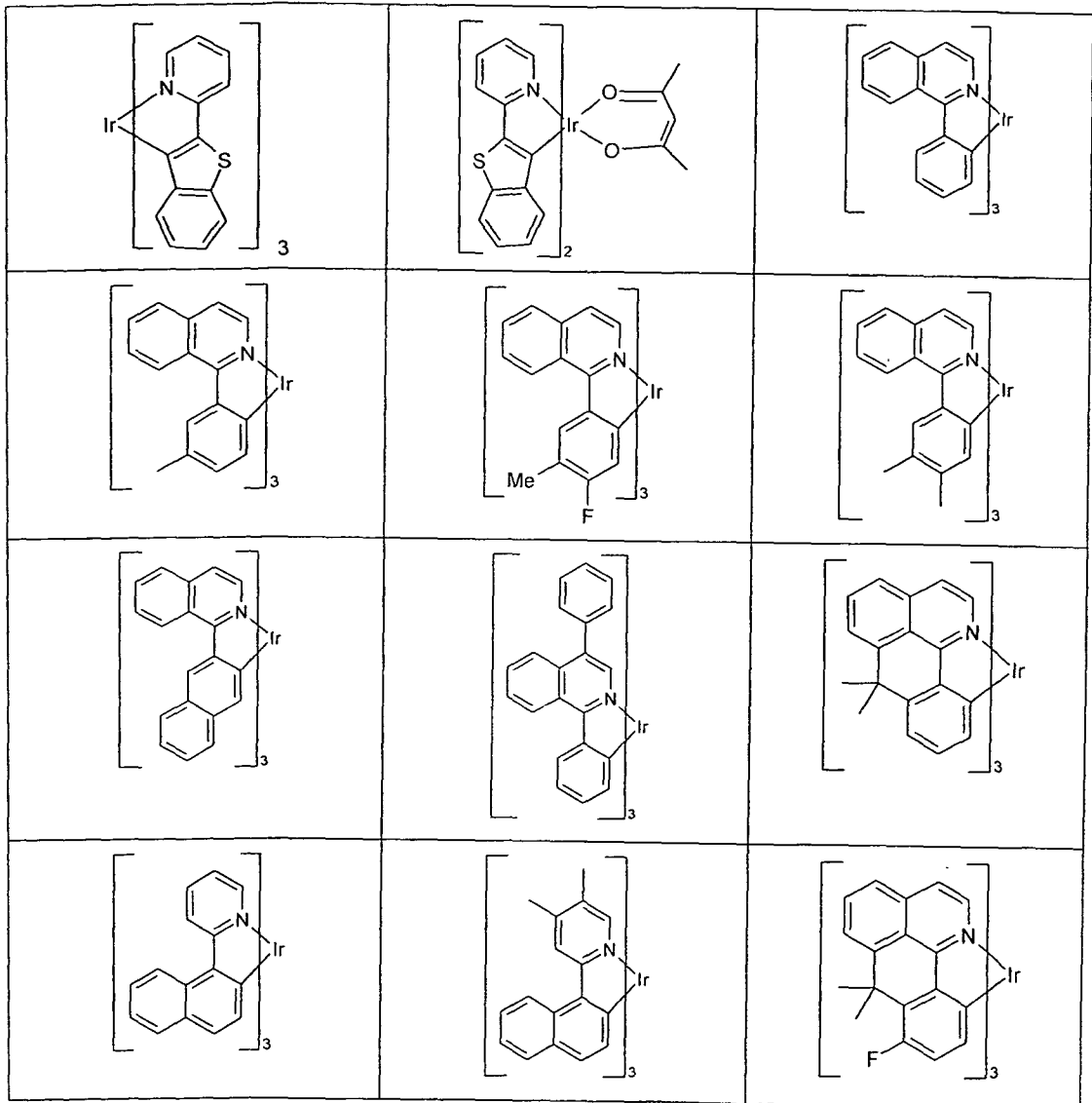
10

15

20

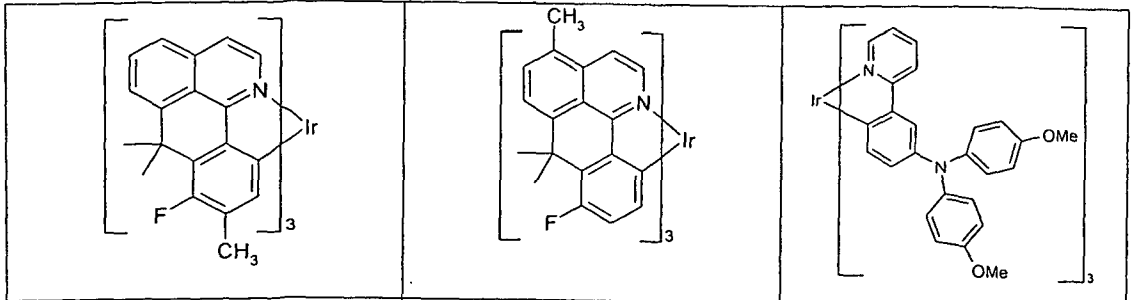
25

30

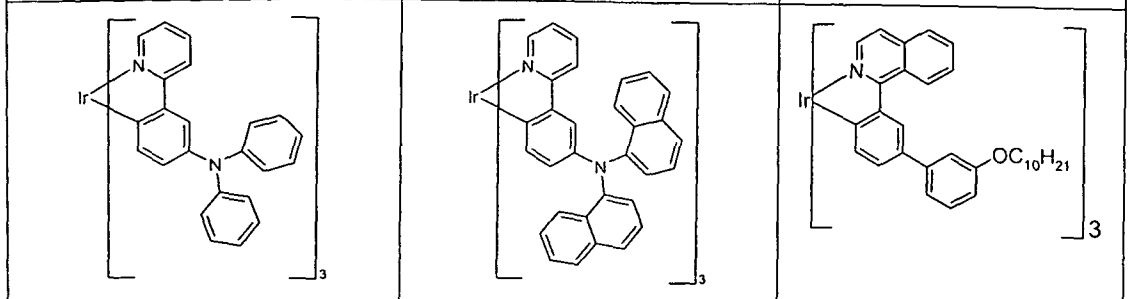


35

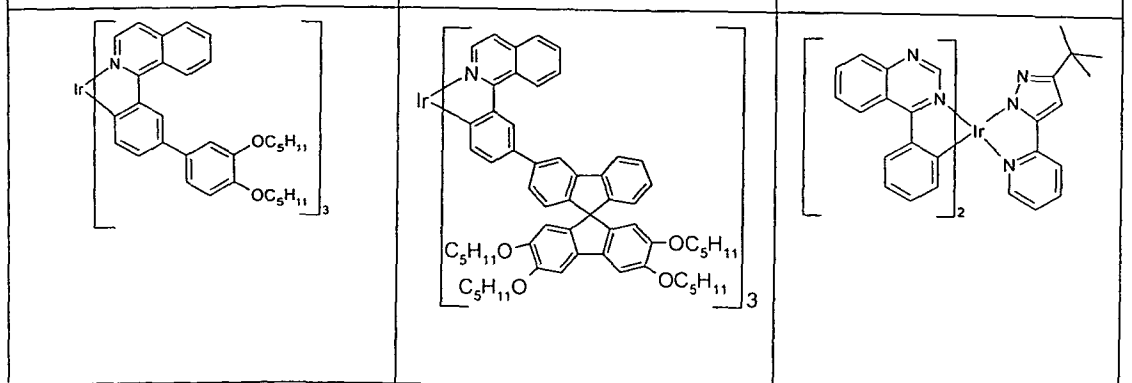
5



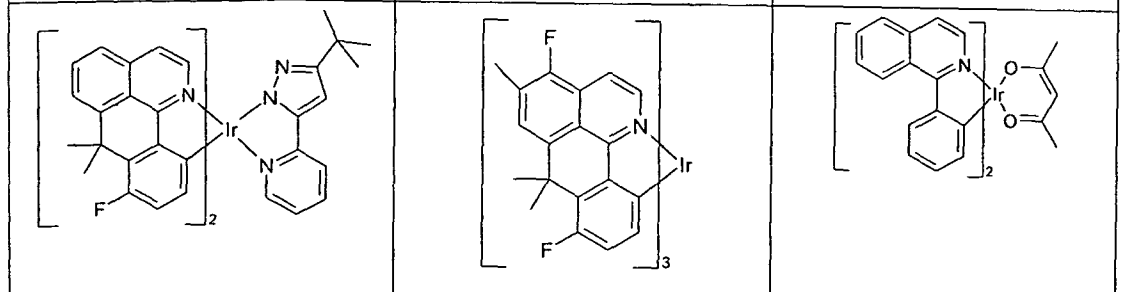
10



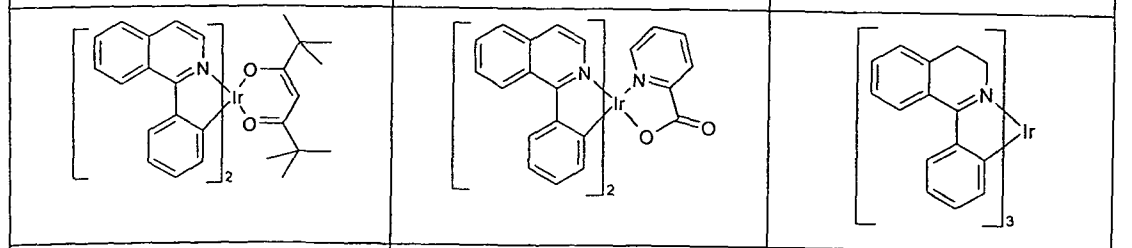
15



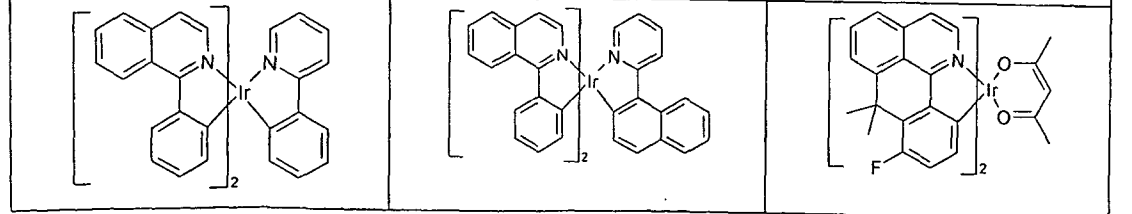
20



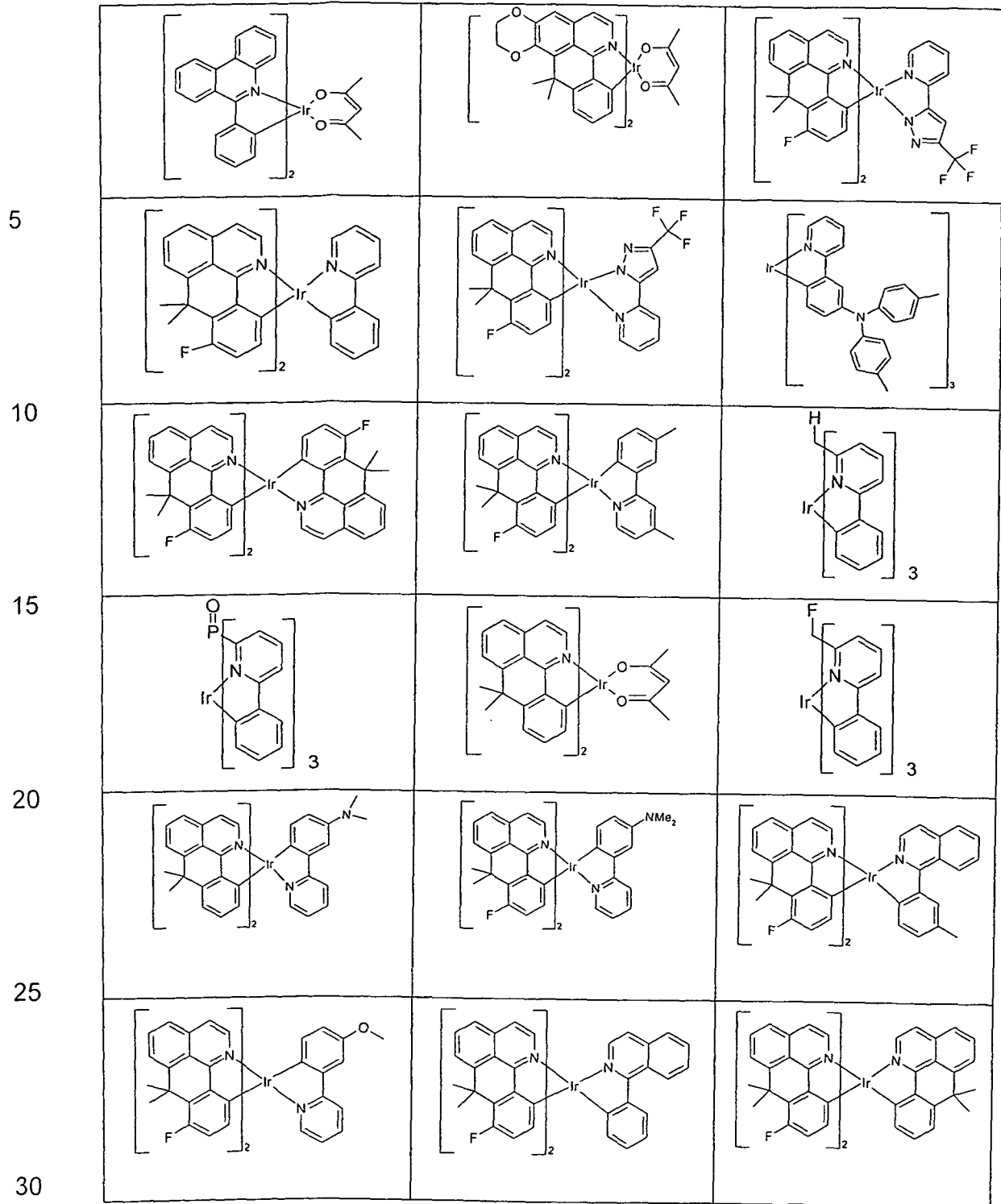
25



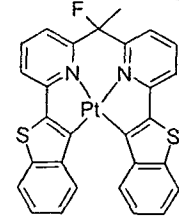
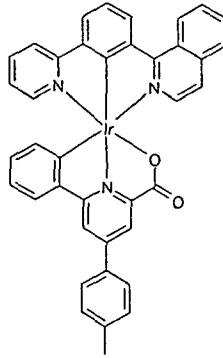
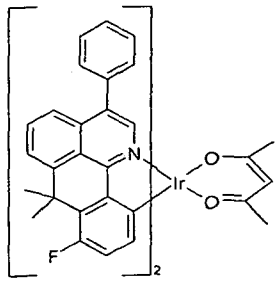
30



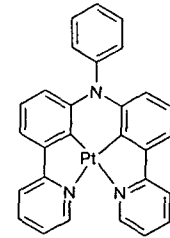
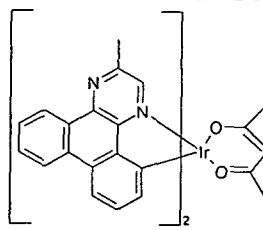
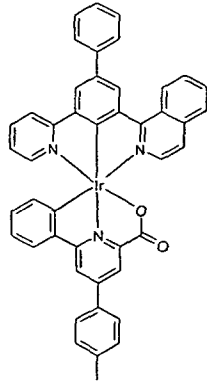
35



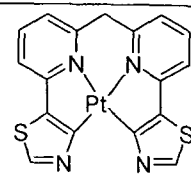
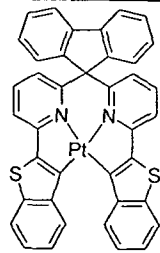
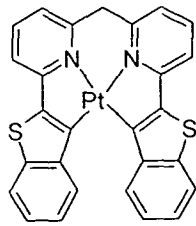
5



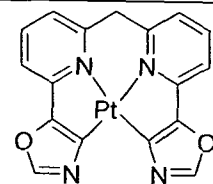
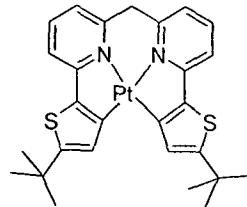
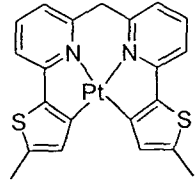
10



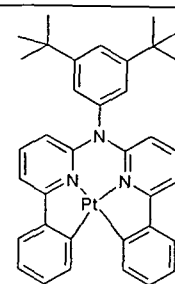
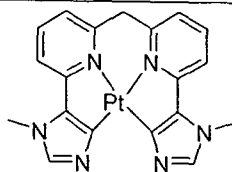
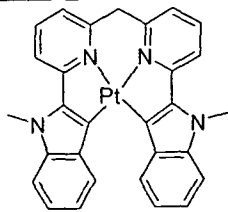
15



20

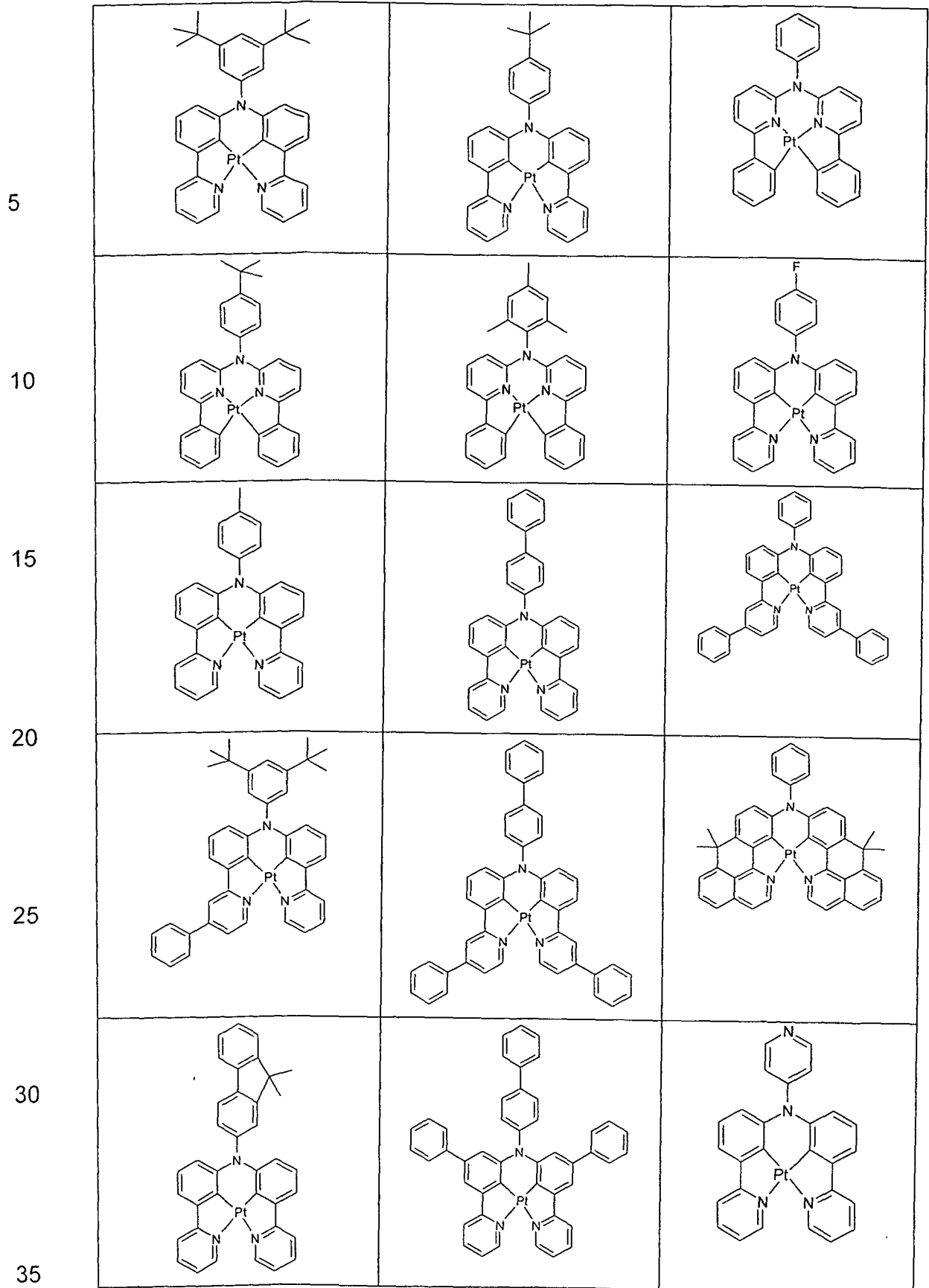


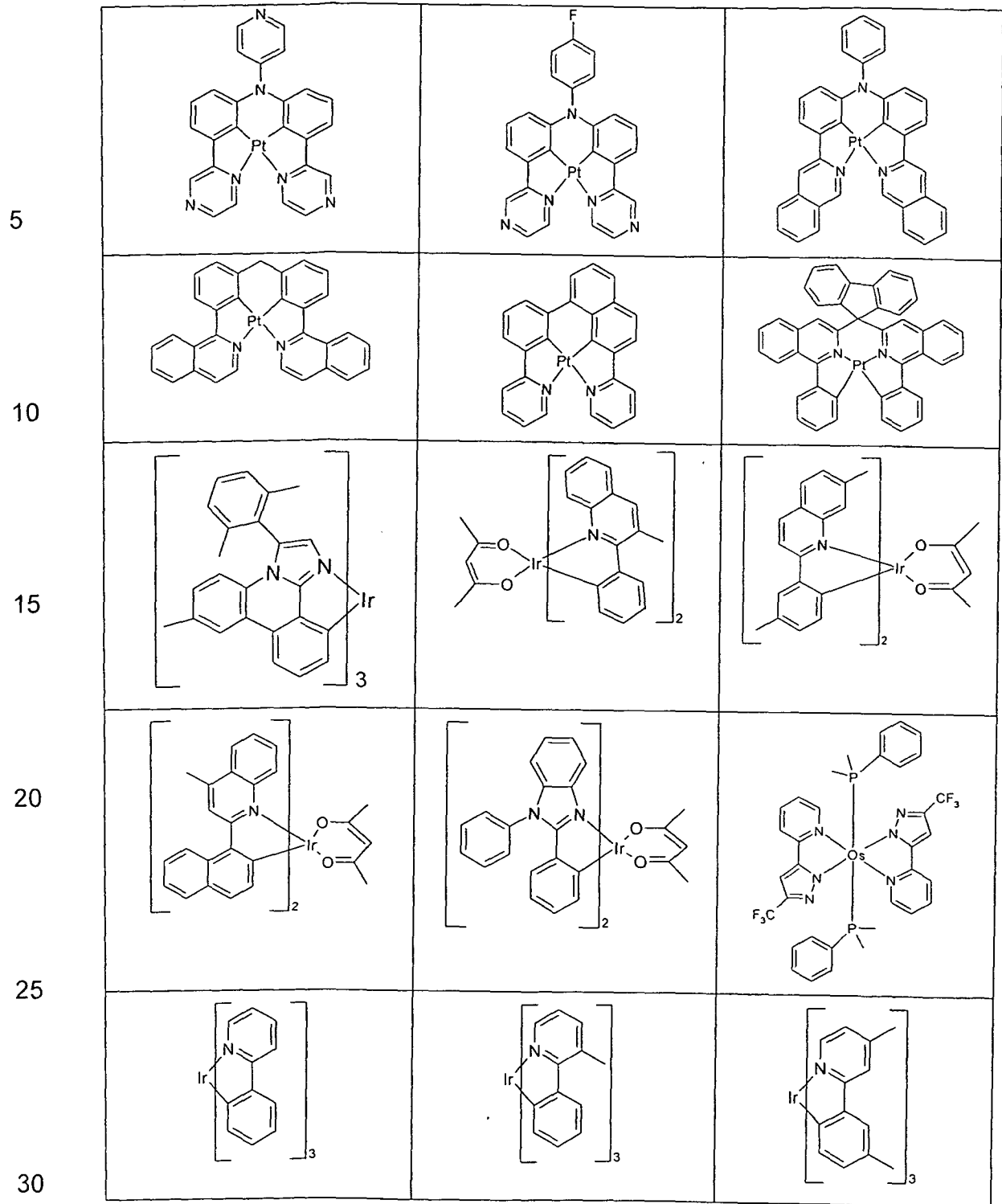
25



30

35





5

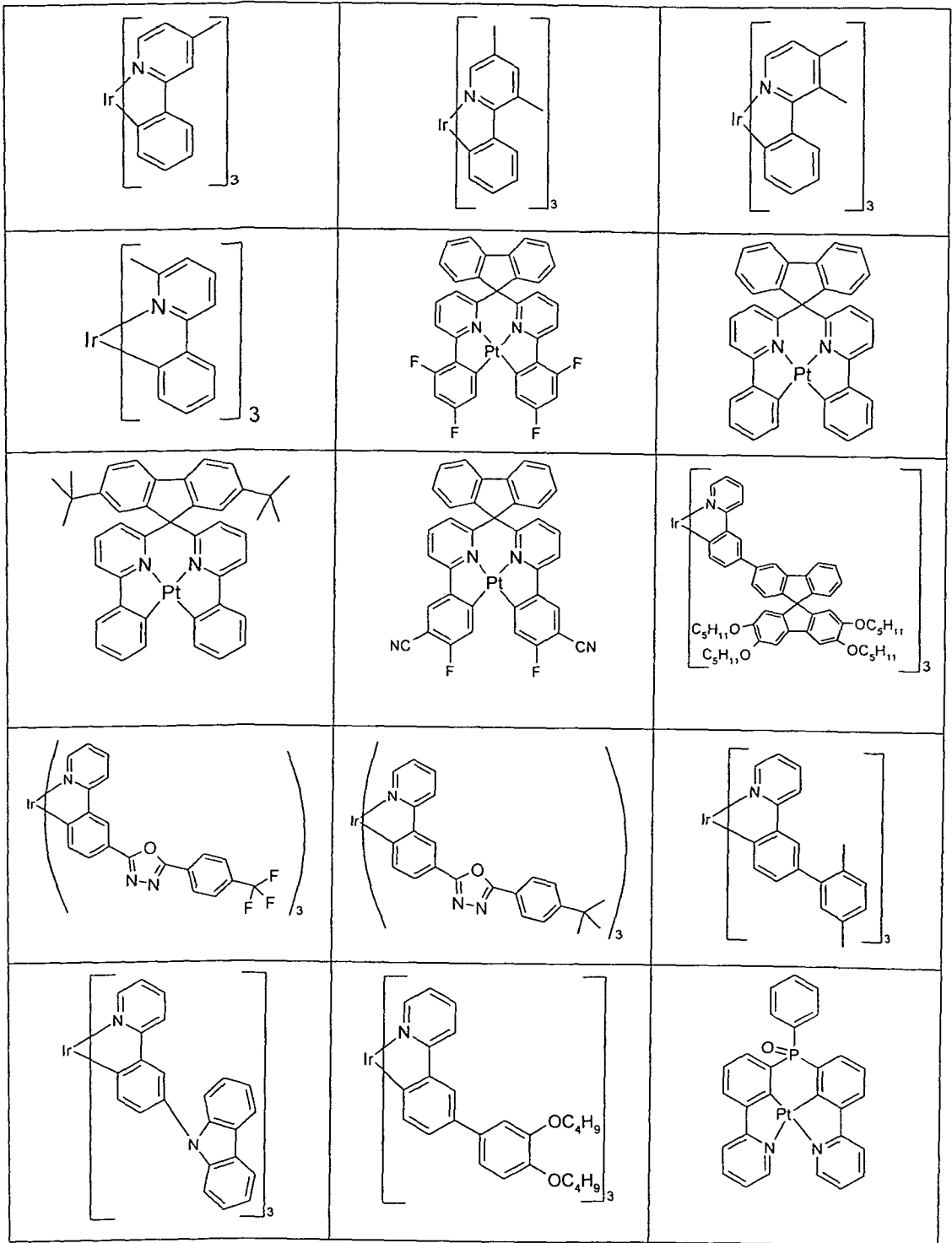
10

15

20

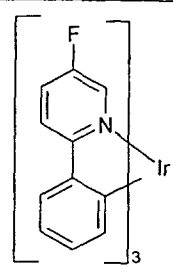
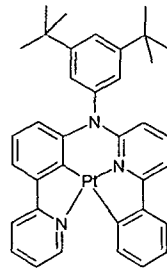
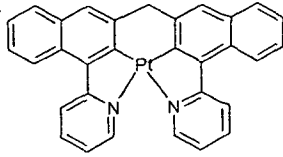
25

30

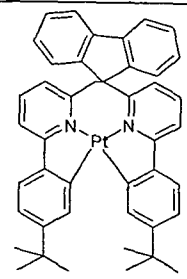
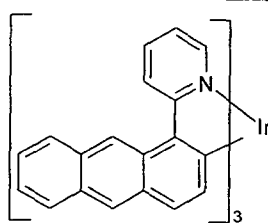
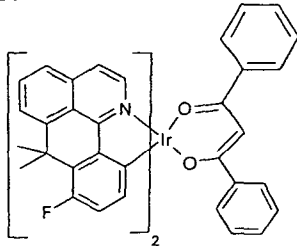


35

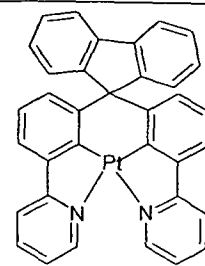
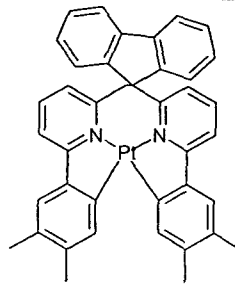
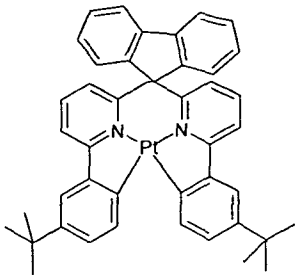
5



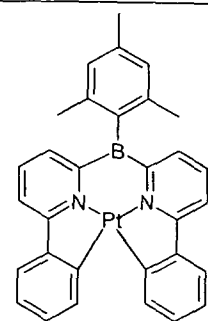
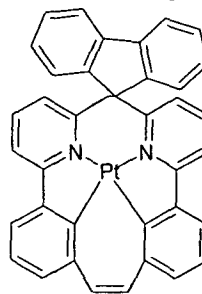
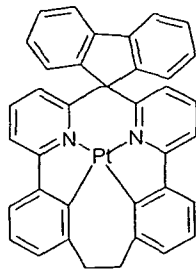
10



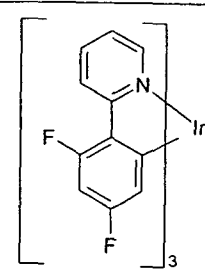
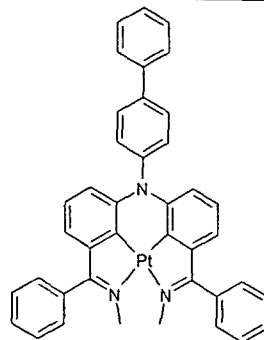
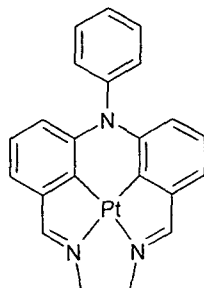
15



20

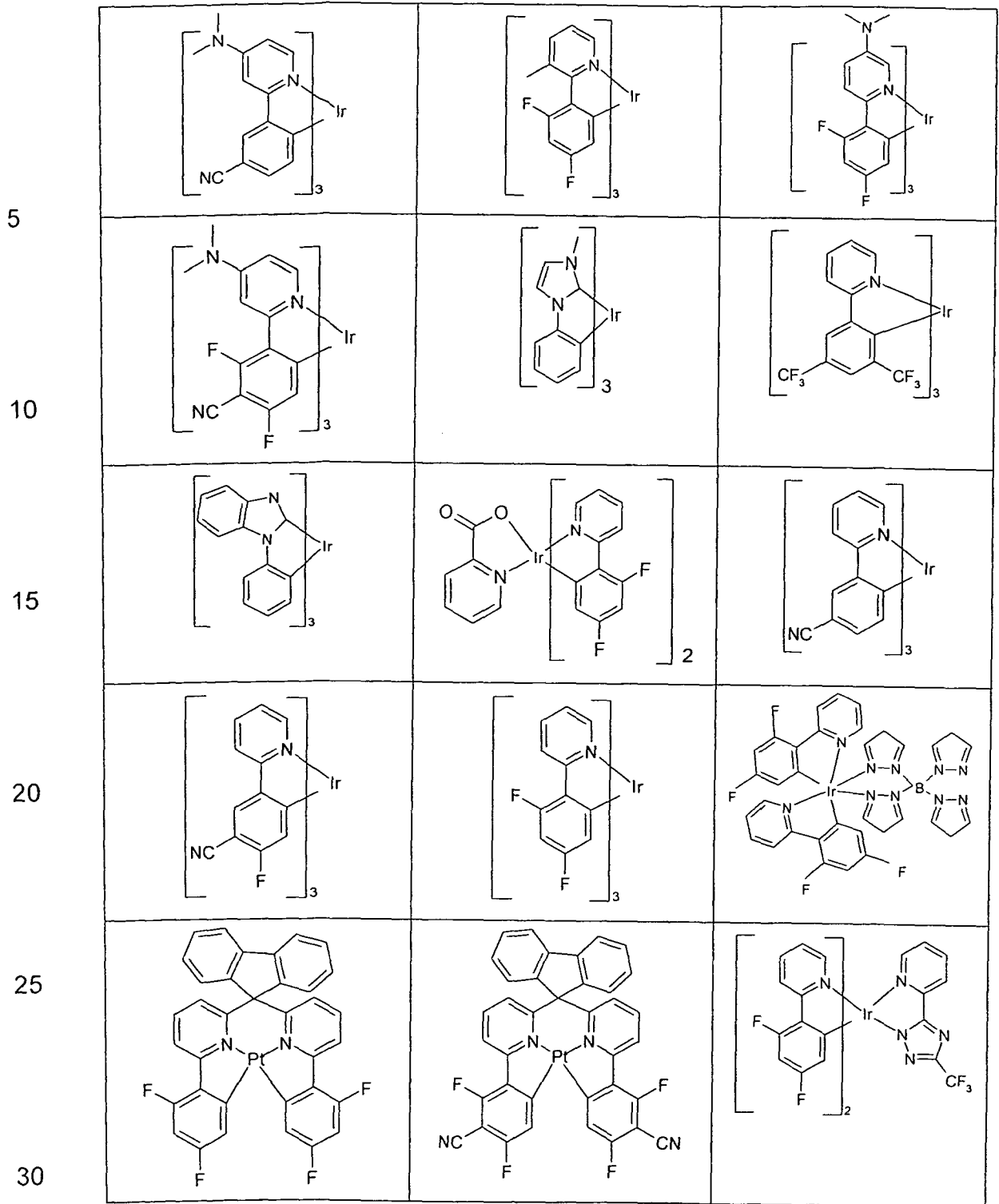


25

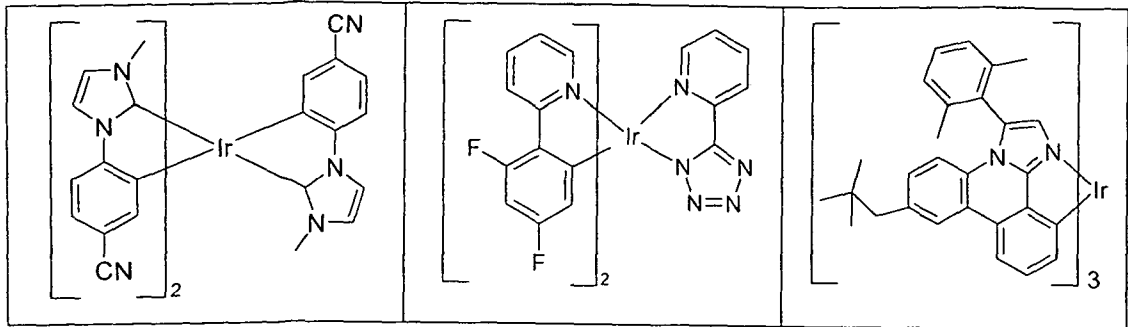


30

35



5



10

15

20

25

30

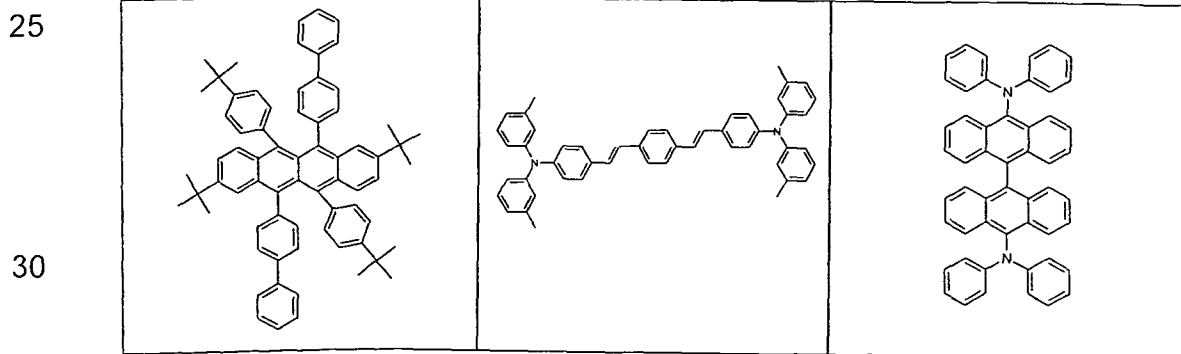
35

Bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein können. Entsprechende Styrylphosphine und Styrylether sind in Analogie zu den Aminen definiert. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischem Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischem Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischem

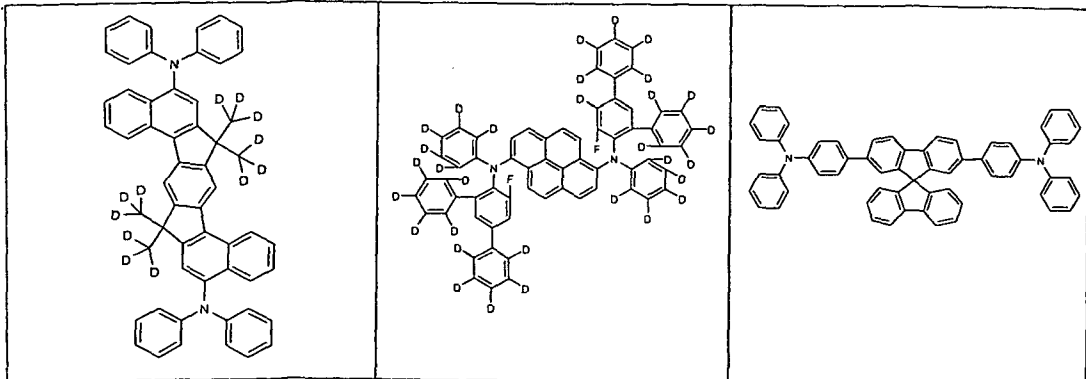
Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9, 10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind gewählt aus Indenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2006/122630, Benzoidenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2008/006449, und Diben-

zoidenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2007/140847. Beispiele für fluoreszierende Dotanden aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die fluoreszierenden Dotanden, die in WO 2006/000388, WO 2006/058737, WO 2006/000389, WO 2007/065549 und WO 2007/115610 beschrieben sind. Weiterhin bevorzugt sind die in DE 102008035413 offenbarten kondensierten Kohlenwasserstoffe. Weiterhin können die Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III) als fluoreszierende Dotanden verwendet werden.

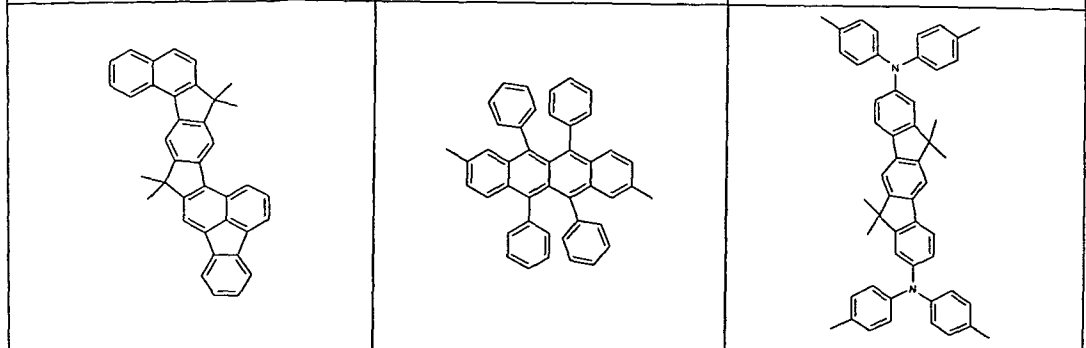
Geeignete fluoreszierende Dotanden sind weiterhin die in der folgenden Tabelle abgebildeten Strukturen, sowie die in JP 2006/001973, WO 2004/047499, WO 2006/098080, WO 2007/065678, US 2005/0260442 und WO 2004/092111 offenbarten Derivate dieser Strukturen.



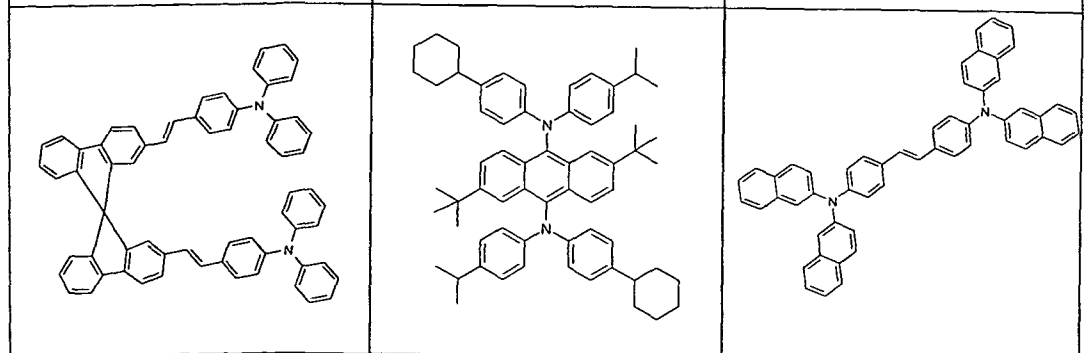
5



10

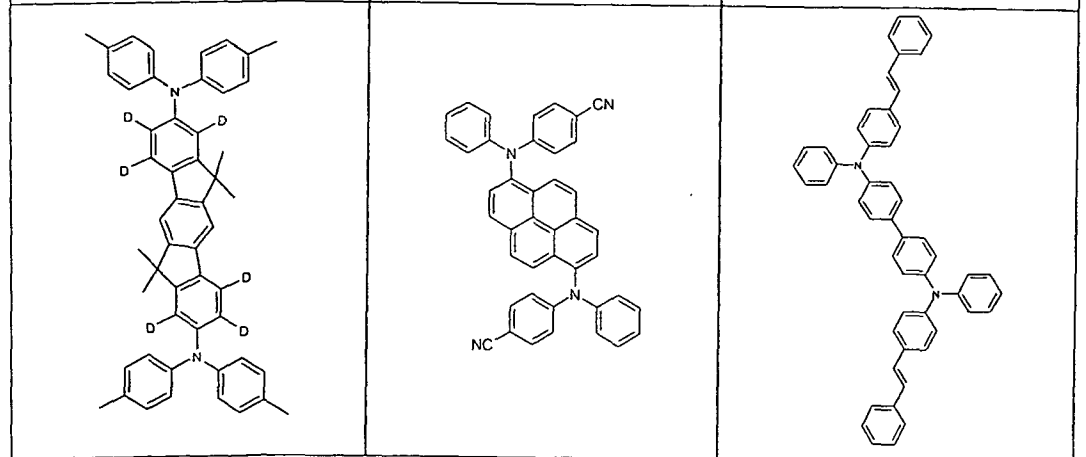


15



20

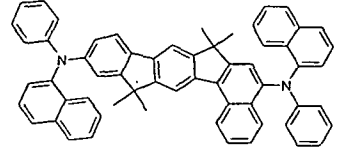
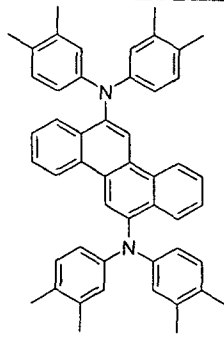
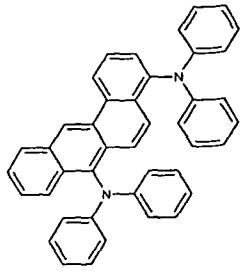
25



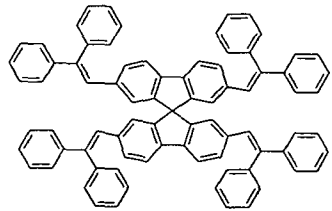
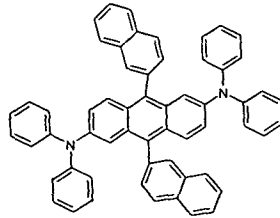
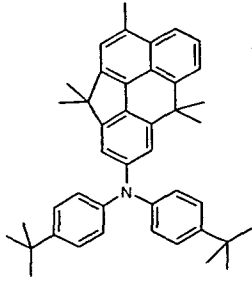
30

35

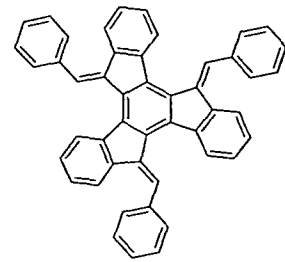
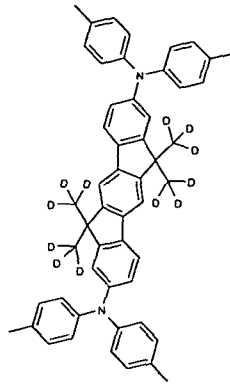
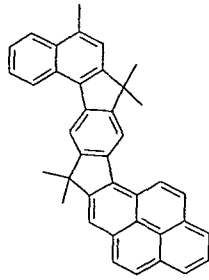
5



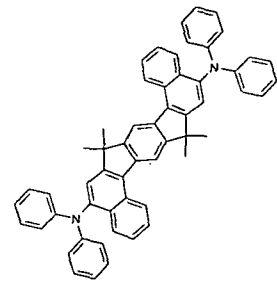
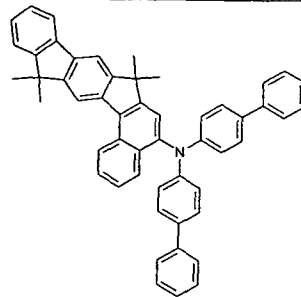
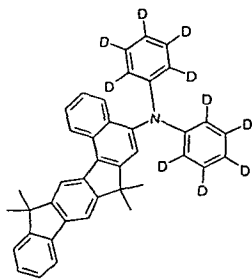
10



15



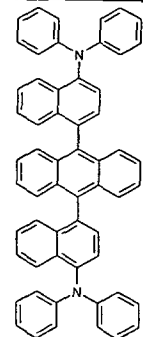
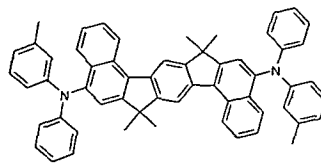
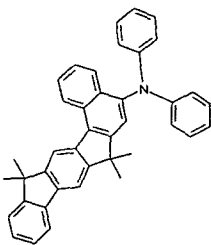
20

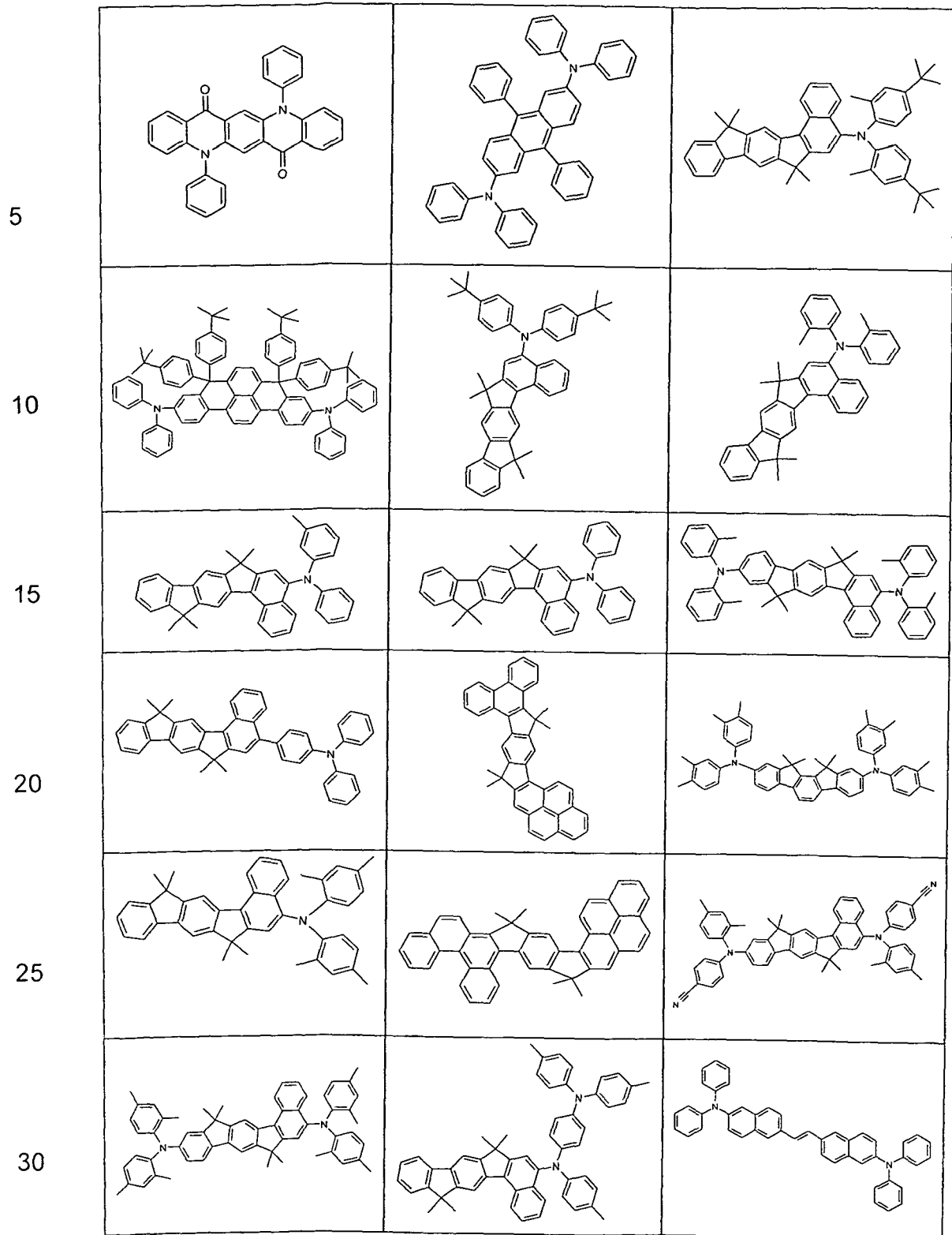


25

30

35

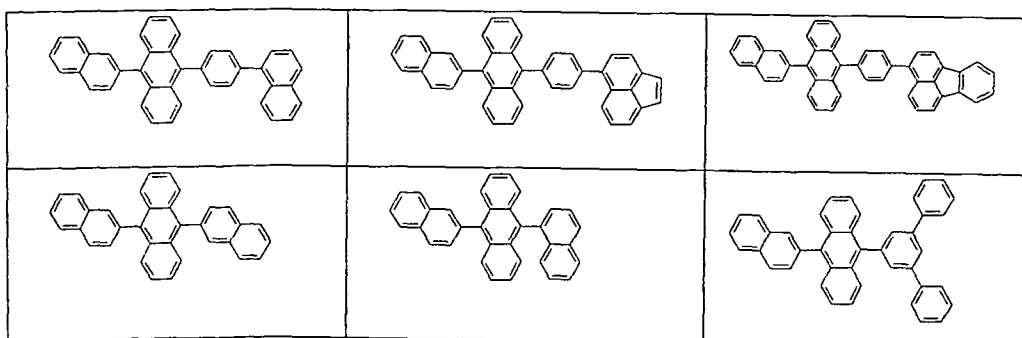




Als Matrixmaterialien, bevorzugt für fluoreszierende Dotanden, kommen
 Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte
 Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B.

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

Geeignete Matrixmaterialien, bevorzugt für fluoreszierende Dotanden, sind
 beispielsweise die in der folgenden Tabelle abgebildeten Materialien,
 sowie Derivate dieser Materialien, wie sie in WO 2004/018587,
 25 WO 2008/006449, US 5935721, US 2005/0181232, JP 2000/273056,
 EP 681019, US 2004/0247937 und US 2005/0211958 offenbart werden.



5

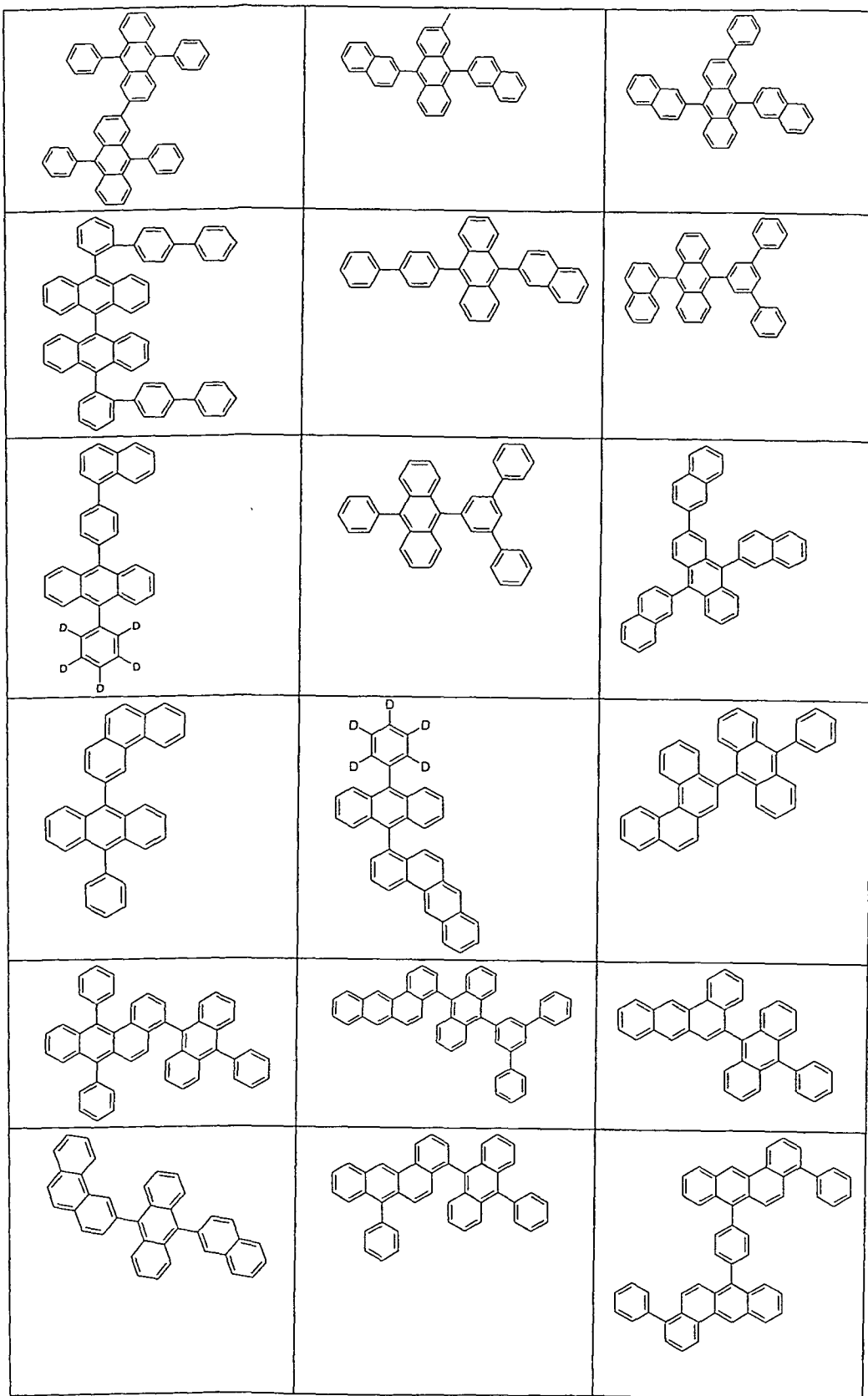
10

15

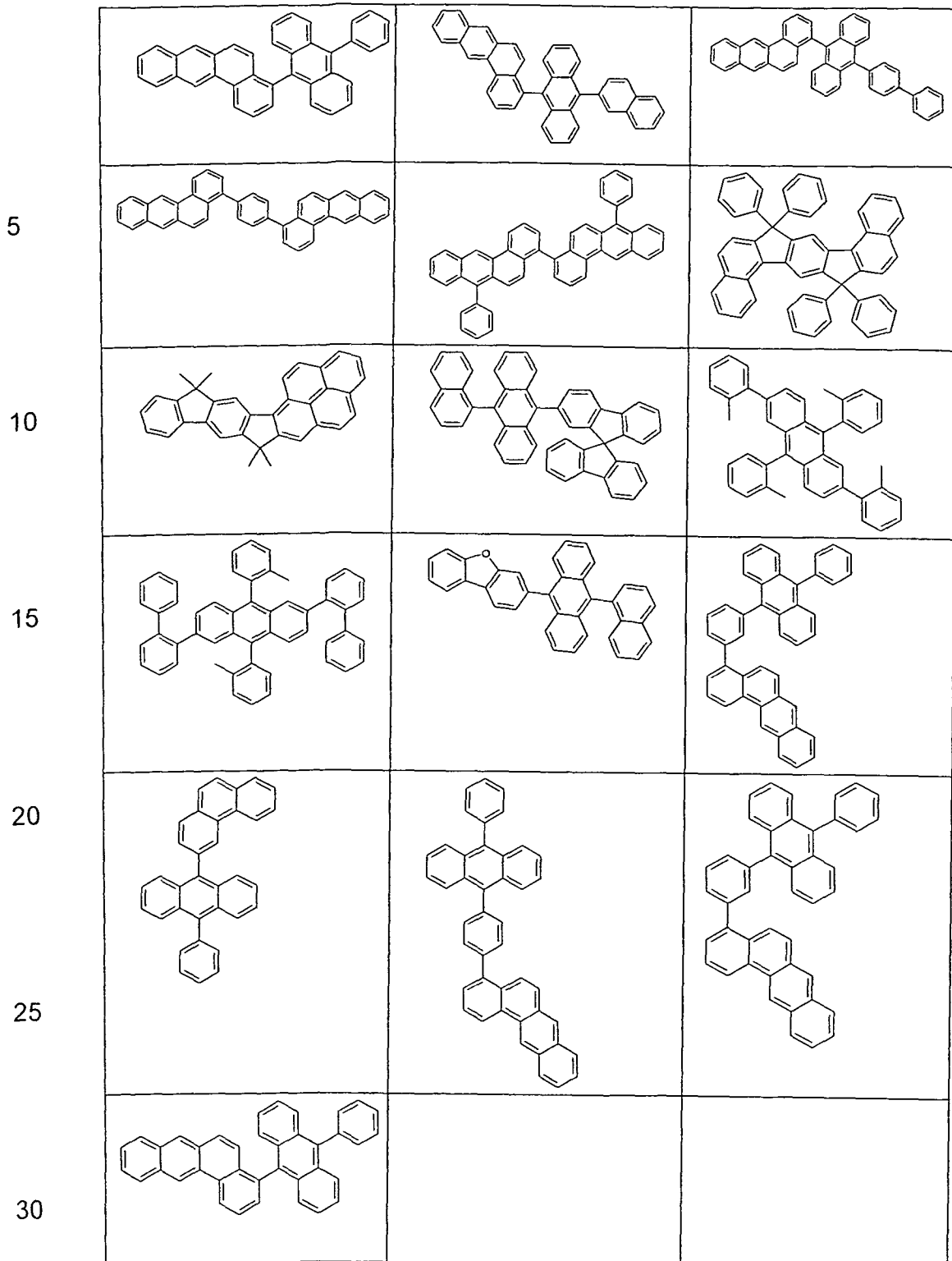
20

25

30



35



Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions-
 bzw. Lochtransportschicht oder in der Elektronentransportschicht der
 erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung

35

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

- 5 Als Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich
- 10 Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen
- 15 der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Ba/Ag oder Mg/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride,
- 20 aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.
- 25 Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwen-
- 30 dungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (organische Solarzelle) oder die Auskopplung von Licht (OLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-
- 35 Oxid (ITO) oder Indium-Zink-Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin

leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

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

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

15 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
20 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 (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

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

35

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

5 Die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen können in Displays, als Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen sowie als Lichtquellen in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen (z.B. Lichttherapie) eingesetzt werden.

10

Bei Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III) in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können einer oder mehrere der im Folgenden genannten Vorteile realisiert werden:

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich sehr gut zur Verwendung als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden sowie zur Verwendung als Elektronentransportmaterialien. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in diesen Funktionen werden gute Leistungseffizienzen, geringe Betriebsspannungen und gute Lebensdauern der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen erhalten.

20

Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen durch eine hohe Oxidationsstabilität in Lösung aus, was sich vorteilhaft bei der Aufreinigung und Handhabung der Verbindungen sowie bei ihrer Verwendung in elektronischen Vorrichtungen auswirkt.

25

Ferner sind die erfindungsgemäßen Verbindungen temperaturstabil und können somit weitgehend zersetzungsfrei sublimiert werden. Die Aufreinigung der Verbindungen wird dadurch erleichtert, und die Verbindungen können in höherer Reinheit erhalten werden, was sich positiv auf die Leistungsdaten der elektronischen Vorrichtungen enthaltend die Materialien auswirkt. Insbesondere können dadurch Vorrichtungen mit längeren operativen Lebensdauern hergestellt werden.

30
35

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

5

A) Synthesebeispiele

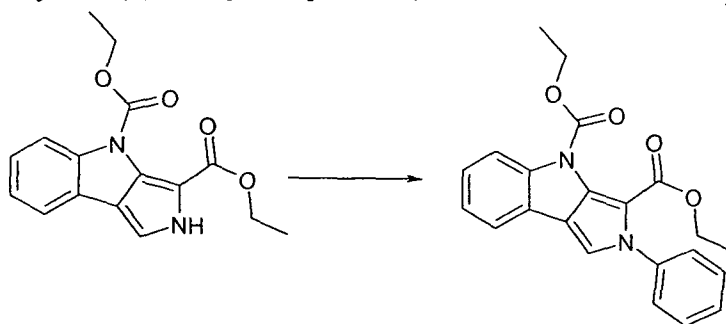
Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Edukte bzw. Reaktanden können z.B. Pyrrolo[3,4-b]indol-3,4(2H)-dicarbonsäure-3,4-dimethylester (*Science of Synthesis* 2002, 9,441-552), 2-(3-Bromphenyl)-4,6-diphenyl-pyrimidin, 4-(3-Bromphenyl)-4,6-diphenyl-pyrimidin, 4-(3,5-Dibromphenyl)-4,6-diphenyl-pyrimidin (WO 2005/085387) und 2-(3,5-Dibromphenyl)-4,6-diphenyl-pyrimidin eingesetzt werden.

15

Beispielverbindung 1

a) 2-Phenyl-2H-pyrrolo[3,4-b]indol-3,4-dicarbonsäurediethylester

20



25

53 g (176 mmol) Pyrrolo[3,4-b]indol-3,4(2H)-dicarbonsäurediethylester und 129 g (1059 mmol) Phenylboronsäure werden in 2000 mL Dichloromethan gelöst und entgast. Es wird mit 71 mL Triarylamin und mit 40 g (356 mmol) Kupfer(II)acetat und 111 g Molekularsieb (0.4 NM) versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei Raumtemperatur für 80 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit

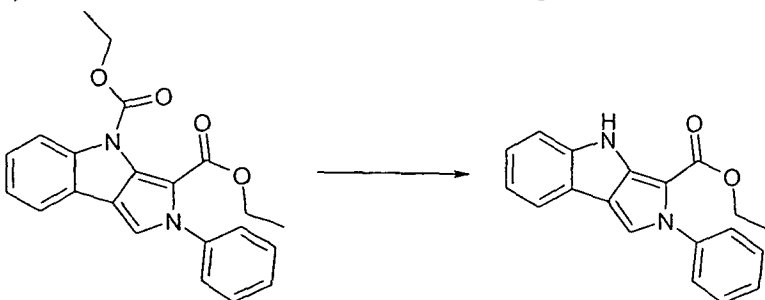
35

- 63 -

Toluol/Heptan (1:2) gereinigt. Ausbeute: 55.4 g (141 mmol), 80 % der Theorie.

b) 2-Phenyl-2,4-dihydro-pyrrolo[3,4-b]indol-3-carbonsäureethylester

5



10

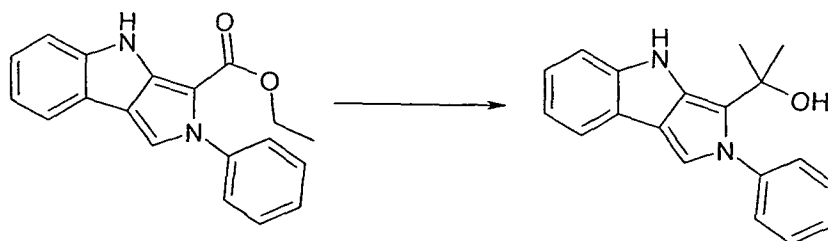
37,6 g (100 mmol) 2-Phenyl-2H-pyrrolo[3,4-b]indol-3,4-dicarbonsäurediethylester werden mit einer Lösung von 41g (300 mmol) K_2CO_3 in 1500 mL MeOH-H₂O (3:1) versetzt und 2h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Dichloromethan extrahiert und nach Phasentrennung getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt. Ausbeute: 19.7 g (65 mmol), 65 % der Theorie.

15

20

c) 2-(2-Phenyl-2,4-dihydro-pyrrolo[3,4-b]indol-3-yl)-propan-2-ol

25



30

64.7 g (213 mmol) 2-Phenyl-2,4-dihydro-pyrrolo[3,4-b]indol-3-carbonsäureethylester werden in 1500 mL getrocknetem THF gelöst und entgast. Es wird auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 40 min mit 569 ml (854 mmol) Methyllithium versetzt. Man lässt innerhalb 1 h bis auf -40 °C erwärmen und kontrolliert die Umsetzung via DC. Nach vollständiger

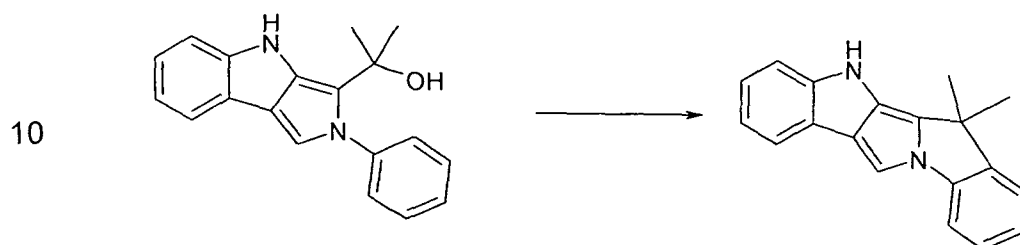
35

- 64 -

Umsetzung wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorsichtig mit MeOH gequenchet. Die Reaktionslösung wird auf 1/3 eingengt und mit 1 L Methylenchlorid versetzt und gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und eingengt. Ausbeute: 55.5 g (191 mmol), 90 % d. Th., Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ ca. 94 %.

5

d) Zwischenstufe d)



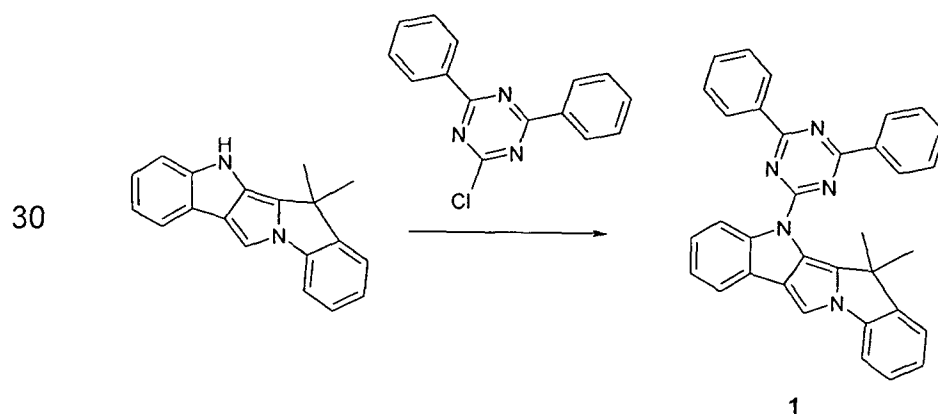
15

12.6 g (43.6 mmol) 2-(2-Phenyl-2,4-dihydro-pyrrolo[3,4-b]indol-3-yl)propan-2-ol werden in 1200 mL entgastem Toluol gelöst und mit einer Suspension aus 40 g Polyphosphorsäure und 28 mL Methansulfonsäure versetzt und für 1 h auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der mit Methylenchlorid/THF (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20%iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und über MgSO_4 getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan ausgerührt. Ausbeute: 10.8 g (39 mmol), 92% d. Th., Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ ca. 98 %.

20

e) Beispielverbindung 1

25



35

- 65 -

68 g (250 mmol) der Zwischenstufe d) werden in 1000 mL Dimethylformamid unter Schutzatmosphäre gelöst und mit 13.8 g NaH 60%ig in Mineralöl (345 mmol) versetzt. Nach 1 Stunde bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 73 g (270 mmol) 2-Chlor-4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin in 1000 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9%, Ausbeute 99 g (79 %).

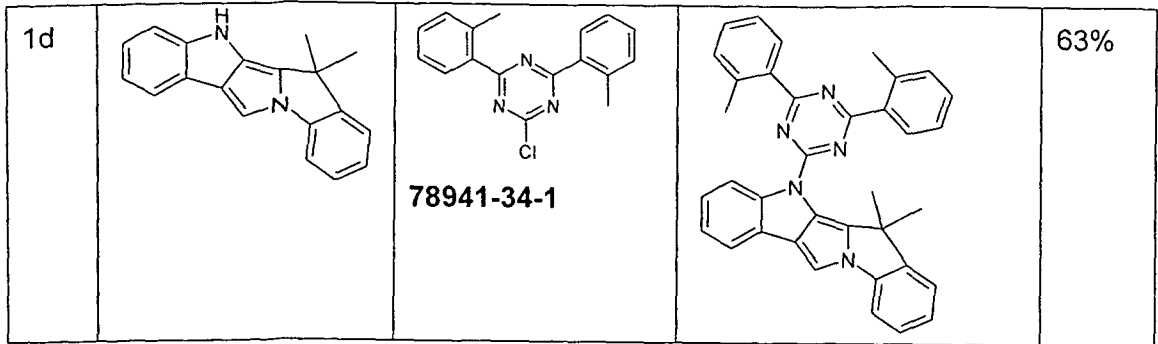
Nach analogen Synthesevorschriften werden die folgenden Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
1b				65%
		804548-71-8		
1c				77%
		182918-13-4		

35

- 66 -

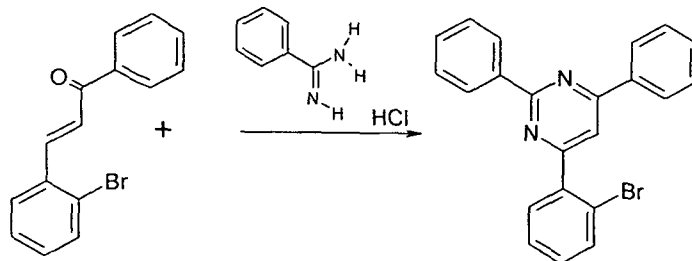
5



10

Synthese der Zwischenstufe 4-(2-Brom-phenyl)-2,6-diphenyl-pyrimidin

15



20

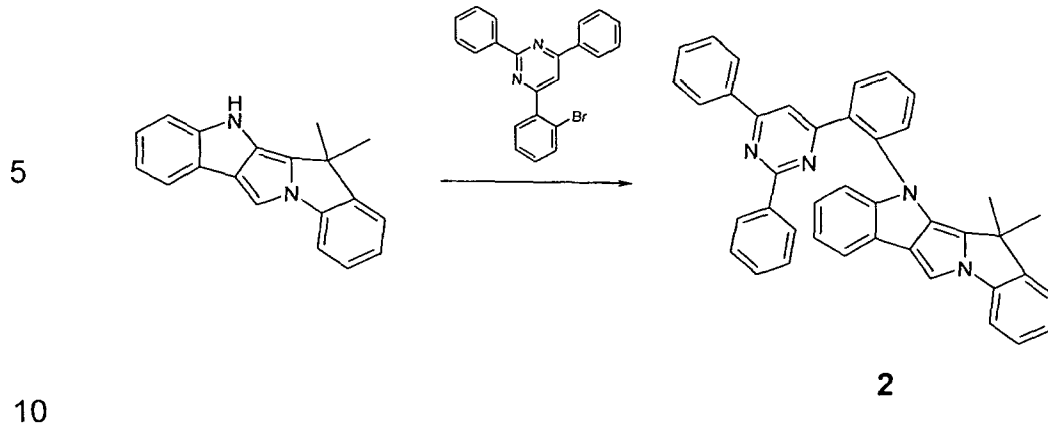
23 g (409 mmol) Kaliumhydroxid werden in 500 mL Ethanol gelöst, bei Raumtemperatur mit 40g (255 mmol) Benzamid-hydrochlorid und 129 g (452 mmol) (3-(Bromphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on gelöst, mit 500 ml Ethanol versetzt und 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Kühlung auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit etwas EtOH gewaschen und getrocknet. Es verbleiben 55 g (129 mmol), 50 % des Produkts 4-(2-Brom-phenyl)-2,6-diphenyl-pyrimidin in Form farbloser Kristalle.

25

30

35

- 67 -

Beispielverbindung 2

15

Unter Schutzgas werden 21 g (79.8 mmol) 2,12-Dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 34 g (87 mmol) 4-(2-Bromphenyl)-2,6-diphenyl-pyrimidin, 15.9 ml (15.9 mmol) 1 mol/L Tri-tert-butylphosphin und 1.79 g (7.9 mmol) Palladiumacetat in 120 ml p-Xylol suspendiert. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9%, Ausbeute 36 g (62 mmol), 81 % der Theorie.

20

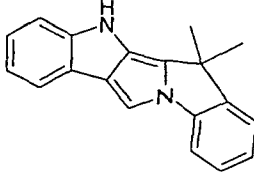
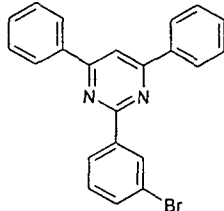
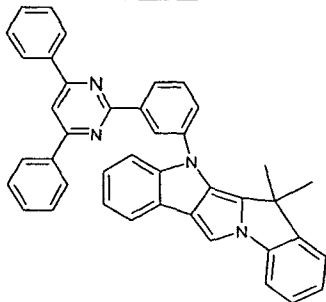
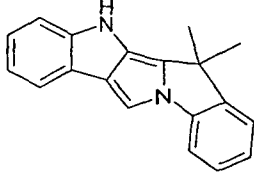
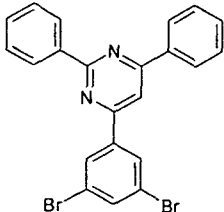
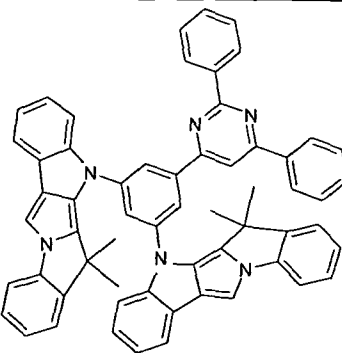
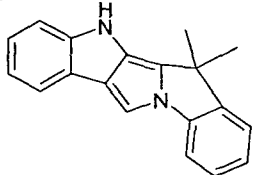
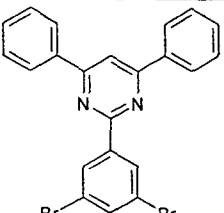
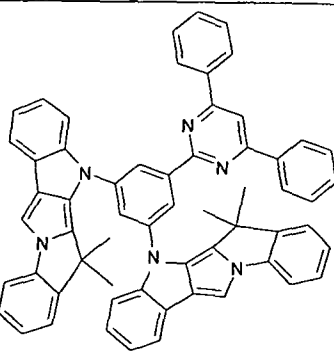
Nach analoger Synthesevorschrift werden die folgenden Verbindungen erhalten:

25

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
2b		 864377-28-6		70%

30

35

5	2c		 864377-22-0		76 %
10	2d		 607740-08-9		64%
15	2e		 942132-67-4		71%

25

B) Device-Beispiele: Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst wird.

30

In den folgenden Beispielen E1-E8 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 150 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet

35

(Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert, bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht (HTL) / Optionale Zwischenschicht (IL) /
5 Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / Optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / Optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur
10 Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 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 H5:TER2 (88%:12%) bedeutet hierbei, dass das Material H5 in einem Volumenanteil von 88% und TER2 in einem Anteil von 12% in der Schicht vorliegt.
20

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 Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet
30 die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m² erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m².

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die erfindungsgemäßen Materialien ergeben bei Einsatz als Matrixmaterialien für rot und grün phosphoreszierenden Emitter gute Effizienz und Betriebsspannung (Beispiele E1-E7 in Tabelle 2). Weiterhin ergeben sich bei Einsatz des Materials H3 als Elektronentransportmaterial gute Leistungsdaten (Beispiel E8).

5

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

10

Bsp.	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
E1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	H1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
E2	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	H2:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
E5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	H5:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
E6	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	H5:TER2 (88%:12%) 30nm	ST1 5nm	ST1:LiQ (50%:50%) 20nm	LiQ 1nm
E7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	H6:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
E8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	H3 40 nm	LiQ 3nm

15

20

Tabelle 2: Daten der OLEDs

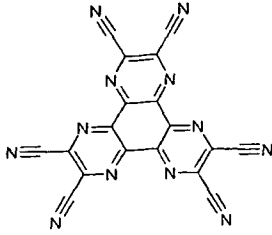
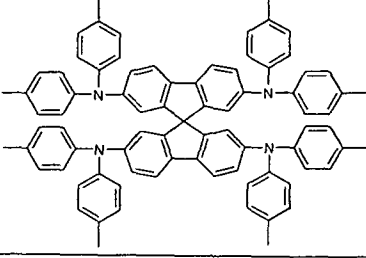
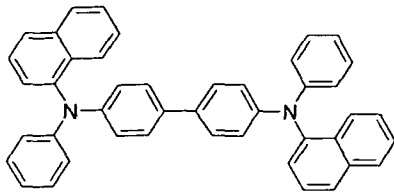
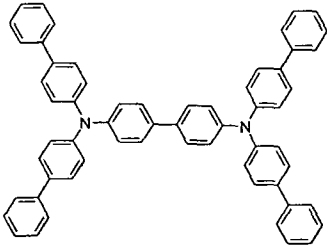
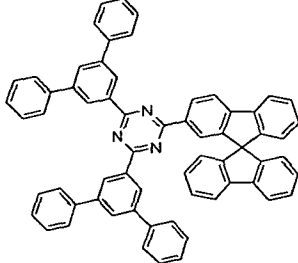
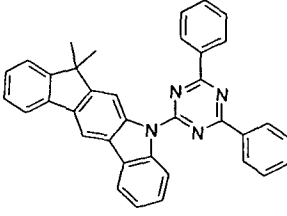
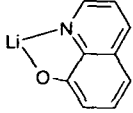
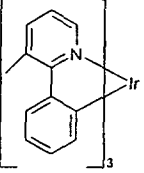
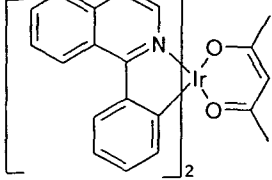
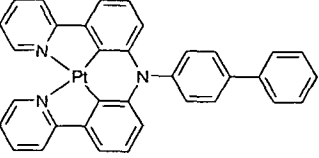
25

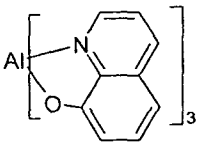
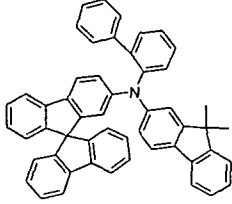
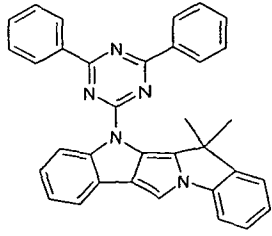
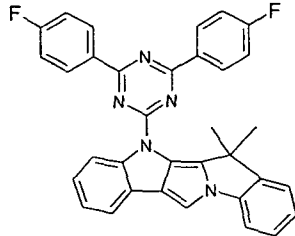
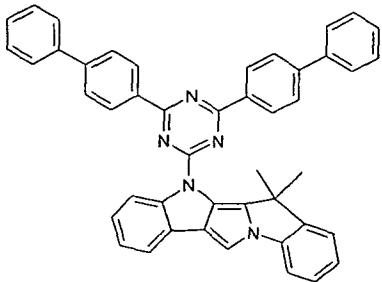
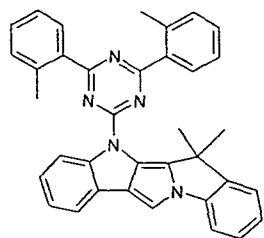
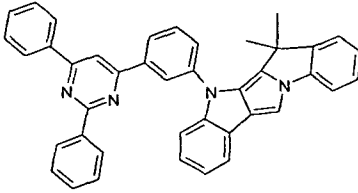
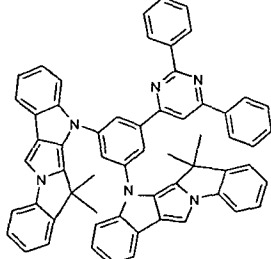
Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²
E1	3.6	47	41	13.1%	0.36/0.60
E2	5.2	5.8	3.5	9.6%	0.69/0.31
E3	3.8	38	31	10.4%	0.36/0.60
E4	3.9	42	34	11.7%	0.37/0.60
E5	3.4	52	49	14.5%	0.36/0.60
E6	5.4	10.7	6.2	9.9%	0.66/0.33
E7	3.6	43	38	11.9%	0.36/0.61
E8	3.8	48	40	13.4%	0.36/0.60

30

35

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

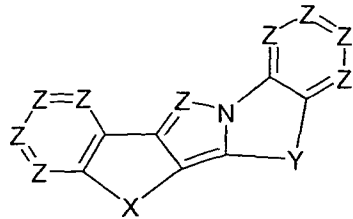
5		
	HATCN	SpA1
10		
	NPB	BPA1
15		
20	ST1	IC1
25		
	LiQ	IC1
30		
	TER1	TER2

		
5	Alq ₃ 	SpA2 
10	H1 (Beispielverbindung 1)	H2 (Beispielverbindung 1b)
15		
20	H3 (Beispielverbindung 1c)	H4 (Beispielverbindung 1d)
25		
30	H5 (Beispielverbindung 2b)	H6 (Beispielverbindung 2d)
35		

Patentansprüche

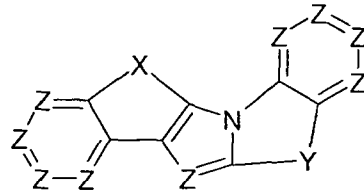
1. Verbindung einer Formel (I), (II) oder (III)

5



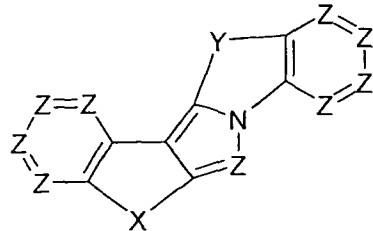
Formel (I)

10



Formel (II)

15



Formel (III),

wobei für die auftretenden Symbole gilt:

20

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus CR^2 und N;

25

X, Y sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine divalente Gruppe, ausgewählt aus BR^2 , $C(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $C=C(R^2)_2$, $C=S$, $Si(R^2)_2$, NR^1 , PR^2 , $P(=O)R^2$, O, S, $S=O$ und $S(=O)_2$;

30

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann und welches mit einem Substituenten R^2 am Grundgerüst oder einem Atom des Grundgerüsts verknüpft sein kann;

35

- R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $B(OR^3)_2$, CHO, $C(=O)R^3$, $CR^3=C(R^3)_2$, CN, $C(=O)OR^3$, $C(=O)N(R^3)_2$, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$, $N(Ar^1)_2$, NO_2 , $P(=O)(R^3)_2$, OSO_2R^3 , OR^3 , $S(=O)R^3$, $S(=O)_2R^3$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2 -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch $-R^3C=CR^3-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^3$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^3-$, NR^3 , $P(=O)(R^3)$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^2 miteinander verknüpft sein können und einen Ring oder ein Ringsystem bilden können;
- R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $B(OR^4)_2$, CHO, $C(=O)R^4$, $CR^4=C(R^4)_2$, CN, $C(=O)OR^4$, $C(=O)N(R^4)_2$, $Si(R^4)_3$, $N(R^4)_2$, NO_2 , $P(=O)(R^4)_2$, OSO_2R^4 , OR^4 , $S(=O)R^4$, $S(=O)_2R^4$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2 -Gruppen in den oben genannten Gruppen

- 75 -

durch $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^4)_2$, $Sn(R^4)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^4$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^4-$, NR^4 , $P(=O)(R^4)$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring oder ein Ringsystem bilden können;

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

Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 0, 1 oder 2 Gruppen Z pro aromatischem Sechsring einer Verbindung der Formel (I), (II) oder (III) gleich N sind, und die restlichen Gruppen Z gleich CR^2 sind.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass X ausgewählt ist aus $C=O$, NR^1 , O, S, $S=O$ und $S(=O)_2$.

- 76 -

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Y ausgewählt ist aus $C(R^2)_2$, NR^1 , O und S.
- 5
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus H, D, F, CN, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$ oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^3C=CR^3-$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=NR^3$, $-NR^3-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^3-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^2 miteinander verknüpft sein können und einen Ring oder ein Ringsystem bilden können.
- 10
- 15
- 20
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Gruppe R^1 oder R^2 vorhanden ist, welche ausgewählt ist aus
- Heteroarylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, welche wahlweise über eine oder mehrere dazwischen gebundene divalente Arylgruppen gebunden sein können und welche mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können,
 - aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können, und
- 25
- 30
- 35

- 77 -

- Arylamingruppen, welche mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können.
- 5
7. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Heteroarylgruppen ausgewählt sind aus Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin und Benzimidazol, welche mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können, und die aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ausgewählt sind aus Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Benzanthracenyl, Pyrenyl, Biphenyl, 10 Terphenyl und Quaterphenyl, welche mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können.
- 15
8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, umfassend mindestens die folgenden Schritte:
- (a) eine Kupplungsreaktion zwischen dem Pyrrol-Stickstoffatom und einer Aryl- oder Heteroarylgruppe; und
 - (b) eine Ringschlussreaktion zwischen dem Pyrrolring und der in 20 Schritt (a) gekuppelten Aryl- oder Heteroarylgruppe.
- 25
9. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I), (II) bzw. (III) mit R^1 oder R^2 substituierten Positionen lokalisiert sein können.
- 30
10. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 9, sowie mindestens ein Lösungsmittel.

35

- 78 -

11. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Polymers, Oligomers oder Dendrimers nach Anspruch 9 in einer elektronischen Vorrichtung, bevorzugt in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED).
- 5
12. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 9, insbesondere ausgewählt aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).
- 10
- 15
- 20
- 25
13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder das Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 9 als Lochtransportmaterial in einer Lochtransporterschicht oder Lochinjektionsschicht eingesetzt wird und/oder als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird und/oder als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht eingesetzt wird.
- 30
- 35

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-13 (Partly)

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/000206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K11/06 C07D491/00 H01L51/00 H01L51/50 H05B33/20
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C09K C07D H01L H05B

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
L	W. V. MILLER ET AL: "Zur Synthese von Indenderivaten", BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT, vol. 23, 1 January 1890 (1890-01-01), pages 1881-1886, XP055025656, DOI: 10.1002/cber.18900230227 the whole document	
X	JP 2000 268962 A (FUTABA DENSHI KOGYO KK) 29 September 2000 (2000-09-29) paragraphs [0032], [0033], [0038], [0067] - [0081] claims 1-3 examples 1-5 the whole document	1-13

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

* Special categories of cited documents :

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

Date of the actual completion of the international search 26 April 2012	Date of mailing of the international search report 10/07/2012
---	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/000206

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A, P	WO 2011/157346 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; FORTE ROCCO [DE]; PFLUMM CHRISTOF [DE]; BROCK) 22 December 2011 (2011-12-22) page 30 - page 34 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/000206

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000268962	A	29-09-2000	NONE

WO 2011157346	A1	22-12-2011	DE 102010024335 A1
		WO 2011157346 A1	22-12-2011

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-13 (in part)

Compounds of formula (I), (claims 1 (in part) to 7 (in part)), methods for the production thereof (claim 8 (in part)), oligomers, polymers or dendrimers containing said compounds (claim 9). Furthermore, the use of said compounds in an electronic device, and electronic devices or formulations containing in each case said compounds (claims 10 (in part) to 13 (in part)).

2. Claims 1-13 (in part)

Compounds of formula (II), (claims 1 (in part) to 7 (in part)), methods for the production thereof (claim 8 (in part)), oligomers, polymers or dendrimers containing said compounds (claim 9). Furthermore, the use of said compounds in an electronic device, and electronic devices or formulations containing in each case said compounds (claims 10 (in part) to 13 (in part)).

3. Claims 1-13 (in part)

Compounds of formula (III), (claims 1 (in part) to 7 (in part)), methods for the production thereof (claim 8 (in part)), oligomers, polymers or dendrimers containing said compounds (claim 9). Furthermore, the use of said compounds in an electronic device, and electronic devices or formulations containing in each case said compounds (claims 10 (in part) to 13 (in part)).

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1-13 (teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09K11/06 C07D491/00 H01L51/00 H01L51/50 H05B33/20 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K C07D H01L H05B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
L	W. V. MILLER ET AL: "Zur Synthese von Indenderivaten", BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT, Bd. 23, 1. Januar 1890 (1890-01-01), Seiten 1881-1886, XP055025656, DOI: 10.1002/cber.18900230227 das ganze Dokument -----	
X	JP 2000 268962 A (FUTABA DENSHI KOGYO KK) 29. September 2000 (2000-09-29) Absätze [0032], [0033], [0038], [0067] - [0081] Ansprüche 1-3 Beispiele 1-5 das ganze Dokument ----- -/--	1-13
<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 : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. April 2012		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 10/07/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ziegler, Jan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A,P	WO 2011/157346 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; FORTE ROCCO [DE]; PFLUMM CHRISTOF [DE]; BROCK) 22. Dezember 2011 (2011-12-22) Seite 30 - Seite 34 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/000206

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2000268962 A	29-09-2000	KEINE	

WO 2011157346 A1	22-12-2011	DE 102010024335 A1	22-12-2011
		WO 2011157346 A1	22-12-2011

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-13(teilweise)

Verbindungen gemäß Formel 1 (Ansprüche 1 (teilweise)-7(teilweise)) , Verfahren zu deren Herstellung (Anspruch 8, teilweise), Oligomere, Polymere oder Dendrimere die diese Verbindungen enthalten (Anspruch 9). Des weiteren die Verwendung dieser Verbindungen in einer elektronischen Vorrichtung sowie elektronische Vorrichtungen oder Formulierungen, die jeweils diese Verbindungen enthalten (Ansprüche 10 (teilweise) bis 13 (teilweise)).

2. Ansprüche: 1-13(teilweise)

Verbindungen gemäß Formel 2 (Ansprüche 1 (teilweise)-7(teilweise)) , Verfahren zu deren Herstellung (Anspruch 8, teilweise), Oligomere, Polymere oder Dendrimere die diese Verbindungen enthalten (Anspruch 9). Des weiteren die Verwendung dieser Verbindungen in einer elektronischen Vorrichtung sowie elektronische Vorrichtungen oder Formulierungen, die jeweils diese Verbindungen enthalten (Ansprüche 10 (teilweise) bis 13 (teilweise)).

3. Ansprüche: 1-13(teilweise)

Verbindungen gemäß Formel 3 (Ansprüche 1 (teilweise)-7(teilweise)) , Verfahren zu deren Herstellung (Anspruch 8, teilweise), Oligomere, Polymere oder Dendrimere die diese Verbindungen enthalten (Anspruch 9). Des weiteren die Verwendung dieser Verbindungen in einer elektronischen Vorrichtung sowie elektronische Vorrichtungen oder Formulierungen, die jeweils diese Verbindungen enthalten (Ansprüche 10 (teilweise) bis 13 (teilweise)).
