

(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
4. Februar 2016 (04.02.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/015810 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/06 (2006.01) *C07D 409/14* (2006.01)
H05B 33/20 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/001353

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juli 2015 (03.07.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14002642.8 29. Juli 2014 (29.07.2014) EP

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

(72) Erfinder: **PARHAM, Amir Hossain**; Roemischer Ring
26, 60486 Frankfurt am Main (DE). **GROSSMANN,
Tobias**; Reuterallee 71, 64297 Darmstadt (DE). **EBERLE,
Thomas**; Willy-Brandt-Strasse 6, 76829 Landau (DE).
JATSCH, Anja; Josef-May-Strasse 2, 60489 Frankfurt am
Main (DE). **KROEBER, Jonas Valentin**; Fahrgasse 4,
60311 Frankfurt am Main (DE). **DOBELMANN, Lars**;
Holzhofallee 16, 64295 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to dibenzofuran and dibenzothiophene derivatives, in particular for use as triplet matrix materials in organic electroluminescent devices. The invention further relates to a method for producing the compounds according to the invention, and to electronic devices comprising the same.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt Dibenzofuran- und Dibenzothiophenderivate, insbesondere zur Verwendung als Tripletmatrixmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen, enthaltend diese.



WO 2016/015810 A1

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung beschreibt Dibenzofuran- und Dibenzothiophen-
5 derivative, insbesondere für die Verwendung als Tripletmatrixmaterialien in
organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner
ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen, so-
wie elektronische Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen.

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

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

Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Carbazolderivate
(z. B. gemäß WO 2014/015931), Indolocarbazolderivate (z. B. gemäß WO
30 2007/063754 oder WO 2008/056746) oder Indenocarbazolderivate (z. B.
gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455), insbesondere solche,
die mit elektronenarmen Heteroaromaten wie Triazin substituiert sind, als
Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Weiterhin
werden beispielsweise Bisdibenzofuranderivate (z. B. gemäß EP 2301926)
als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Aus der
35 WO 2013/077352 sind Triazinderivate bekannt, worin die Triazingruppe

-2-

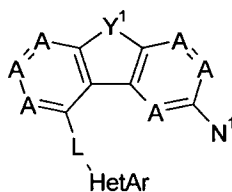
über eine divalente Arylengruppe an eine Dibenzofurangruppe gebunden ist. Diese Verbindungen sind als Lochblockiermaterialien beschrieben. Eine Verwendung dieser Materialien als Host für phosphoreszierende Emitter ist nicht offenbart.

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

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer phosphoreszierenden oder fluoreszierenden OLED eignen, insbesondere als Matrixmaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzustellen, welche sich für rot, gelb und grün phosphoreszierende
15 OLEDs und gegebenenfalls auch für blau phosphoreszierende OLEDs eignen und die zu hoher Lebensdauer, guter Effizienz und geringer Betriebsspannung führen.

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

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



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

35

-3-

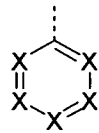
A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N, wobei maximal zwei Gruppen A pro Cyclus für N stehen;

Y^1 ist O oder S;

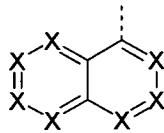
5 L ist eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

HetAr ist eine Gruppe der folgenden Formel (2), (3) oder (4),

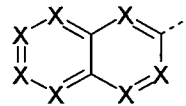
10



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

15

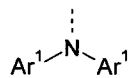
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppe darstellt;

20

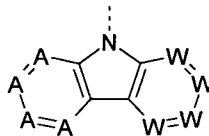
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^2 oder N mit der Maßgabe, dass mindestens ein Symbol X für N steht;

N^1 ist eine Gruppe der folgenden Formel (5) oder (6),

25



Formel (5)



Formel (6)

30

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppe darstellt und A in Formel (6) die oben genannten Bedeutungen aufweist;

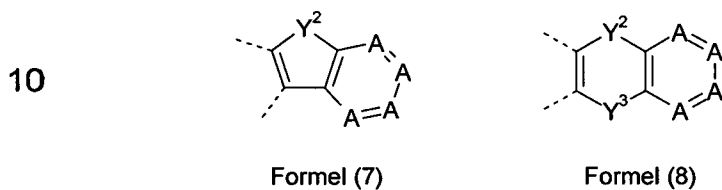
35

Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen

-4-

Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann;

W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N, wobei maximal zwei Gruppen W für N stehen, oder genau zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (7) oder (8), und die verbleibenden Gruppen W stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR^1 oder N,



wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe andeuten und A die oben genannten Bedeutungen aufweist;

15 Y^2, Y^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, NR^4 , S, $C(R^4)_2$, $Si(R^4)_2$, BR^4 oder $C=O$, wobei der Rest R^4 , der an N gebunden ist, ungleich H ist;

20 R^1, R^2, R^3, R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(Ar^2)_2$, $N(R^5)_2$, $C(=O)Ar^2$, $C(=O)R^5$, $P(=O)(Ar^2)_2$, $P(Ar^2)_2$, $B(Ar^2)_2$, $Si(Ar^2)_3$, $Si(R^5)_3$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch

25 $R^5C=CR^5$, $Si(R^5)_2$, $C=O$, $C=NR^5$, $P(=O)(R^5)$, SO, SO_2 , NR^5 , O, S oder $CONR^5$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren

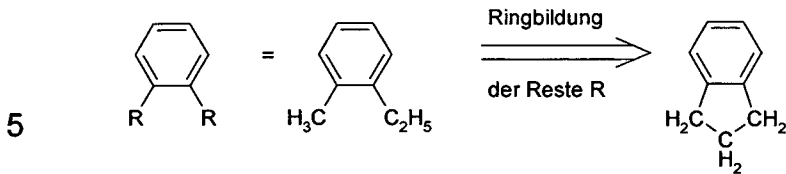
30 Resten R^5 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxy-

35

- 5
10
15
20
25
30
35
- gruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann; dabei können optional zwei benachbarte Substituenten R^1 bzw. zwei benachbarte Substituenten R^3 ein aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, und zwei benachbarte Substituenten R^4 können ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann;
- Ar^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^5 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar^2 , welche an dasselbe N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^5)$, $C(R^5)_2$, O oder S, miteinander verbrückt sein;
- R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können und das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^5 miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden.
- Benachbarte Substituenten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Substituenten, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, die direkt miteinander verknüpft sind, oder die an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.
- Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Anmeldung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch

-6-

eine chemische Bindung verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht:



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

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

20 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Unter einem aromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung

30 verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, also Oligoarylene bzw. Oligoheteroarylene, wie zum Beispiel Biphenyl, Terphenyl oder Quaterphenyl als aromatische Ringsysteme im Sinne

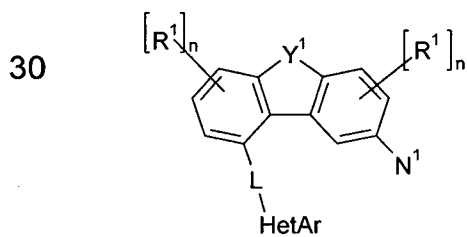
35 dieser Anmeldung bezeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die 1 bis 40 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy oder 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 40 aromatischen Ringatomen werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen,

Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen,
 Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen,
 Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydro-
 pyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis-
 oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen,
 5 Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzo-
 thiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol,
 Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-
 chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin,
 Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol,
 10 Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol,
 Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol,
 Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatri-
 phenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-
 Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-
 15 Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin,
 Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-
 carbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-
 Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-
 Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-
 20 Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-
 Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol
 oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht maximal eine
 Gruppe A pro Cyclus für N und die anderen Gruppen A stehen für CR¹.
 Besonders bevorzugt steht A für CR¹, so dass es sich bei der Verbindung
 der Formel (1) um eine Verbindung der folgenden Formel (1a) handelt,



Formel (1a)

35

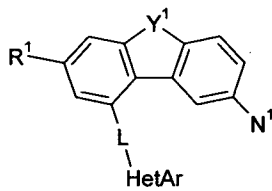
-9-

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und n gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für 0, 1, 2 oder 3 steht.

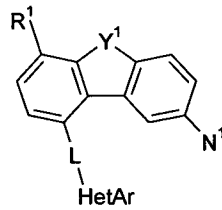
5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index n in Formel (1a) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1 und ganz besonders bevorzugt gleich 0.

10 Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (1a) sind die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (1b) bis (1f),

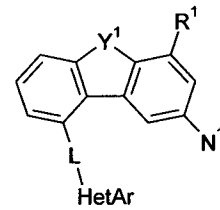
10



Formel (1b)

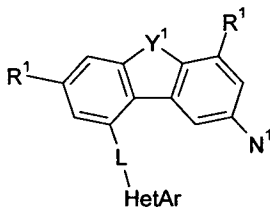


Formel (1c)



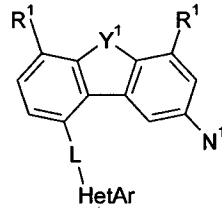
Formel (1d)

15



Formel (1e)

20



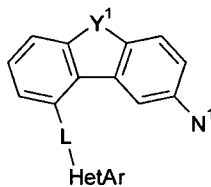
Formel (1f)

25 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

25

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist die Verbindung der folgenden Formel (1g),

30



Formel (1g)

35

-10-

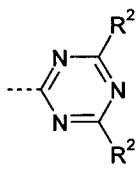
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe HetAr beschrieben.

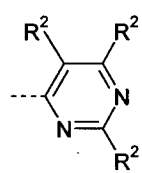
5

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppen der Formeln (2), (3) und (4) sind die Gruppen der folgenden Formeln (2-1) bis (2-10), (3-1) und (4-1),

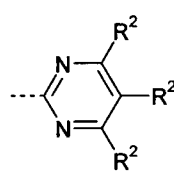
10



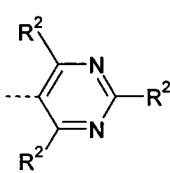
Formel (2-1)



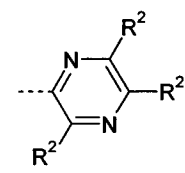
Formel (2-2)



Formel (2-3)

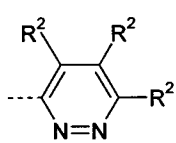


Formel (2-4)

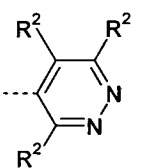


Formel (2-5)

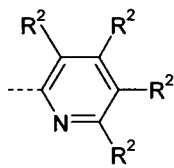
15



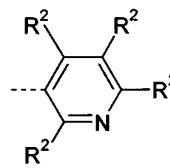
Formel (2-6)



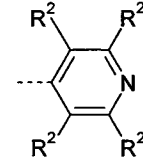
Formel (2-7)



Formel (2-8)

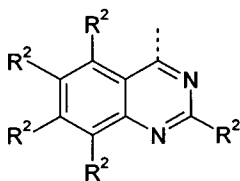


Formel (2-9)

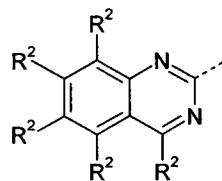


Formel (2-10)

20



Formel (3-1)



Formel (4-1)

25

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppen darstellt und R^2 die oben genannten Bedeutungen aufweist.

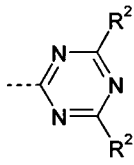
Bevorzugt sind die Gruppen der Formeln (2-1) bis (2-3) und besonders bevorzugt ist die Gruppe der Formel (2-1).

30

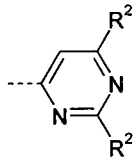
Bevorzugte Ausführungsformen der oben genannten Gruppen sind die Gruppen der folgenden Formeln (2-1a) bis (4-1a),

35

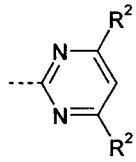
-11-



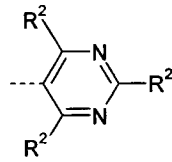
Formel (2-1a)



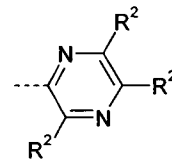
Formel (2-2a)



Formel (2-3a)

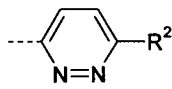


Formel (2-4a)

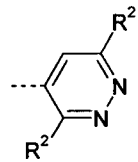


Formel (2-5a)

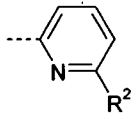
5



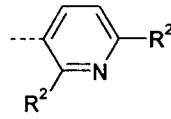
Formel (2-6a)



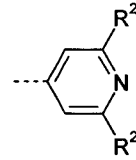
Formel (2-7a)



Formel (2-8a)

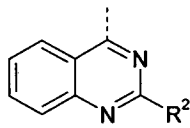


Formel (2-9a)

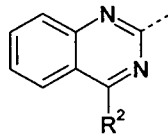


Formel (2-10a)

10



Formel (3-1a)



Formel (4-1a)

15

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppen darstellt und R^2 einen Substituenten gemäß der oben genannten Definition ungleich Wasserstoff darstellt.

20

Der Substituent R^2 an der Gruppe HetAr ist bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein kann. Dabei ist R^2 in den Gruppen der Formeln (2-1a) bis (4-1a) ungleich Wasserstoff. Das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem hat bevorzugt 6 bis 18 aromatische Ringatome. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen bzw. ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Beispiele für geeignete Gruppen R^2 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzo-

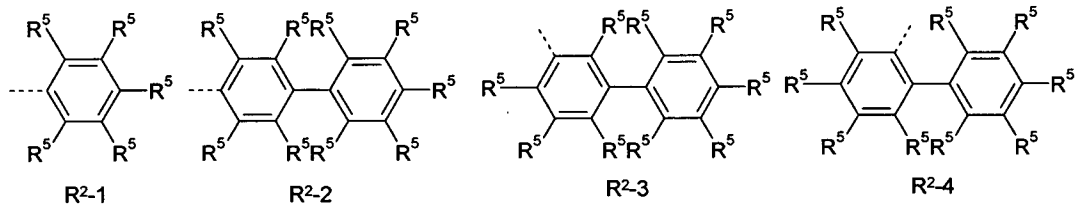
35

thienyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

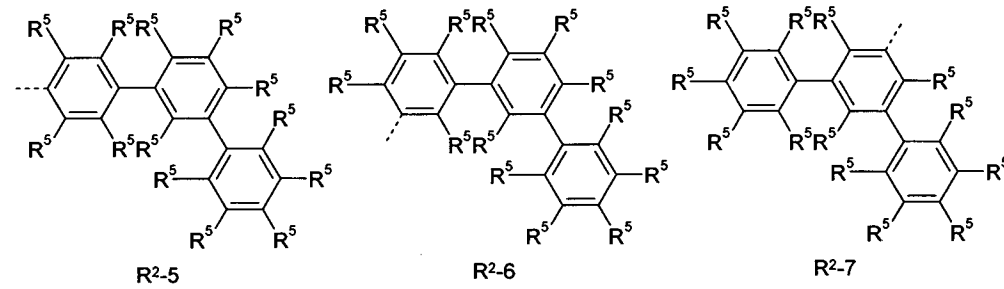
Beispiele für geeignete Gruppen R^2 sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen R^2 -1 bis R^2 -18,

5

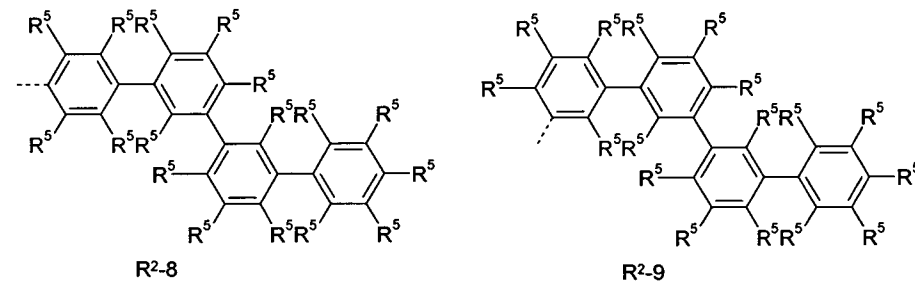
10



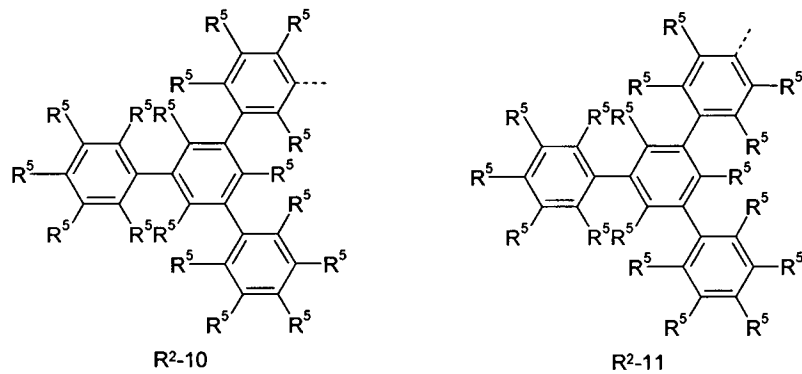
15



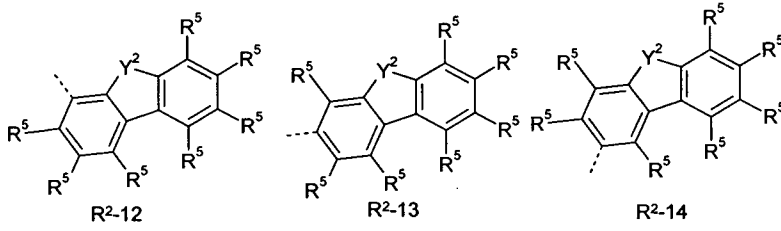
20



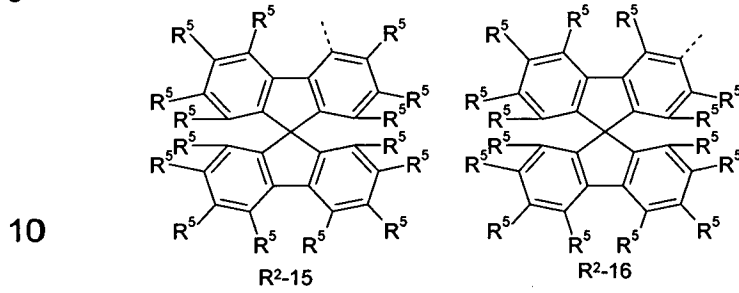
25



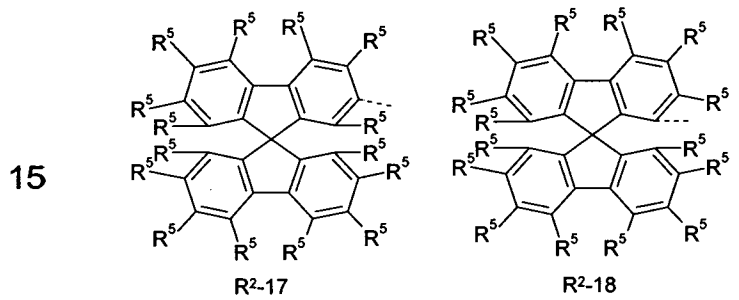
35



5



10



15

20 wobei Y² und R⁵ die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Bindung an die Heteroarylgruppe darstellt.

25

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe N¹ ausgeführt. Wie oben beschrieben, steht die Gruppe N¹ für eine Gruppe der Formel (5) oder (6).

30

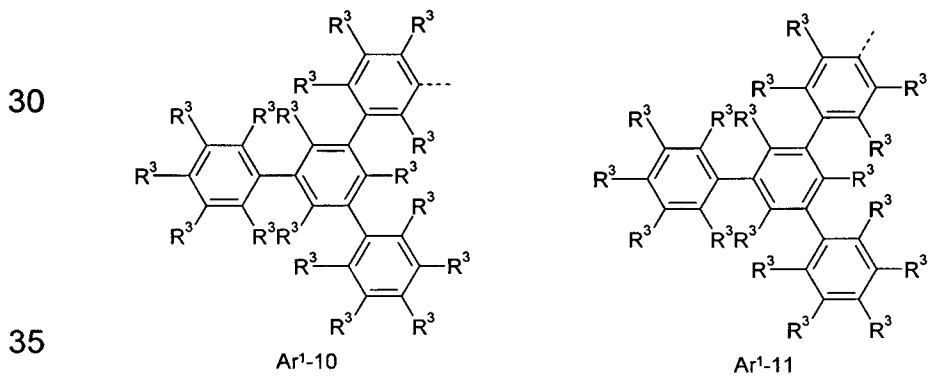
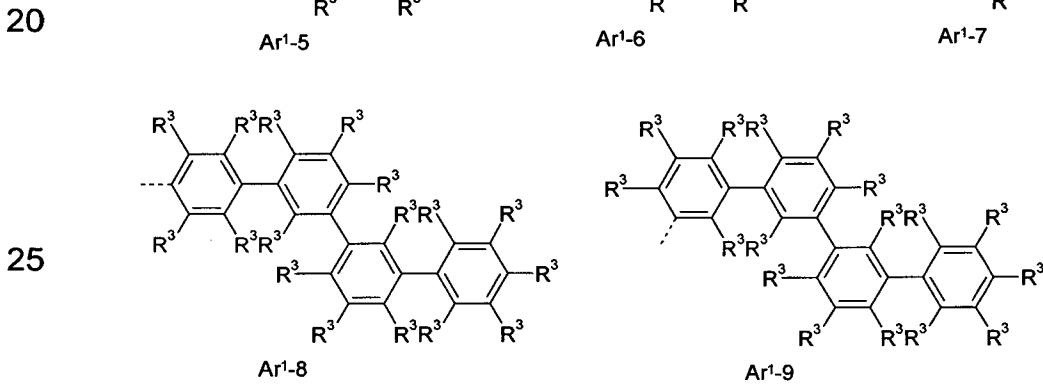
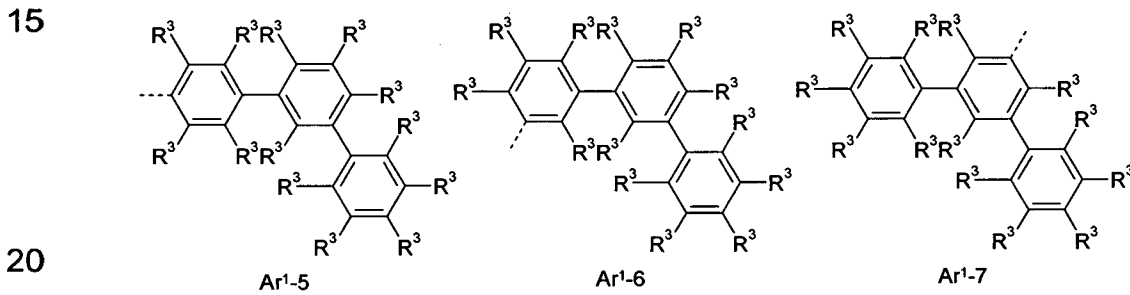
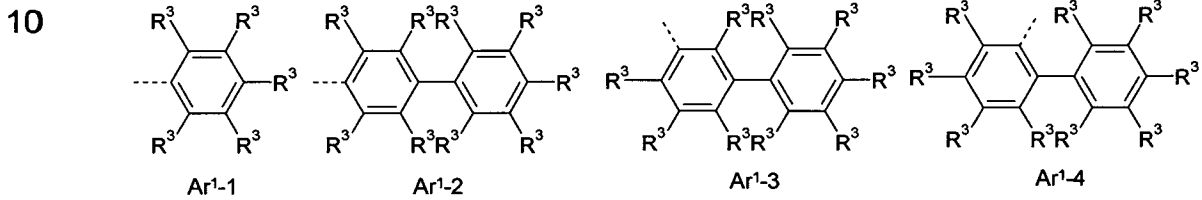
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht in der Gruppe der Formel (5) die Gruppe Ar¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt für ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen bzw. ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Beispiele für geeignete Gruppen Ar¹ sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

35

Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Ter-

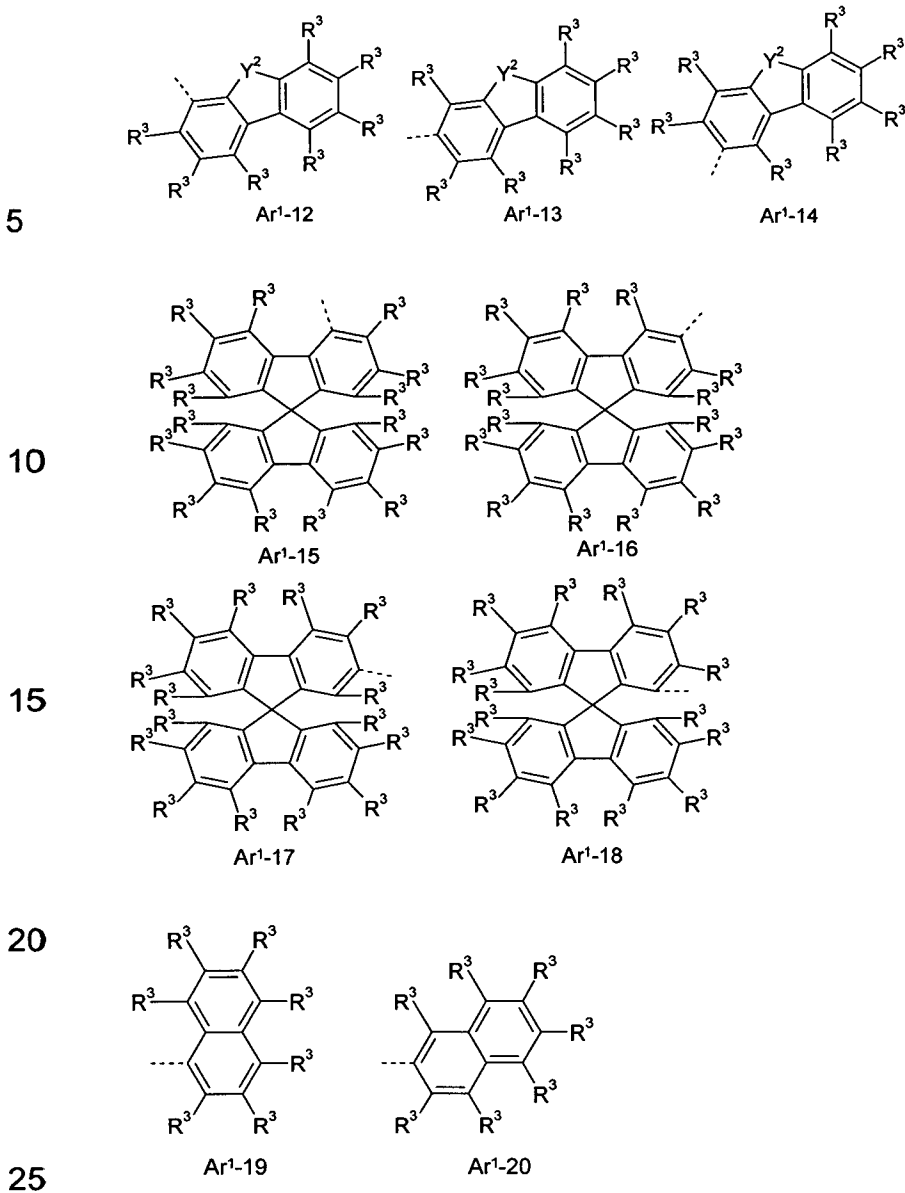
phenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothienyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

Besonders bevorzugte Gruppen Ar^1 sind die Gruppen der folgenden Formeln (Ar^1 -1) bis (Ar^1 -20),



30

35



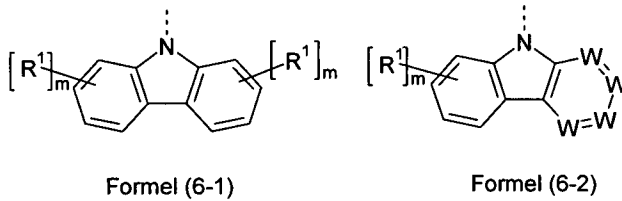
wobei Y² und R³ die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Bindung an den Stickstoff in Formel (5) darstellt.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen. Besonders bevorzugt steht R³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis

35 4 C-Atomen.

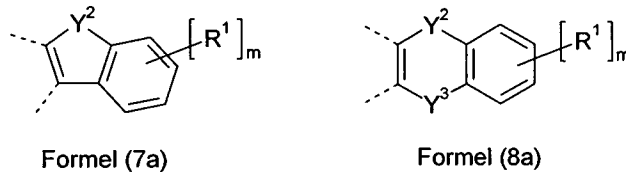
-16-

In der Gruppe der Formel (6) ist es bevorzugt, wenn maximal eine Gruppe A für N steht und die anderen Gruppen A für CR¹ stehen. Besonders bevorzugt stehen alle Gruppen A in Formel (6) für CR¹. Besonders bevorzugte Gruppen der Formel (6) sind somit die Gruppen der folgenden Formeln (6-1) und (6-2),



wobei R¹ die oben genannten Bedeutungen aufweist und weiterhin gilt:

15 W zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (7a) oder (8a) und die anderen beiden Gruppen W stehen für CR¹ und bevorzugt für CH,



wobei Y², Y³ und R¹ die oben genannten Bedeutungen aufweisen;

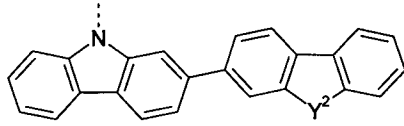
25 m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3 oder 4.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Index m für 0, 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt für 0 oder 1.

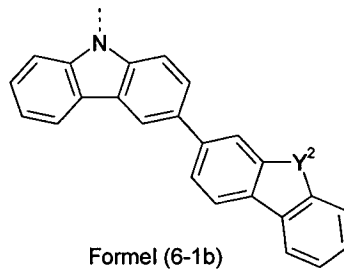
30 Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (6-1) sind die Gruppen der folgenden Formeln (6-1a) bis (6-1f),

35

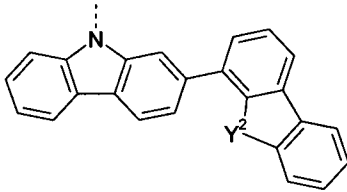
-17-



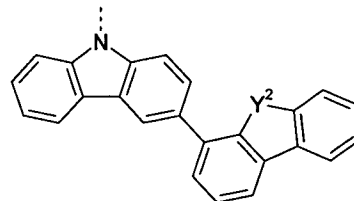
Formel (6-1a)



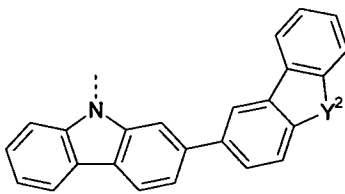
Formel (6-1b)



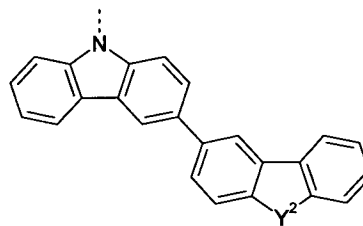
Formel (6-1c)



Formel (6-1d)



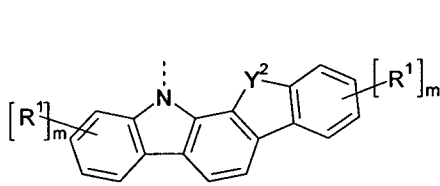
Formel (6-1e)



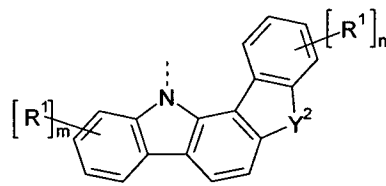
Formel (6-1f)

wobei Y² die oben genannten Bedeutungen aufweist und bevorzugt für NR⁴, O oder S steht.

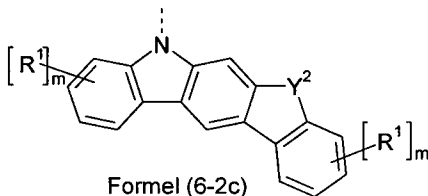
Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (6-2) sind die Gruppen der folgenden Formeln (6-2a) bis (6-2f),



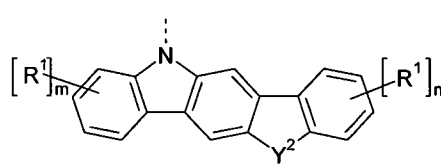
Formel (6-2a)



Formel (6-2b)

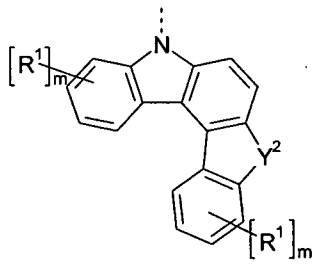


Formel (6-2c)

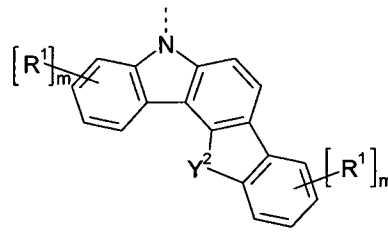


Formel (6-2d)

-18-



Formel (6-2e)



Formel (6-2f)

5

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen Y^2 und Y^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O, $C(R^4)_2$ oder NR^4 , wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R^4 ungleich H ist, besonders bevorzugt für $C(R^4)_2$ oder NR^4 , wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R^4 ungleich H ist, und ganz besonders bevorzugt für $C(R^4)_2$.

15

20

Wenn Y^2 bzw. Y^3 für NR^4 steht, ist es bevorzugt, wenn dieser Rest R^4 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen steht, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, besonders bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann. Beispiele für geeignete Substituenten R^4 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirofluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1,3,5-Triazinyl, 4,6-Diphenyl-1,3,5-triazinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothienyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, wobei die Carbazolylgruppe am Stickstoffatom durch einen Rest R^5 ungleich H oder D substituiert ist. Dabei können diese Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein, sind bevorzugt aber unsubstituiert. Dabei sind geeignete Strukturen R^4 die gleichen Strukturen, wie sie vorne für R^2 -1 bis R^2 -18 abgebildet sind.

30

35

Wenn Y^2 für $C(R^4)_2$ steht, ist es bevorzugt, wenn diese Reste R^4 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen stehen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann; dabei können optional die beiden Substituenten R^4 ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann. Durch Ringbildung der beiden Substituenten R^4 wird ein Spirosystem aufgespannt, beispielsweise ein Spirobifluoren bzw. Derivat eines Spirobifluorens, wenn die Gruppen R^4 für Phenylgruppen stehen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht L für eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann. Besonders bevorzugt steht L gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Einfachbindung oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Ganz besonders bevorzugt steht L für eine Einfachbindung. Beispiele für geeignete aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme L sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, Biphenyl, Fluoren, Pyridin, Pyrimidin, Triazin, Dibenzofuran, Dibenzothiophen und Carbazol, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

Wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen Substituenten R^1 aufweisen, dann sind diese bevorzugt gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, $N(Ar^2)_2$, $C(=O)Ar^2$, $P(=O)(Ar^2)_2$, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxy-

gruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-
5 Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein
10 kann; dabei können optional zwei Substituenten R¹, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann.

15 Besonders bevorzugt sind die Substituenten R¹ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar²)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 3 oder 4 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-
20 Atomen, bevorzugt mit 2, 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen,
25 das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können optional zwei Substituenten R¹, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert
30 sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

Ganz besonders bevorzugt sind die Substituenten R¹ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit
35 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren

nicht-aromatischen Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Beispiele für geeignete Substituenten R¹ sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind. Dabei sind geeignete Strukturen R¹ die gleichen Strukturen, wie sie vorne für R²-1 bis R²-18 abgebildet sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R⁵ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung mit aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen substituiert ist, so ist es bevorzugt, wenn diese keine Aryl- oder Heteroarylgruppen mit mehr als zwei direkt aneinander kondensierten aromatischen Sechsringen aufweisen. Besonders bevorzugt weisen die Substituenten überhaupt keine Aryl- oder Heteroarylgruppen mit direkt aneinander kondensierten Sechsringen auf. Diese Bevorzugung ist mit der geringen Triplettenergie derartiger Strukturen zu begründen. Kondensierte Arylgruppen mit mehr als zwei direkt aneinander kondensierten aromatischen Sechsringen, die dennoch auch erfindungsgemäß geeignet sind, sind Phenanthren und Triphenylen, da auch diese ein hohes Triplettniveau aufweisen.

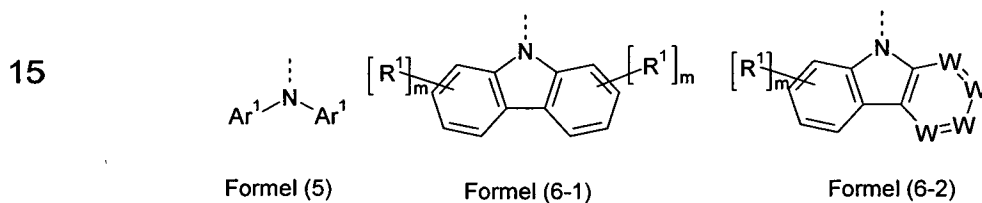
Die oben genannten Bevorzugungen können einzeln oder gemeinsam auftreten. Es ist bevorzugt, wenn die oben genannten Bevorzugungen gemeinsam auftreten.

Bevorzugt sind somit Verbindungen gemäß der oben genannten Formel (1a), für die gilt:

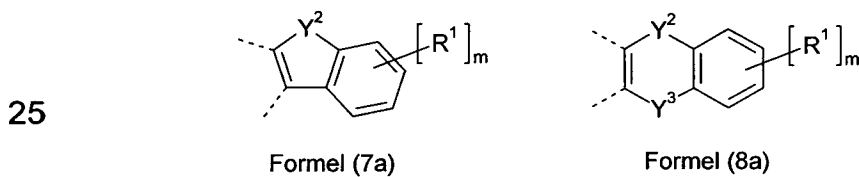
5 L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

10 HetAr ist eine Gruppe gemäß einer der oben aufgeführten Formeln (2-1) bis (2-10), (3-1) oder (4-1);

N^1 ist eine Gruppe der folgenden Formel (5), (6-1) oder (6-2),



20 zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (7a) oder (8a) und die anderen beiden Gruppen W stehen für CR^1 und bevorzugt für CH,



30 Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann;

35 Y^2, Y^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, NR^4 oder $C(R^4)_2$, wobei der Rest R^4 , der an N gebunden ist, ungleich H ist;

- 5
10
15
- R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar²)₂, C(=O)Ar², P(=O)(Ar²)₂, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R¹, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann;
- 20
- R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein kann;
- 25
- R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen;
- 30
- R⁴ ist für Y² bzw. Y³ = NR⁴ ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann; und ist für Y² bzw. Y³ = C(R⁴)₂ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit
- 35

5 einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das
10 jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann; dabei können optional die beiden Substituenten R^4 ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann;

10

R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen
15 Ringatomen, das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann;

15

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0, 1 oder 2;

20

m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1, 2 oder 3;

25 die weiteren Symbole haben die oben genannten Bedeutungen.

25

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der oben genannten Formeln (1b) bis (1g), für die gilt:

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen
30 Ringatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;

35

- HetAr ist eine Gruppe gemäß einer der oben aufgeführten Formeln (2-1a) bis (2-10a), (3-1a) oder (4-1a);
- N¹ ist eine Gruppe der oben aufgeführten Formel (5), (6-1) oder (6-2a) bis (6-2f);
- 5 Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind, und ist insbesondere ausgewählt aus den oben aufgeführten Gruppen der Formeln (Ar¹-1) bis (Ar¹-20);
- 10
- 15 Y², Y³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR⁴ oder C(R⁴)₂, wobei der Rest R⁴, der an N gebunden ist, ungleich H ist, und ist insbesondere C(R⁴)₂;
- 20 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar²)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 3 oder 4 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 2, 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können optional zwei Substituenten R¹, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsub-
- 25
- 30
- 35

- 5 stituiert ist; insbesondere bevorzugt ist R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^5 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;
- 10 R^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein können, und ist insbesondere ausgewählt aus den
- 15 Gruppen der oben aufgeführten Strukturen R^2 -1 bis R^2 -18;
- R^3 ist H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen;
- 20 R^4 ist für Y^2 bzw. $Y^3 = NR^4$ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1,3,5-Triazinyl, 4,6-Diphenyl-1,3,5-triazinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, wobei die Carbazolylgruppe am Stickstoffatom durch einen Rest R^5 ungleich H oder D substituiert ist, wobei diese
- 25 Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein können; besonders bevorzugt sind die vorn abgebildeten Strukturen R^2 -1 bis R^2 -18;
- 30 und ist für Y^2 bzw. $Y^3 = C(R^4)_2$ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein
- 35 können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F

-27-

ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann; dabei können optional die beiden Substituenten R^4 ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann;

5

R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;

10

15

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

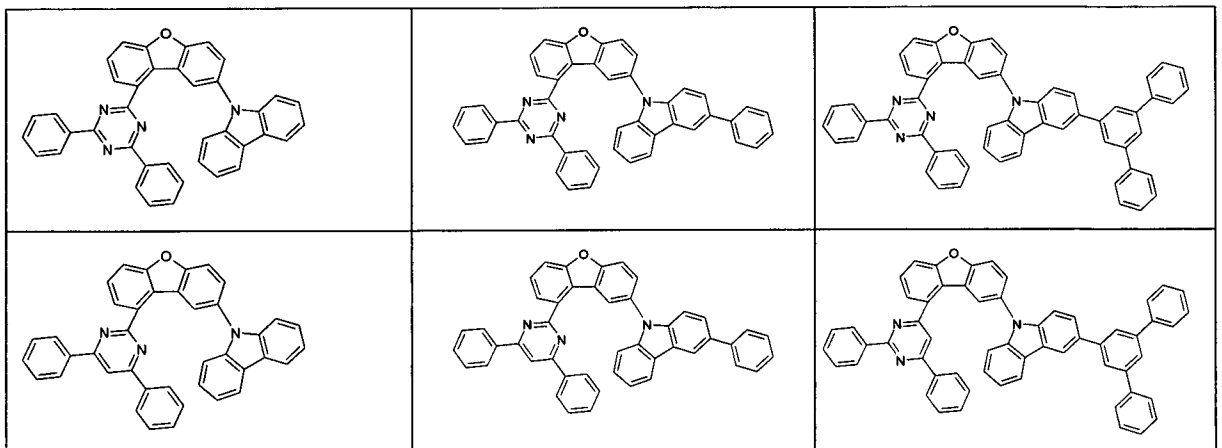
m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1;

20

die weiteren Symbole haben die oben genannten Bedeutungen.

Beispiele für geeignete erfindungsgemäße Verbindungen sind die nachstehend gezeigten Strukturen.

25



35

5

10

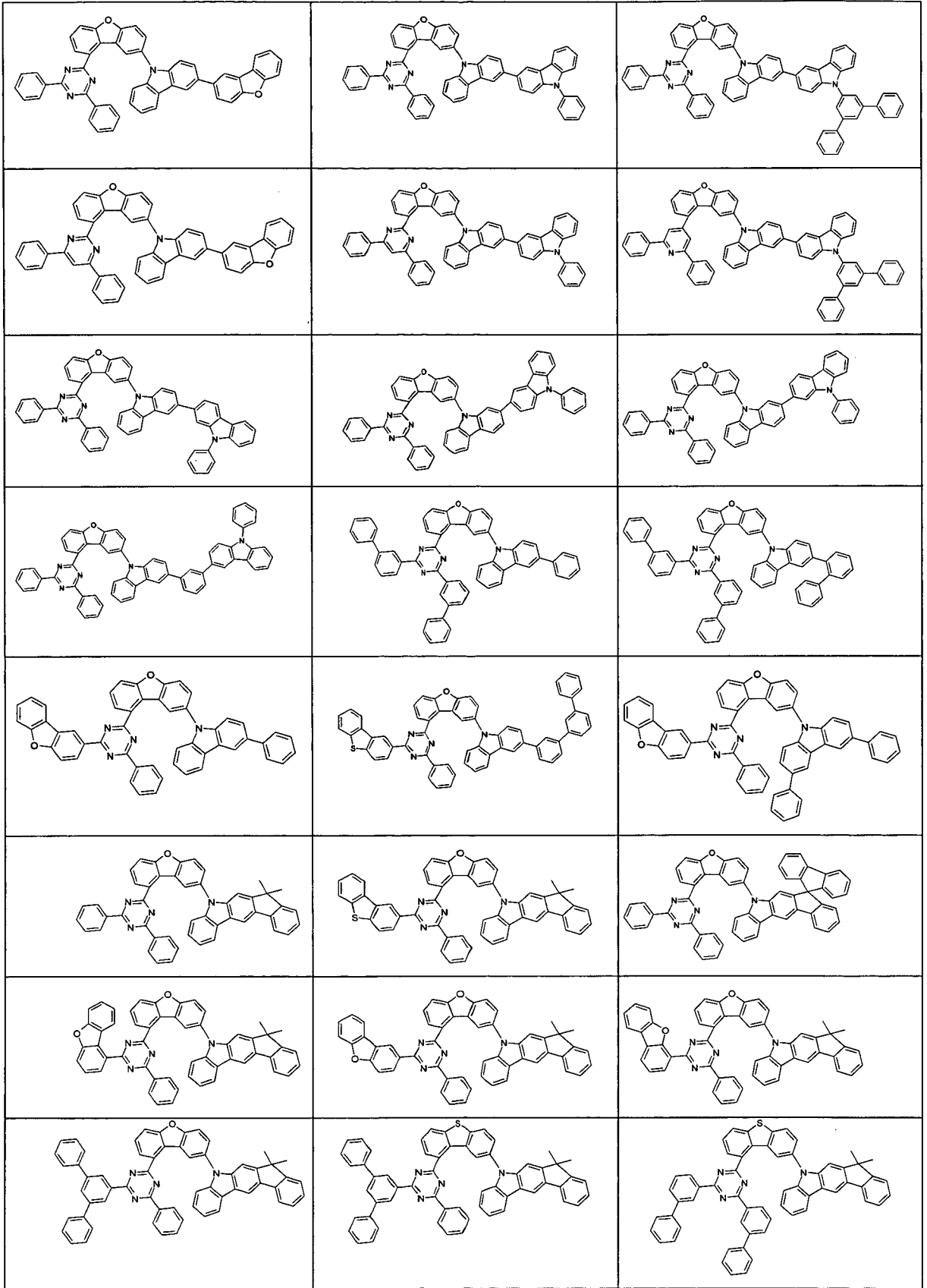
15

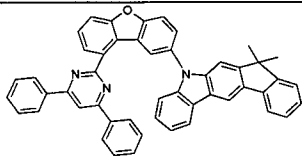
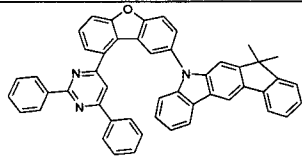
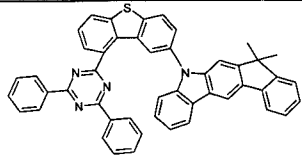
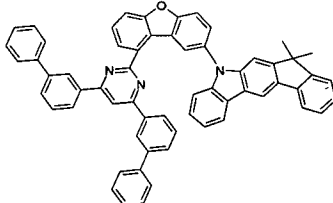
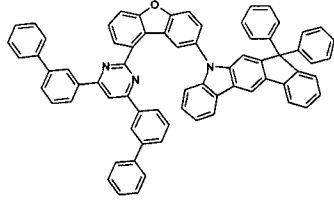
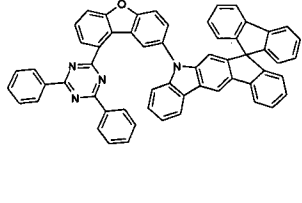
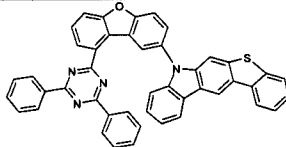
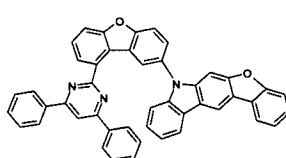
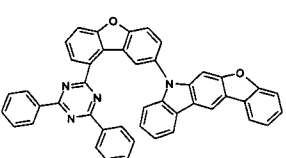
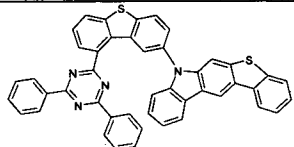
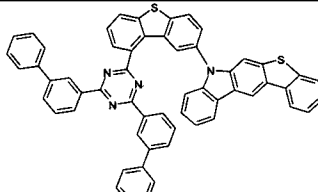
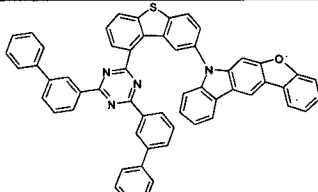
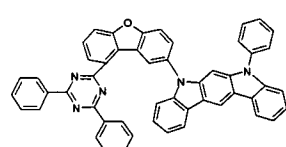
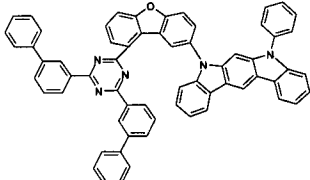
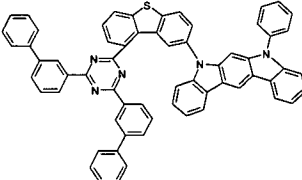
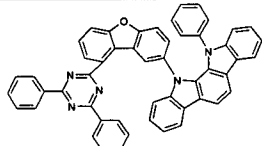
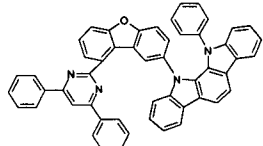
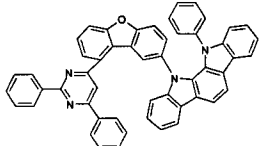
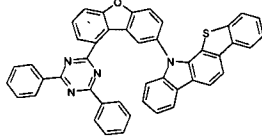
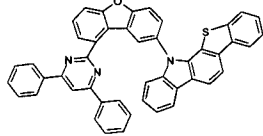
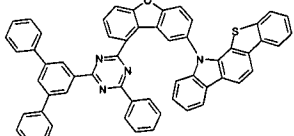
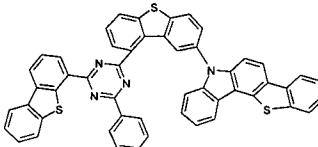
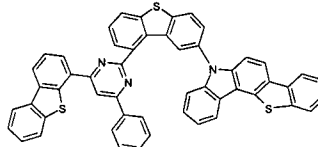
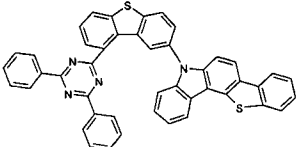
20

25

30

35



			
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			

5

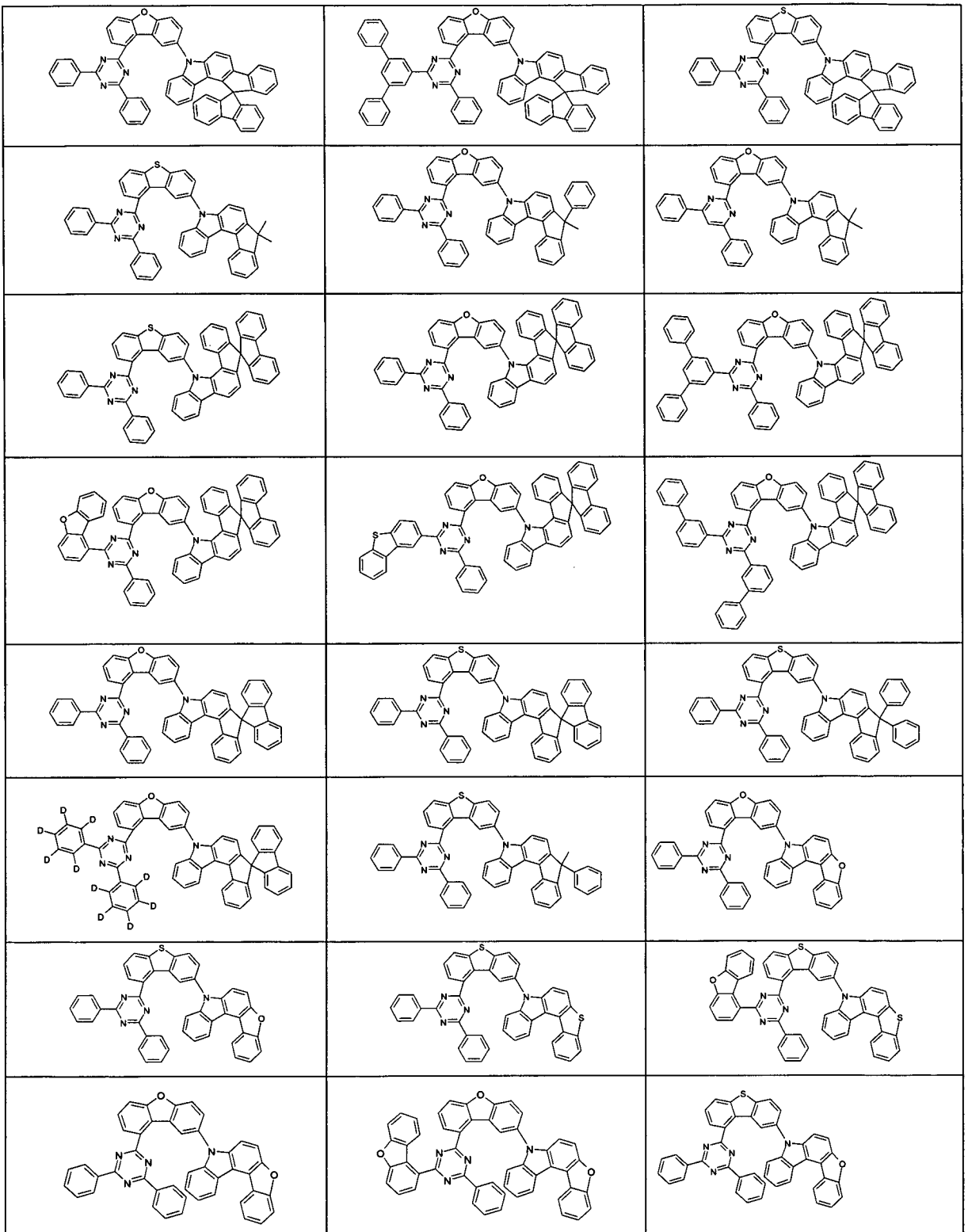
10

15

20

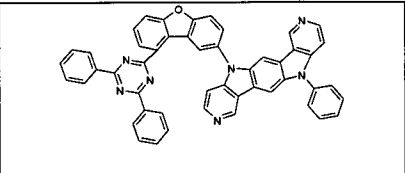
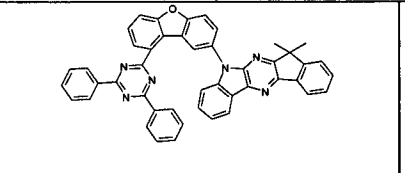
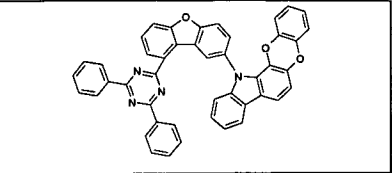
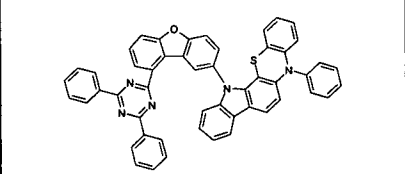
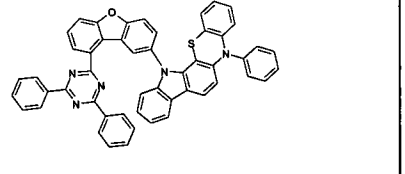
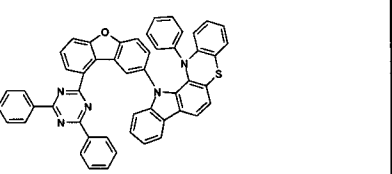
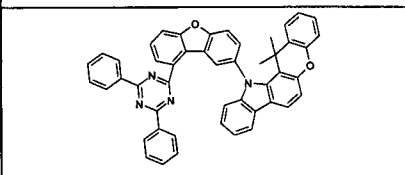
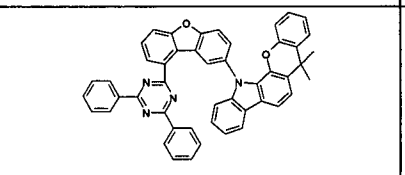
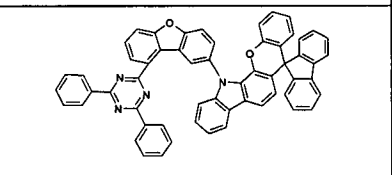
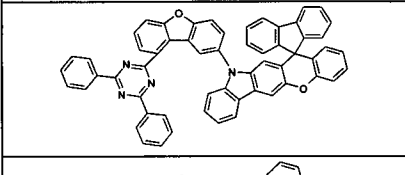
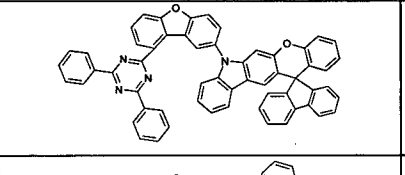
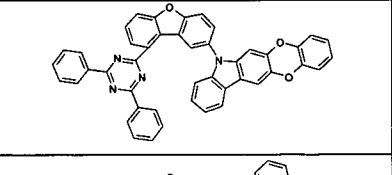
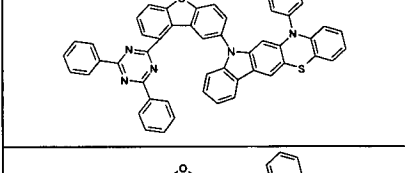
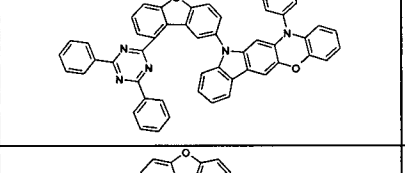
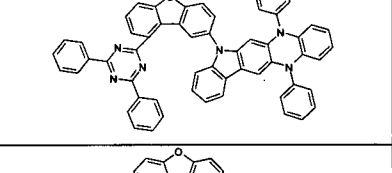
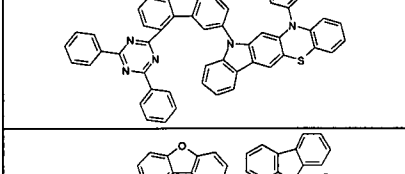
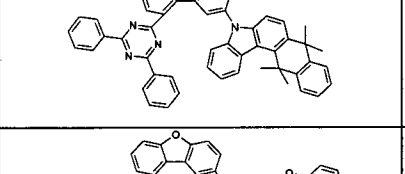
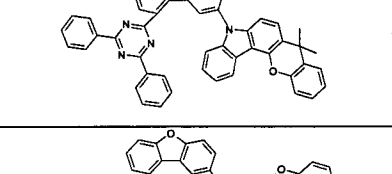
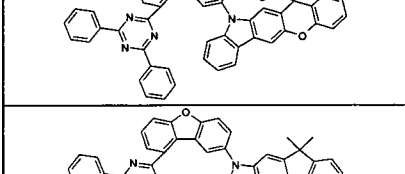
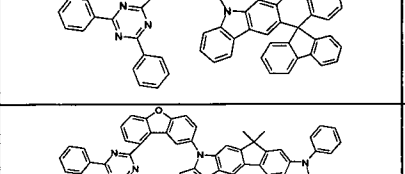
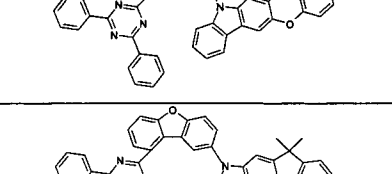
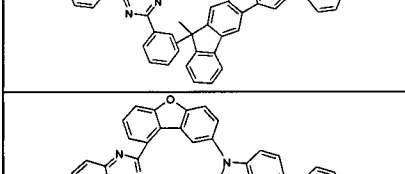
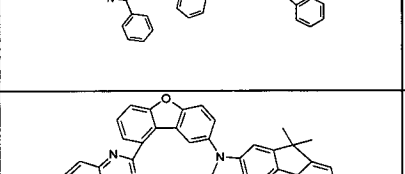
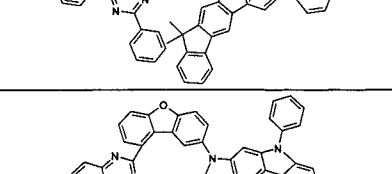
25

30

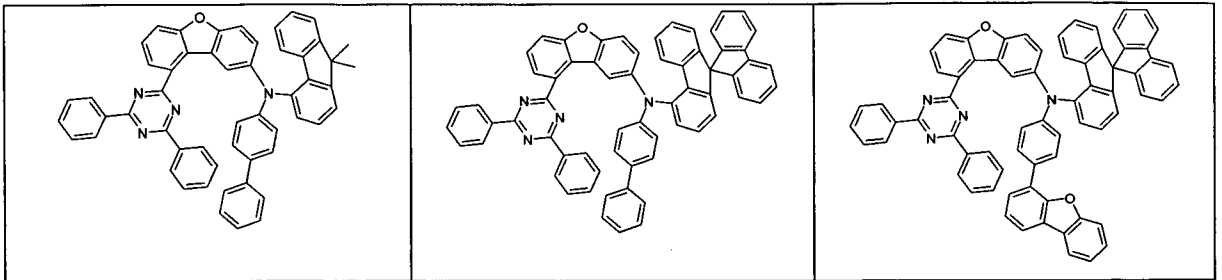


35

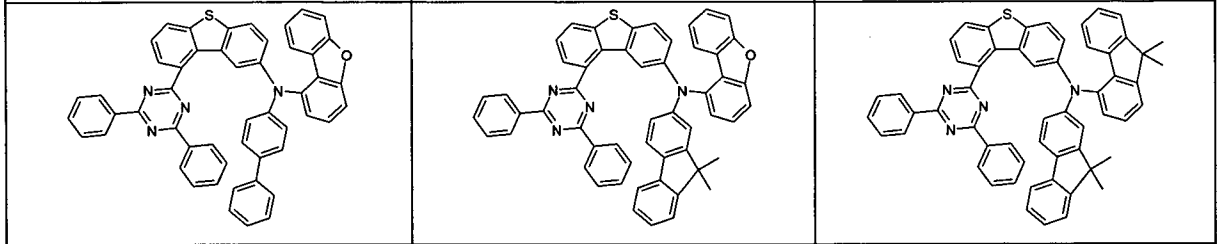
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			

			
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			

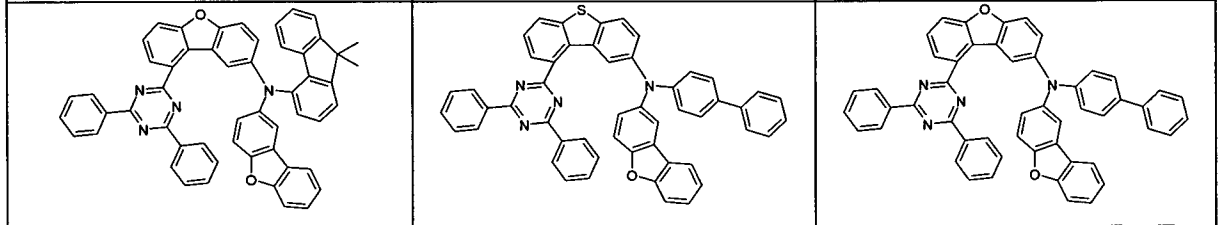
5



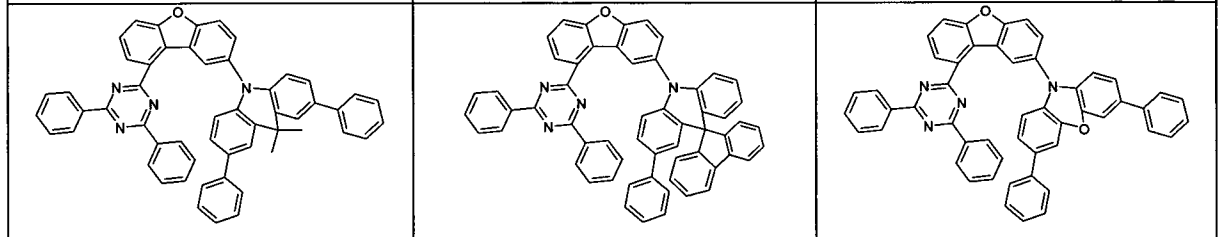
10



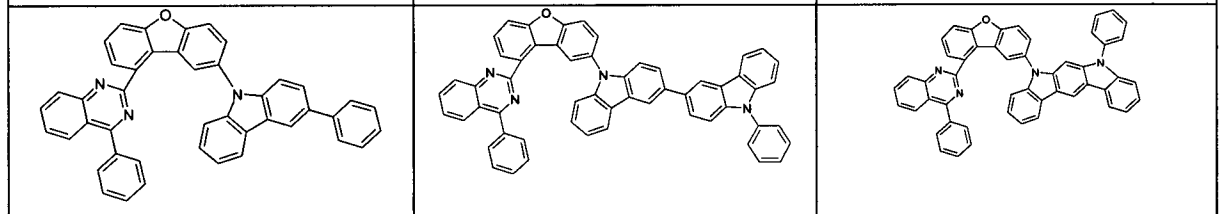
15



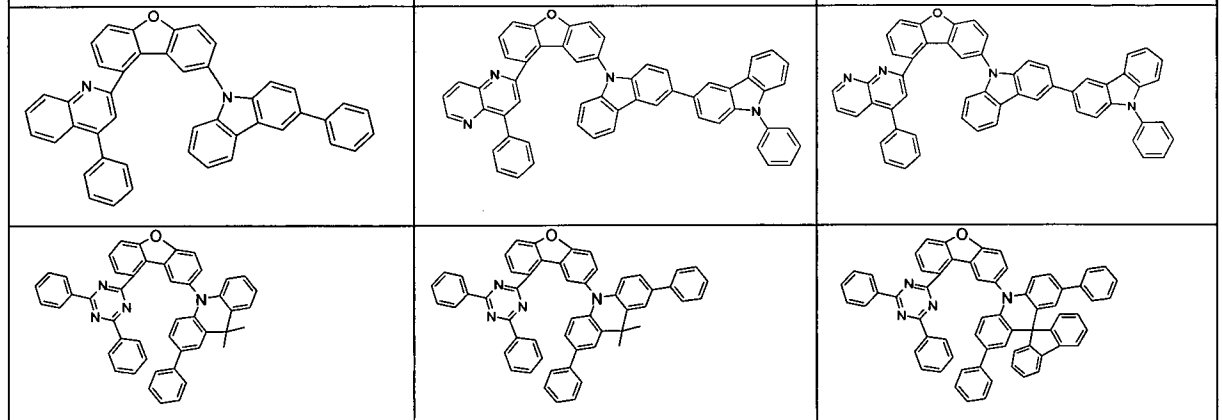
20



25

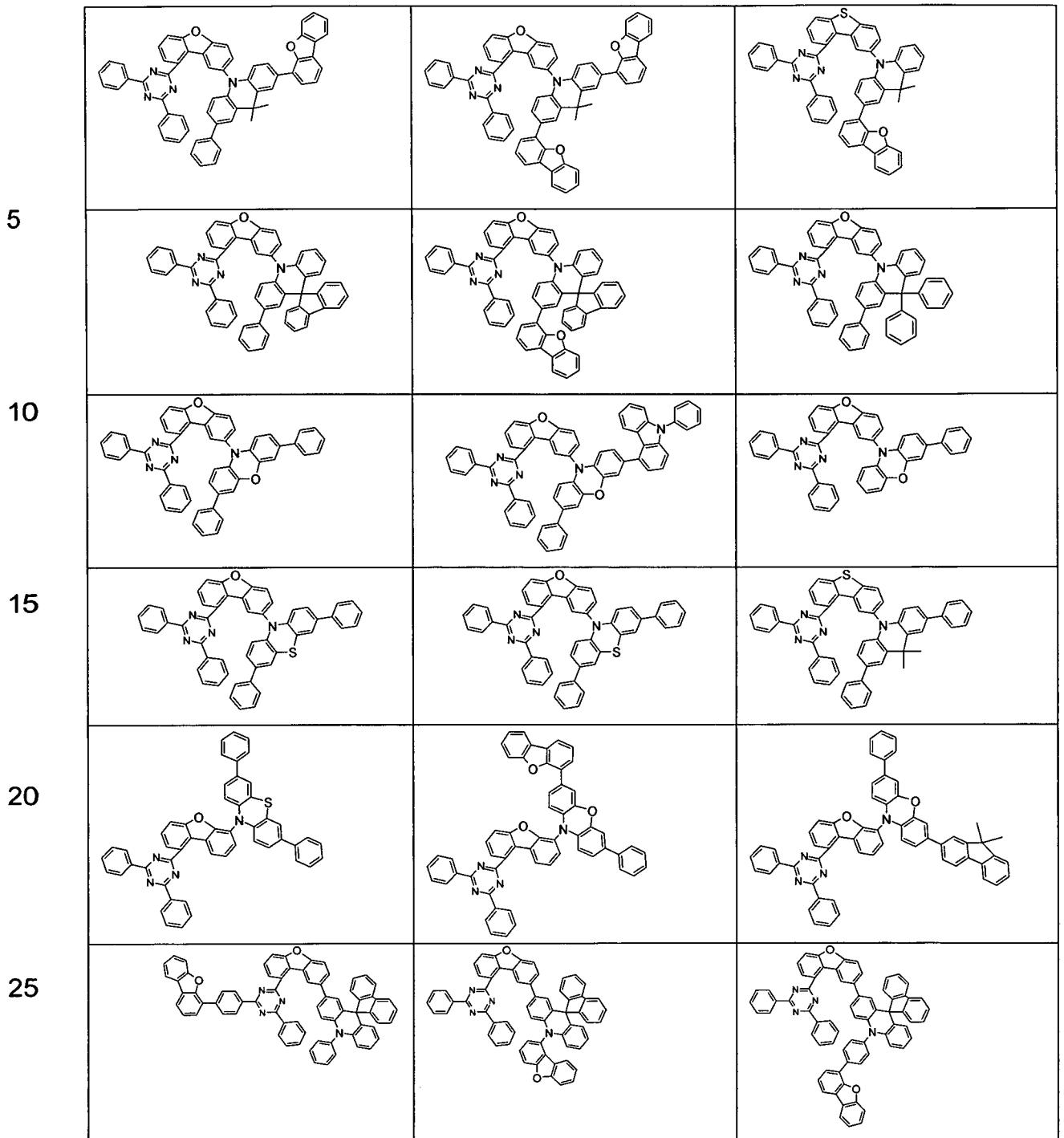


30



35

-34-

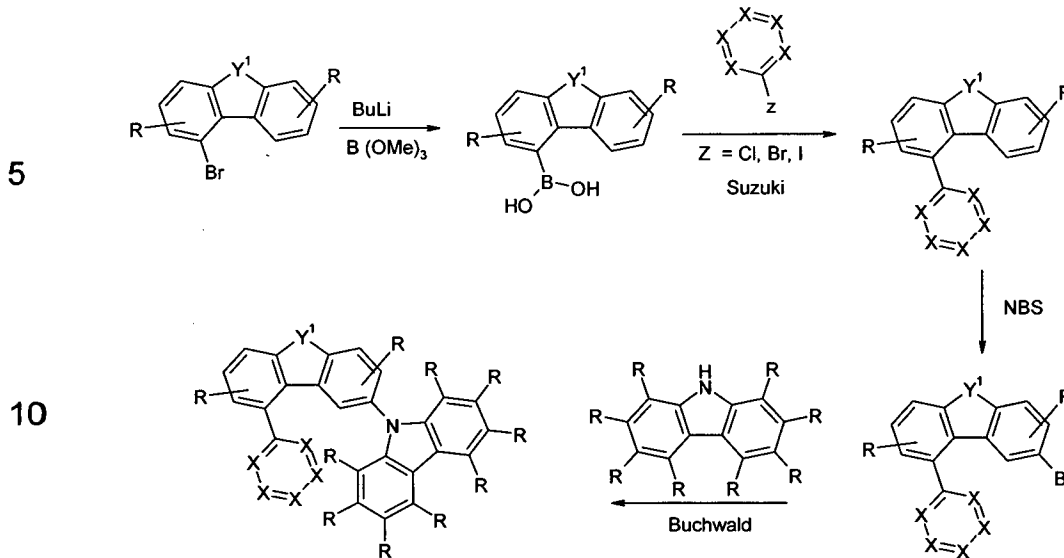


30

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

35

Schema 1



Die Synthese geht von 1-Halogen-Dibenzofuran bzw. -Dibenzothiophen aus, welches zur entsprechenden Boronsäure bzw. einem Boronsäurederivat umgesetzt wird. Im nächsten Schritt kann die Gruppe HetAr durch Suzuki-Kupplung eingeführt werden. Die Halogenierung, beispielsweise mit NBS, erfolgt selektiv in 8-Position des Dibenzofurans bzw. Dibenzothiophens. Im letzten Schritt kann in dieser Position, beispielsweise durch eine Hartwig-Buchwald-Kupplung, die Gruppe N¹ eingeführt werden.

Das gezeigte, allgemeine Verfahren zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen ist exemplarisch. Der Fachmann kann alternative Synthesewege im Rahmen seines allgemeinen Fachwissens entwickeln.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen, ausgehend von 1-Halogen-Dibenzofuran bzw. 1-Halogen-Dibenzothiophen, wobei das Halogen bevorzugt Brom ist, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- (1) optional Umsetzung der Halogengruppe zu einer Boronsäure bzw. einem Boronsäurederivat;
- (2) Einführung der Gruppe HetAr durch eine Kupplungsreaktion, insbesondere eine Suzuki-Kupplung;

- (3) Halogenierung, insbesondere Bromierung, des Dibenzofurans bzw. Dibenzothiophens in 8-Position;
- (4) Einführung der Gruppe N¹ durch eine Kupplungsreaktion, insbesondere eine Hartwig-Buchwald-Kupplung.

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 Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus
10 zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösemittel.
25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein
30 Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann aber auch mindestens eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise eine emittierende Verbindung, insbesondere ein phosphoreszierender Dotand, und/oder ein weiteres Matrixmaterial. Geeignete emittierende
35

Verbindungen und weitere Matrixmaterialien sind hinten im Zusammenhang mit der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung aufgeführt. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.

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

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen oder Mischungen in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.
15

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine der oben ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen oder Mischungen. Dabei gelten die oben für die Verbindung ausgeführten Bevorzugungen auch für die elektronischen Vorrichtungen.
20

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feldeffekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen farbstoff-sensibilisierten Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen
30 Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“ (D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* **2008**, 1-4), bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), insbesondere phosphoreszierenden OLEDs.
35

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Zwischenschichten (Interlayer) eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Es kann sich dabei um fluoreszierende oder um phosphoreszierende Emissionsschichten handeln oder um Hybrid-Systeme, bei denen fluoreszierende und phosphoreszierende Emissionsschichten miteinander kombiniert werden.

Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) oder gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht, je nach genauer Substitution. Dabei gelten die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungs-

formen auch für die Verwendung der Materialien in organischen elektronischen Vorrichtungen.

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

15 Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit Spinmultiplizität > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne
20 dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Übergangsmetallkomplexe und lumineszierenden Lanthanidkomplexe, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

25 Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den
30 bevorzugten Ausführungsformen bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und
35 Matrixmaterial.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphin-oxide 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, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 oder gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung EP 11003232.3, Triphenylenderivaten, z. B. gemäß WO 2012/048781, oder Lactame, z. B. gemäß WO 2011/116865 oder WO 2011/137951. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein.

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

Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugs-

weise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten, insbesondere ein Metall mit dieser Ordnungszahl. Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-
emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium,
5 Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden alle lumineszierenden Verbindungen, die die oben genannten Metalle
10 enthalten, als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO
15 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO 2011/066898, WO 2011/157339, WO 2012/007086, WO 2014/008982, WO 2014/023377, WO 2014/094962, WO 2014/094961 oder WO 2014/094960 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphores-
20 zierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

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

port- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 2009/030981 beschrieben.

5 Weiterhin ist es möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer in einer Lochblockier- oder Elektronentransportschicht einzusetzen. Dies gilt insbesondere für erfindungsgemäße Verbindungen, die keine Carbazolstruktur aufweisen. Diese können bevorzugt auch mit einer oder mehreren weiteren elektronentransportierenden Gruppen substituiert sein, beispielsweise Benzimidazolgruppen.

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

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

25 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 aufgebracht werden. Dabei werden die Materialien
30 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).

35

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

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

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

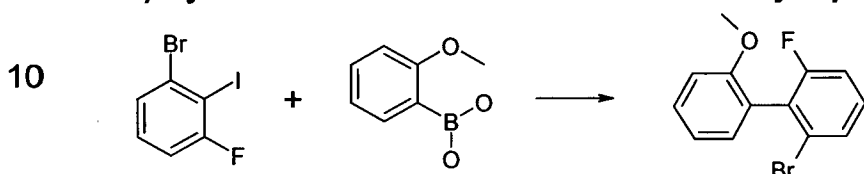
20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen generell sehr gute Eigenschaften auf. Insbesondere ist bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen die Lebensdauer wesentlich besser im Vergleich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

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

35

Beispiele

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

a) Synthese von 6-Brom-2-fluor-2'-methoxy-biphenyl


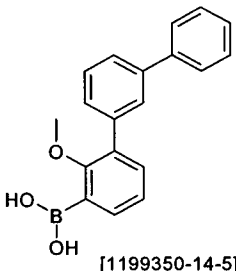
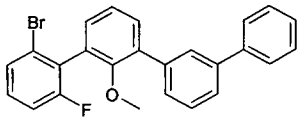
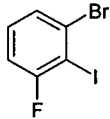
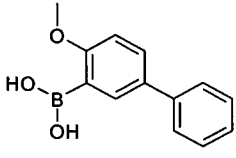
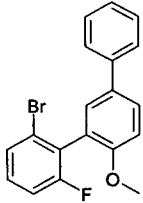
200 g (664 mmol) 1-Brom-3-fluor-2-iod-benzol, 101 g (664 mmol) 2-Methoxyphenylboronsäure und 137.5 g (997 mmol) Natriumtetraborat werden in 1000 mL THF und 600 ml Wasser gelöst und entgast. Es wird mit 9.3 g (13.3 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 1 g (20 mmol) Hydraziniumhydroxid versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 70 °C für 48 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol aufgestockt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt. Ausbeute: 155 g (553 mmol), 83 % der Theorie.

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

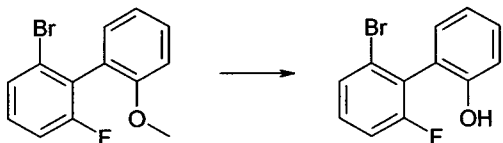
25

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
30	 [1000576-09-9]			77%
35		 [1379680-54-2]		74%

-45-

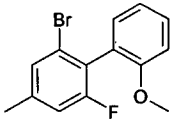

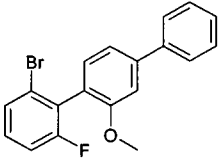
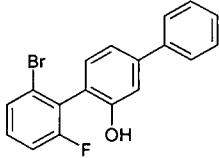
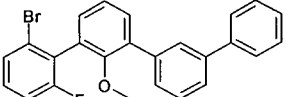
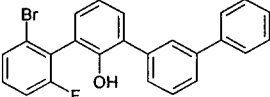
a3		 [1199350-14-5]		76%
a4		 [1114496-44-4]		71%

b) Synthese von 6'-Brom-2'-fluor-biphenyl-2-ol

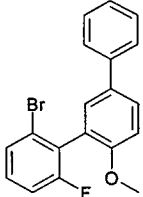
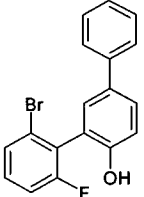


112 g (418 mmol) 6-Bromo-2-fluoro-2'-methoxy-biphenyl werden in 2 L Dichlormethan gelöst und auf 5 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden innerhalb von 90 min. 41.0 ml (431 mmol) Bortribromid zugetropft und über Nacht weiter gerührt. Das Gemisch wird langsam mit Wasser versetzt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, einrotiert und chromatographisch gereinigt. Ausbeute: 104 g (397 mmol), 98 % der Theorie.

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
b1			92%
b2			90%
b3			93%

-46-

b4			94%
----	---	--	-----

5

c) Synthese von 1-Brom-dibenzofuran



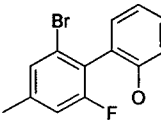
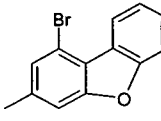
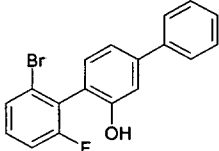
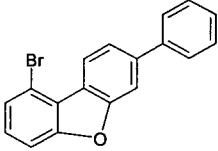
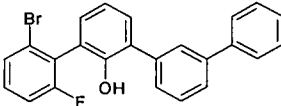
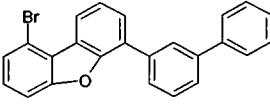
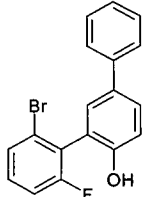
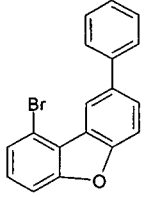
10

111 g (416 mmol) 6'-Brom-2'-fluor-biphenyl-2-ol werden in 2 L DMF (max. 0.003 % H₂O) SeccoSolv® gelöst und auf 5 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden portionsweise 20 g (449 mmol) Natriumhydrid (60% Suspension in Paraffinöl) zugegeben, nach beendeter Zugabe 20 min. nachgerührt und dann für 45 min. auf 100 °C erhitzt. Das Gemisch wird nach dem Abkühlen langsam mit 500 ml Ethanol versetzt, komplett einrotiert und chromatographisch gereinigt. Ausbeute: 90 g (367 mmol), 88.5 % der Theorie.

15

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

20

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
c1			81%
c2			78%
c3			73%
c4			79%

35

-47-

d) Synthese von Dibenzofuran-1-boronsäure

5
10
15

180 g (728 mmol) 1-Brom-dibenzofuran werden in 1500 mL trockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird mit 305 mL (764 mmol / 2.5 M in Hexan) n-Butyllithium innerhalb von ca. 5 min. versetzt und anschließend für 2.5 h bei -78°C nachgerührt. Bei dieser Temperatur wird mit 151 g (1456 mmol) Borsäuretrimethylester möglichst zügig versetzt und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur kommen gelassen (ca. 18 h). Die Reaktionslösung wird mit Wasser gewaschen und der ausgefallene Feststoff und die organische Phase mit Toluol azeotrop getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Toluol/Methylenchlorid bei ca. 40°C ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 146 g (690 mmol), 95 % der Theorie.

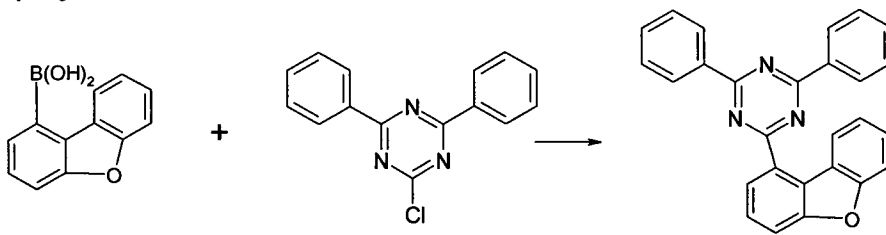
Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
20			81%
25			78%
30	 [65642-94-6]		73%
35			73%

-48-

e) Synthese von 2-Dibenzofuran-1-yl-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin

5



[3842-55-5]

10

23 g (110.0 mmol) Dibenzofuran-1-boronsäure, 29.5 g (110.0 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 21 g (210.0 mmol) Natriumcarbonat werden in 500 mL Ethylenglycoldiaminether und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit je 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt.

15 Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan /Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 37 g (94 mmol), entsprechend 87 % der Theorie.

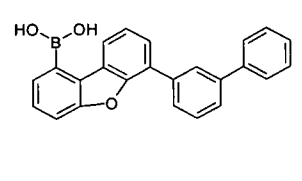
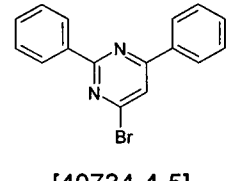
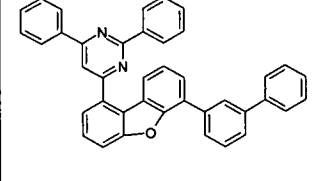
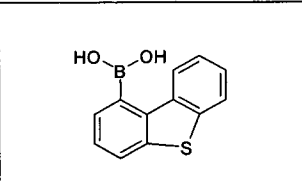
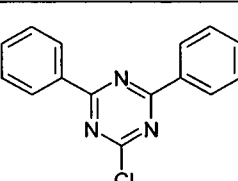
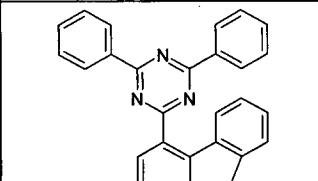
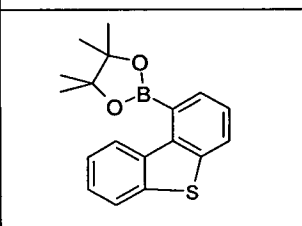
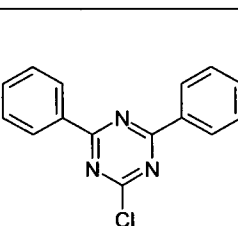
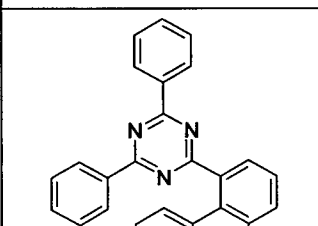
20

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

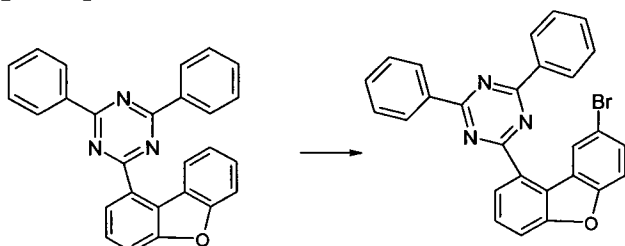
25

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
25		 [40734-24-5]		73%
30				82%
35		 [3842-55-5]		73%

-49-

e4		 [40734-4-5]		72%
e5				63%
e6	 [1434286-69-7]			76%

f) Synthese von 2-(8-Brom-dibenzofuran-1-yl)-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin



70 g (190.0 mmol) 2-Dibenzofuran-1-yl-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin werden in 2000 mL Essigsäure(100%) und 2000 mL Schwefelsäure (95-98%) suspendiert. Zu dieser Suspension werden portionsweise 34 g (190 mmol) NBS zugegeben und 2 h in Dunkelheit gerührt. Danach wird mit Wasser/ Eis versetzt, der Feststoff abgetrennt und mit Ethanol nachgewaschen. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 80 g (167 mmol), entsprechend 87 % der Theorie.

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

35

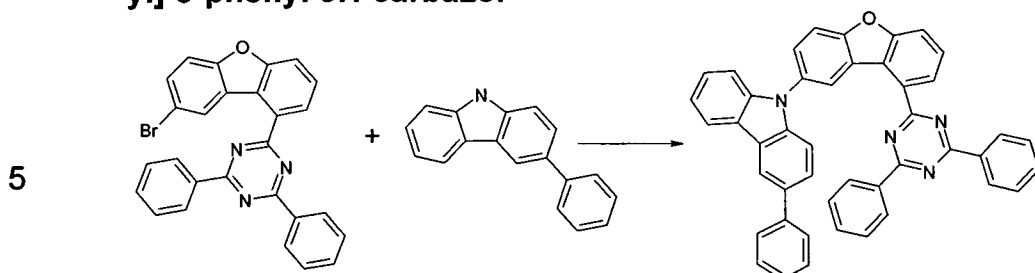
	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
5			80%
10			41%
15			52%
20			64%

Im Falle von Thiophen-Derivaten wird Nitrobenzol statt Schwefelsäure und elementares Brom an Stelle von NBS eingesetzt:

25			55%
30			52%

-51-

g) Synthese von 9-[9-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-dibenzofuran-2-yl]-3-phenyl-9H-carbazol



10 Eine entgaste Lösung von 70 g (147 mmol) 2-(8-Brom-dibenzofuran-1-yl)-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin und 35.7 g (147 mmol) 3-Phenyl-9H-carbazol in 600 mL Toluol wird 1 h mit N₂ gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 2.09 mL (8.6 mmol) P(*t*Bu)₃, dann mit 1.38 g (6.1 mmol) Palladium(II)-acetat versetzt, anschließend werden 17.7 g (185 mmol) NaO*t*Bu im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig

15 500 mL Wasser zugesetzt. Die wässrige Phase wird mit 3 x 50 mL Toluol gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Danach wird das Rohprodukt über Kieselgel mit Heptan/Essigsäureester (20/1) chromatographisch gereinigt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum ($p = 5 \times 10^{-6}$ mbar) sublimiert. Die Ausbeute beträgt 74.8 g (116 mmol), entsprechend 80% der Theorie.

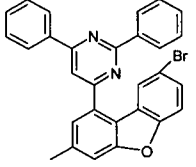
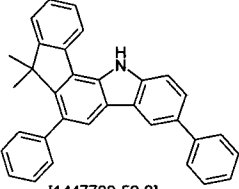
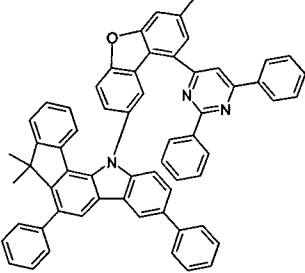
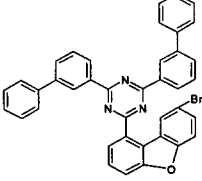
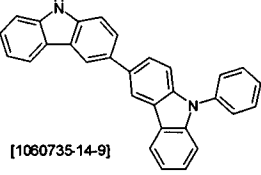
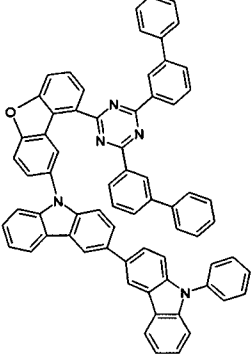
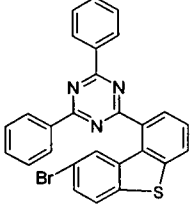
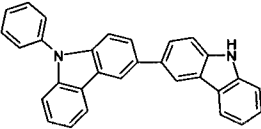
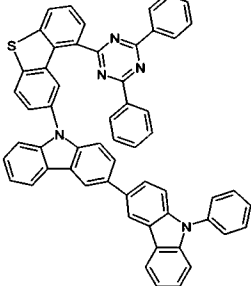
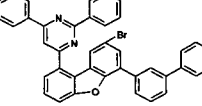
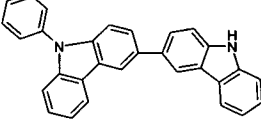
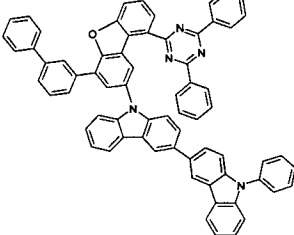
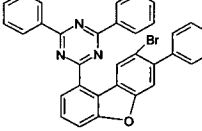
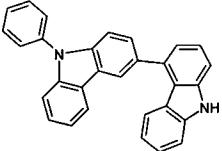
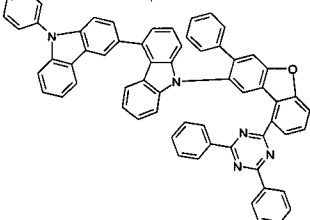
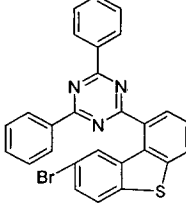
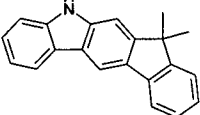
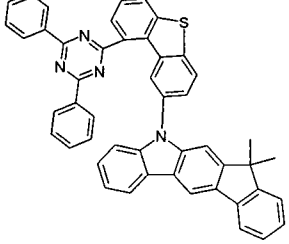
20

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

25

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
30		<p>[103012-26-6]</p>		87%

35

5	g2		 <p>[1447708-58-8]</p>		80%
10	g3		 <p>[1060735-14-9]</p>		67%
15	g4		 <p>[1345202-03-0]</p>		78%
20	g5		 <p>[1345202-03-0]</p>		74%
25	g6		 <p>[1407183-66-7]</p>		57%
35	g7		 <p>[1257220-47-5]</p>		81%

5

10

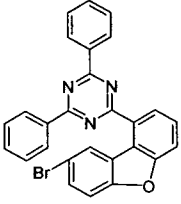
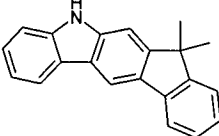
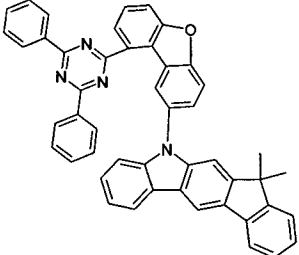
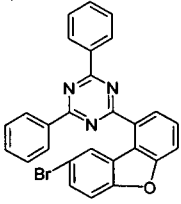
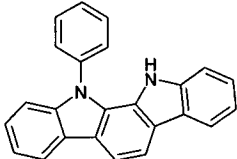
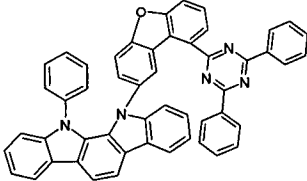
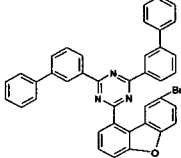
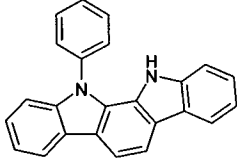
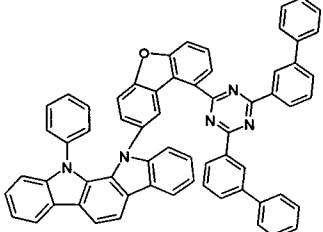
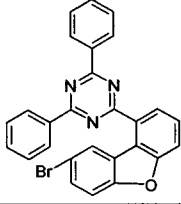
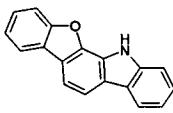
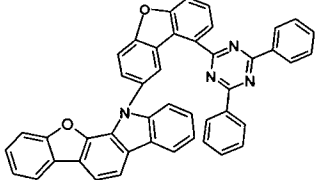
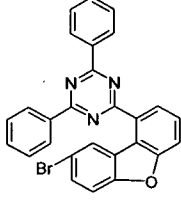
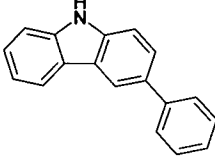
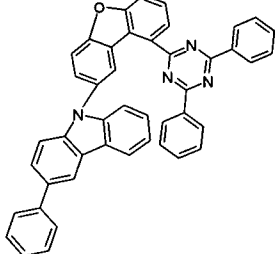
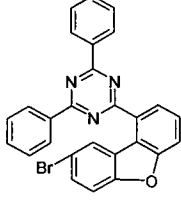
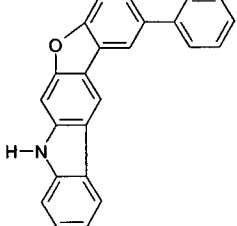
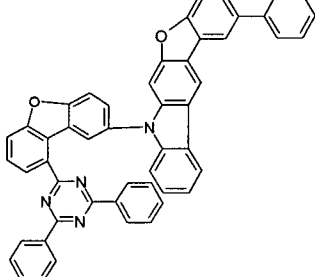
15

20

25

30

35

g8		 [1257220-47-5]		83%
g9		 [1024598-06-8]		87%
g10		 [1024598-06-8]		80%
g11		 [1338919-70-2]		81%
g12		 [103012-26-6]		88%
g13		 [1439927-96-4]		73%

5

10

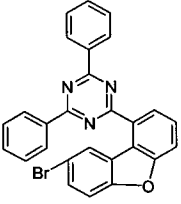
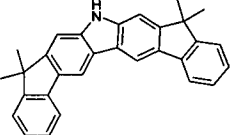
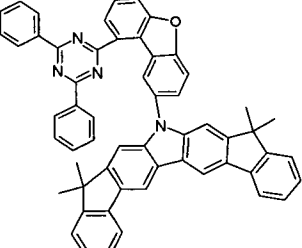
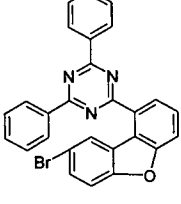
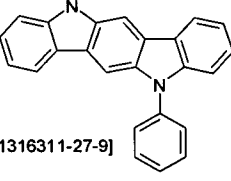
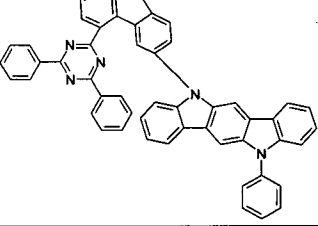
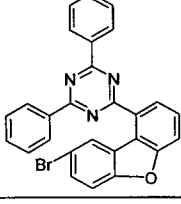
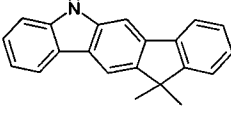
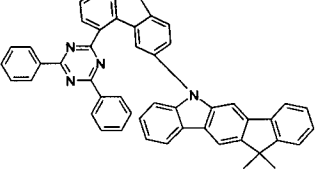
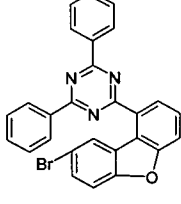
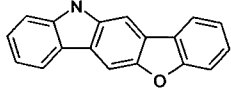
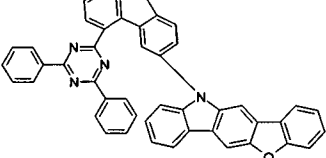
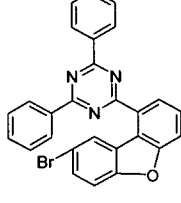
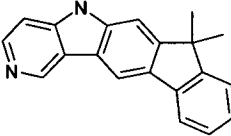
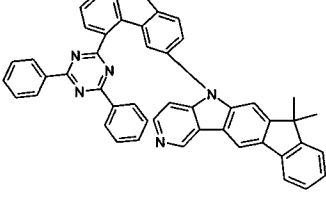
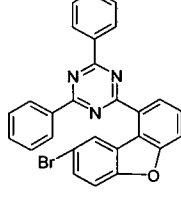
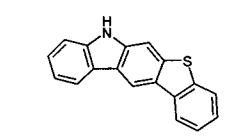
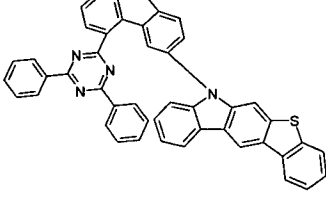
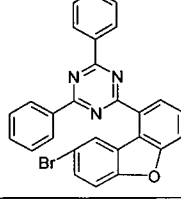
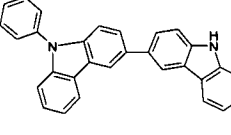
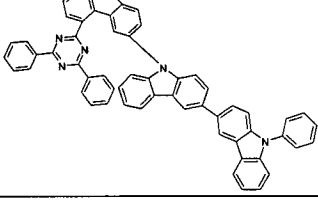
15

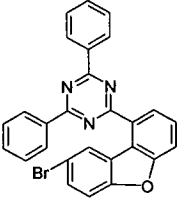
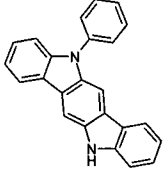
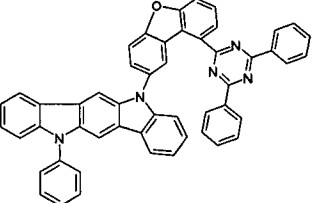
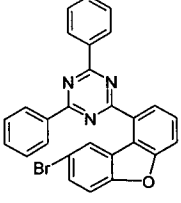
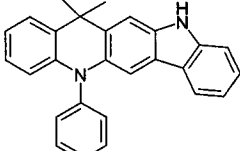
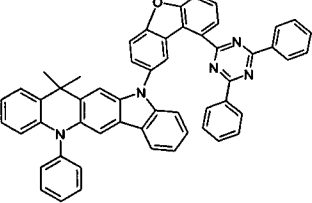
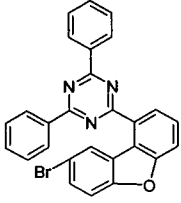
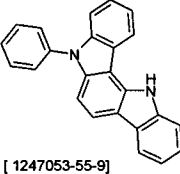
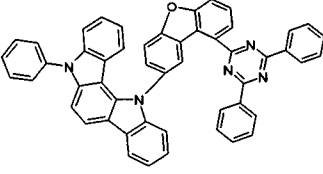
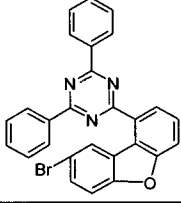
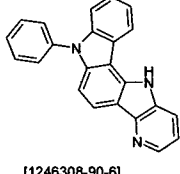
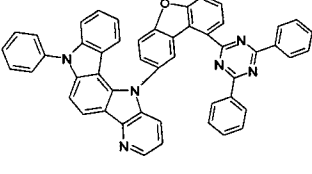
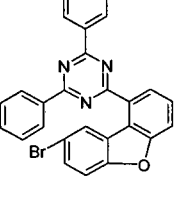
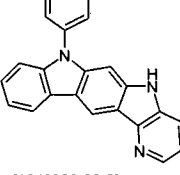
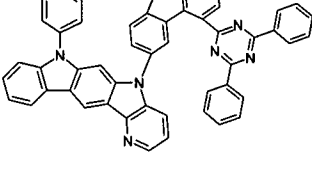
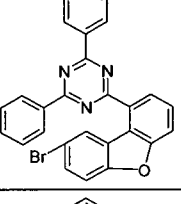
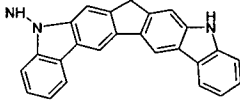
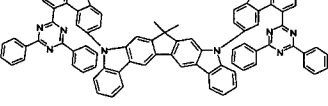
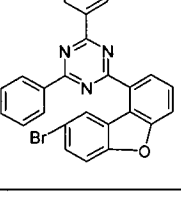
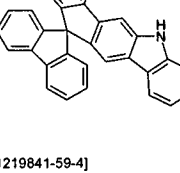
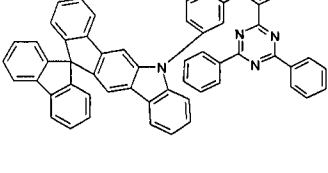
20

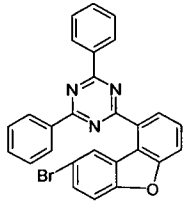
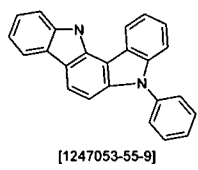
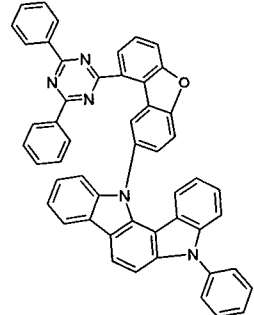
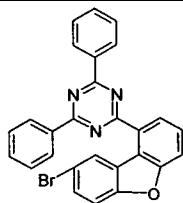
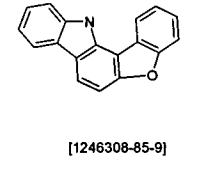
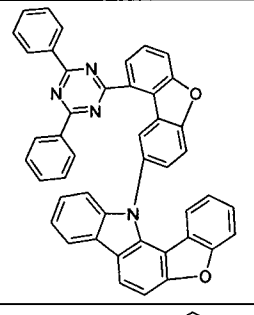
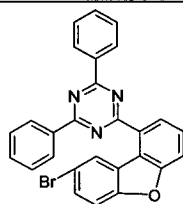
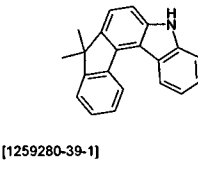
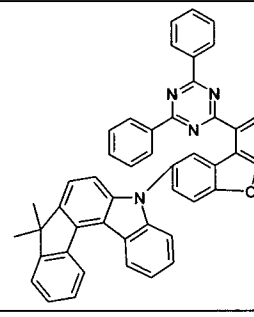
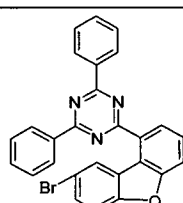
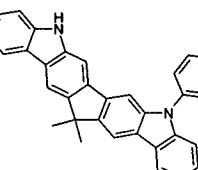
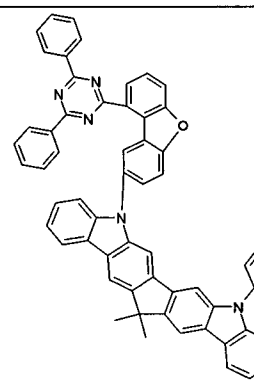
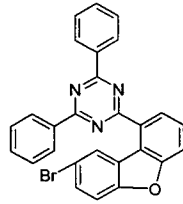
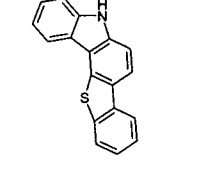
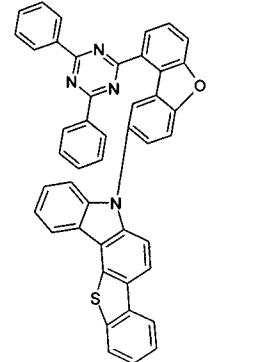
25

30

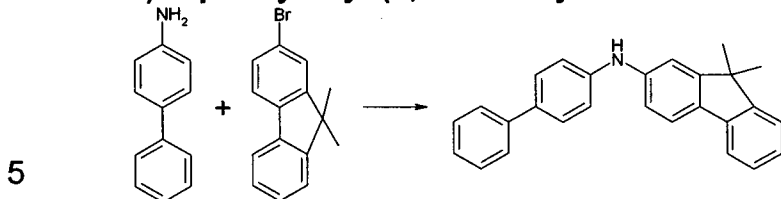
35

g14		 [1373281-72-1]		79%
g15		 [1316311-27-9]		84%
g16		 [1260228-95-2]		59%
g17		 [1199350-22-5]		62%
g18		 [1257248-14-8]		72%
g19		 [1255309-04-6]		69%
g20		 [1345202-03-0]		72%

5	g21		 [1316311-27-9]		62%
10	g22		 [1361126-04-6]		65%
15	g23		 [1247053-55-9]		61%
20	g24		 [1246308-90-6]		73%
25	g25		 [1246308-88-2]		80%
30	g26		 [1257248-71-7]		69%
35	g27		 [1219841-59-4]		71%

5	g28		 [1247053-55-9]		72%
10	g29		 [1246308-85-9]		63%
15	g30		 [1259280-39-1]		72%
20	g31		 [1439889-64-1]		82%
25	g32		 [1255308-97-4]		63%
35					

-57-

h) Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amine

24.0 g (142 mmol, 1.2 eq.) 4-Aminobiphenyl (CAS 92-67-1) werden zusammen mit 32.0 g (117 mmol, 1.0 eq.) 2-Brom-9,9'-dimethylfluoren (CAS 28320-31-2) in 950 ml Toluol vorgelegt und 30 Minuten mit Argon gesättigt. Anschließend werden 1.0 g (1.8 mmol, 0.02 eq.) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (CAS 12150-46-8), 350 mg (1.6 mmol, 0.01 eq.) Palladium(II)-acetat (CAS 3375-31-3) und 29 g (300 mmol, 2.6 eq.) Natrium-*tert*-butylat (CAS 865-48-5) zugegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz mit 300ml Toluol verdünnt und mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das braune Öl wird mit 50 ml Ethylacetat versetzt und in eine Mischung aus Heptan/Essigester 20:1 gegeben. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt und mit Heptan gewaschen. Nach Trocknung werden 29 g (80 mmol, 69 %) des gewünschten Produkts **h** mit einer HPLC-Reinheit von 99.1% erhalten.

10

15

20

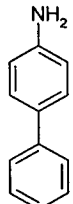
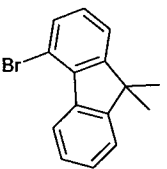
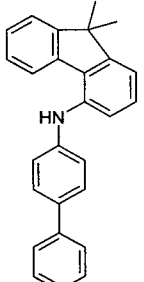
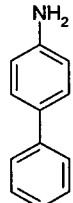
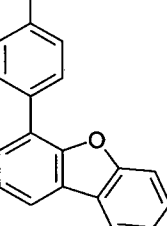
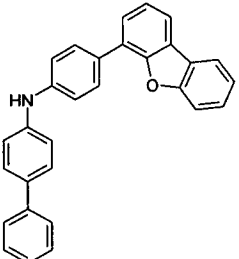
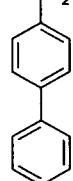
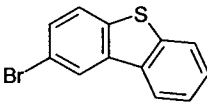
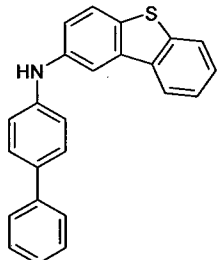
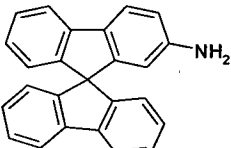
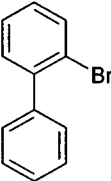
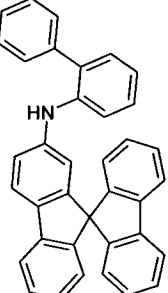
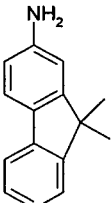
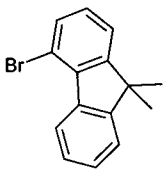
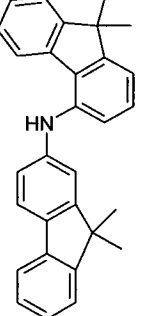
Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

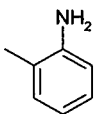
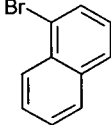
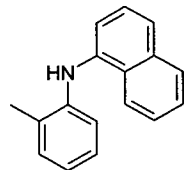
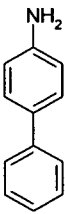
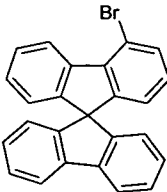
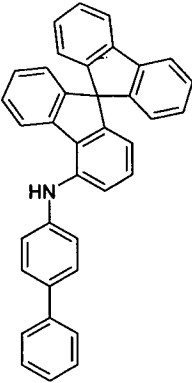
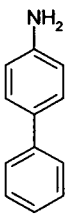
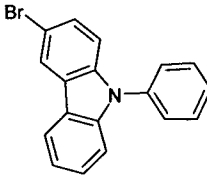
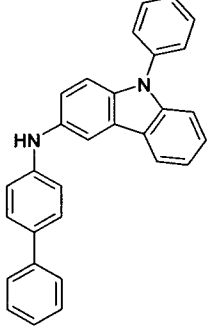
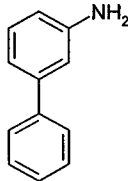
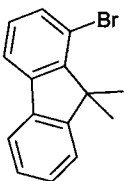
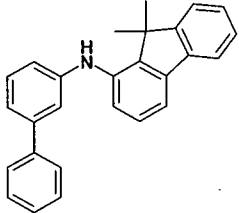
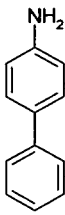
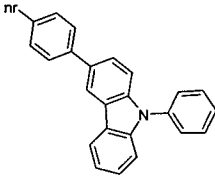
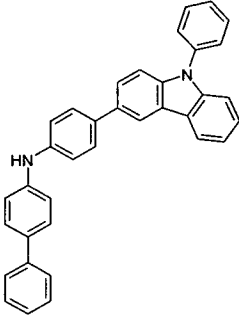
25

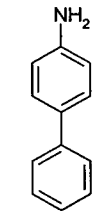
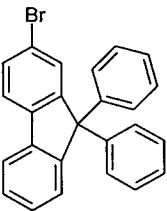
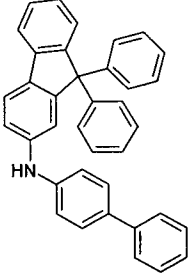
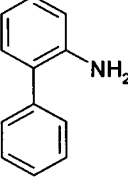
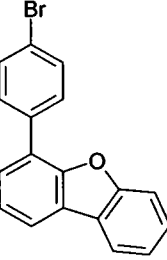
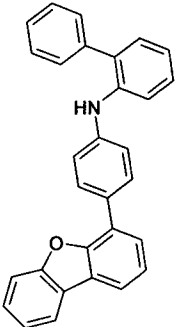
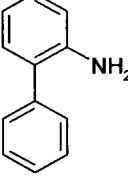
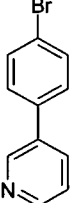
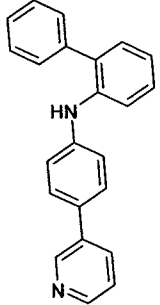
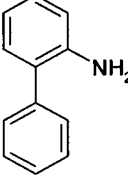
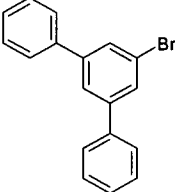
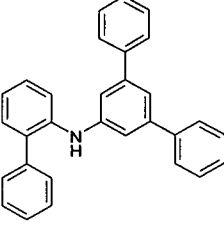
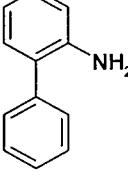
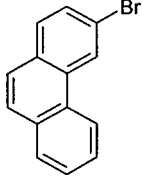
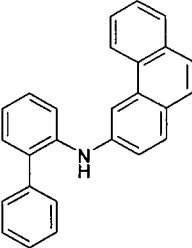
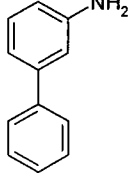
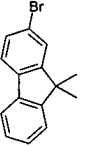
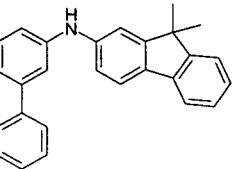
Nr.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
h1	 92-67-1	 2052-07-5		71%

30

35

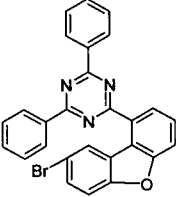
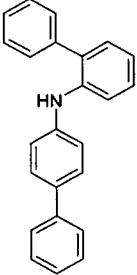
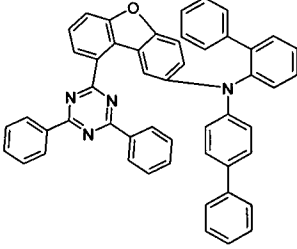
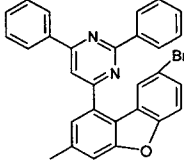
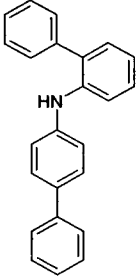
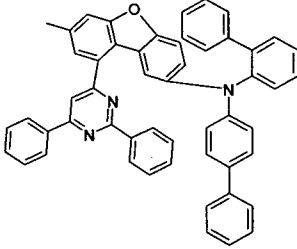
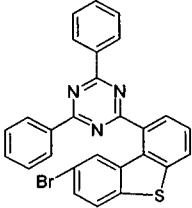
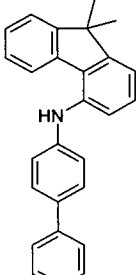
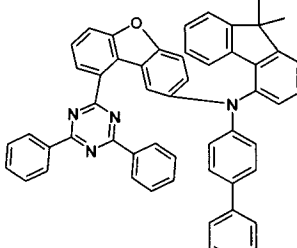
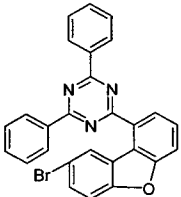
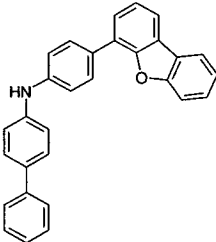
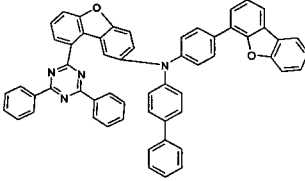
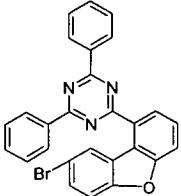
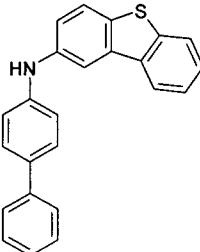
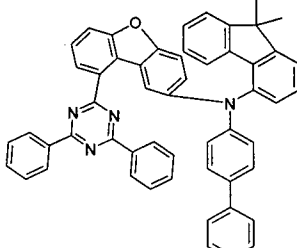
5	<p>h2</p>  <p>92-67-1</p>	 <p>942615-32-9</p>		<p>61%</p>
10	<p>h3</p>  <p>92-67-1</p>	 <p>955959-84-9</p>		<p>78%</p>
15	<p>h4</p>  <p>92-67-1</p>	 <p>22439-61-8</p>		<p>82%</p>
20	<p>h5</p>  <p>118951-68-1</p>	 <p>2052-07-5</p>		<p>62%</p>
30	<p>h6</p>  <p>108714-73-4</p>	 <p>942615-32-9</p>		<p>47%</p>

	 95-53-4	 90-11-9	 92%
5	 92-67-1	 171408-76-7	 75%
10	 92-67-1	 1153-85-1	 84%
15	 90-41-5	 1225053-54-2	 62%
20	 92-67-1	 1028647-93-9	 78%
25			
30			

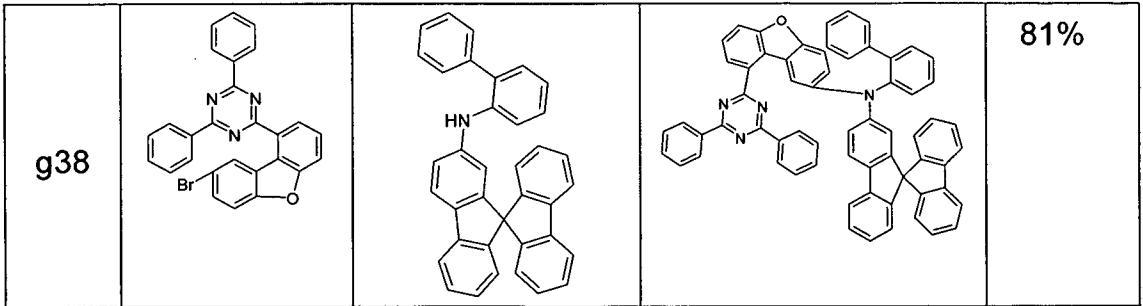
5	<p>h12</p>  <p>92-67-1</p>	<p>474918-32-6</p> 	 <p>74%</p>
10	<p>h13</p>  <p>90-41-5</p>	<p>955959-84-9</p> 	 <p>62%</p>
15	<p>h14</p>  <p>90-41-5</p>	<p>129013-83-8</p> 	 <p>67%</p>
20	<p>h15</p>  <p>90-41-5</p>	<p>103068-20-8</p> 	 <p>93%</p>
25	<p>h16</p>  <p>90-41-5</p>	<p>715-50-4</p> 	 <p>88%</p>
30	<p>h17</p>  <p>90-41-5</p>	<p>28320-31-2</p> 	 <p>74%</p>

-61-

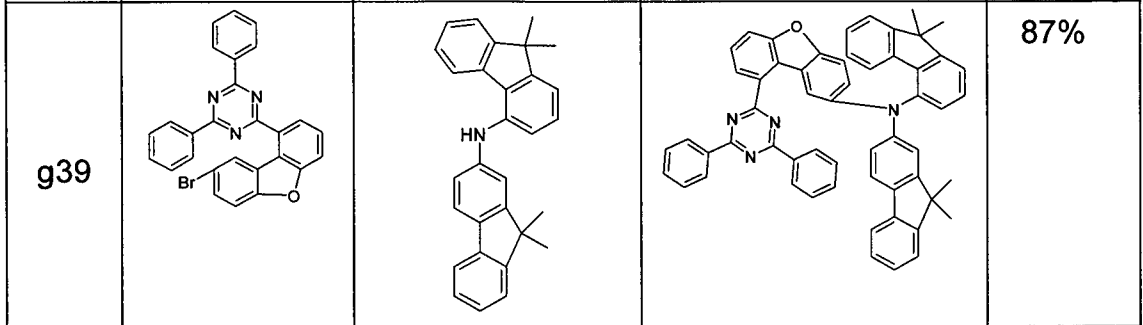
Analog zur oben unter g) angegebenen Vorschrift werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5 10				85%
15				86%
20				83%
25				80%
30 35				82%

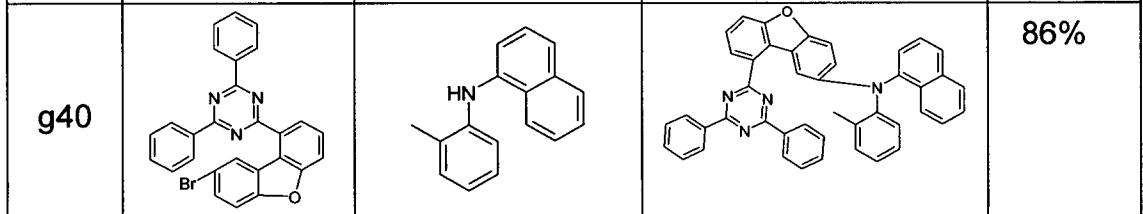
5



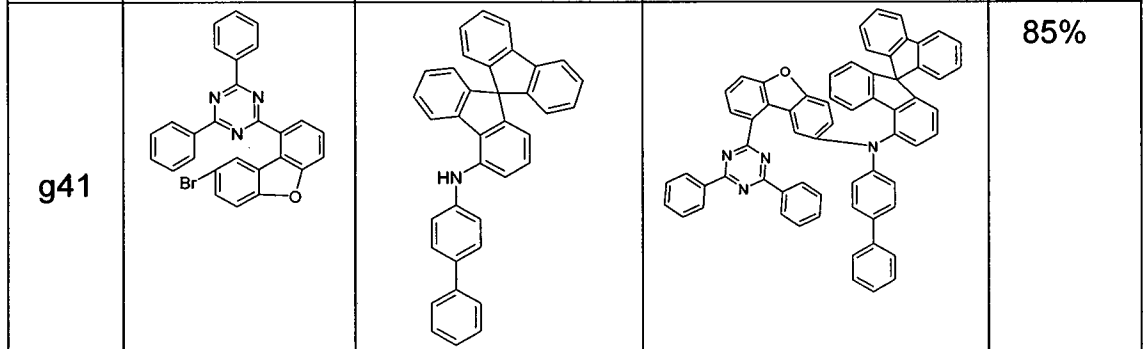
10



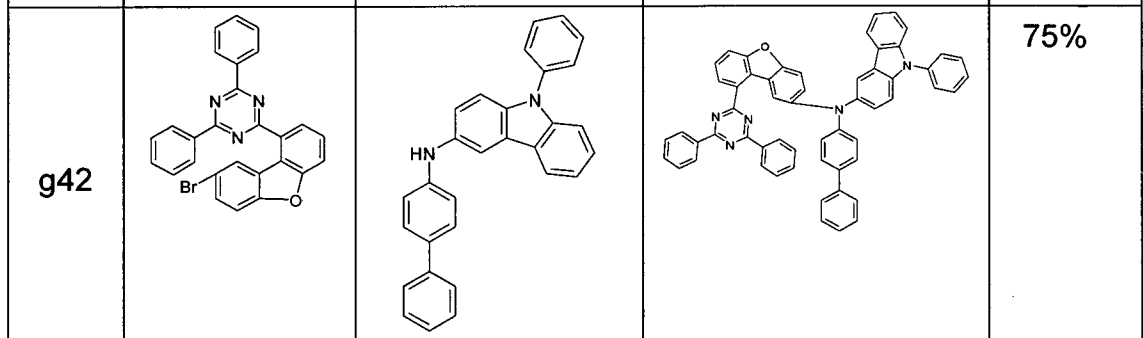
15



20

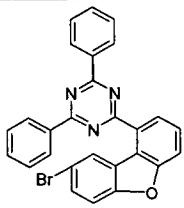
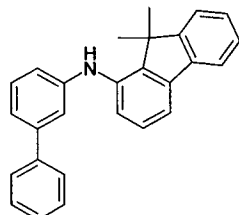
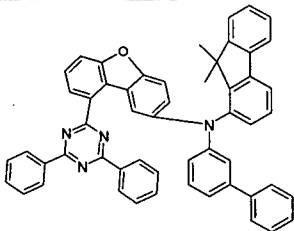
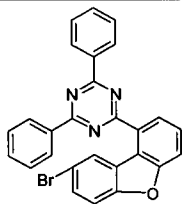
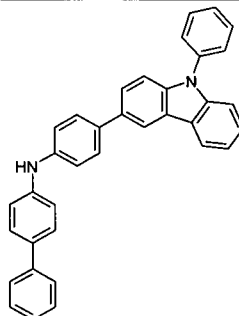
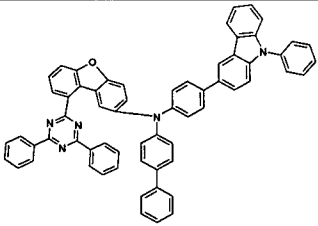
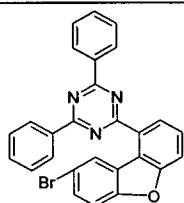
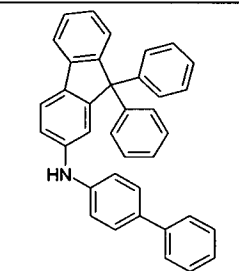
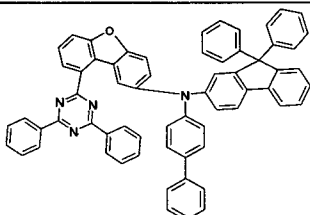
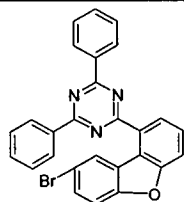
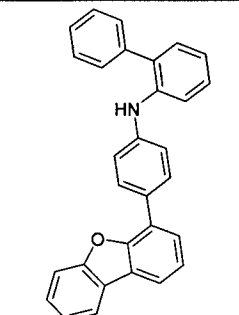
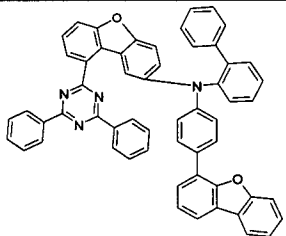
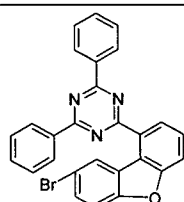
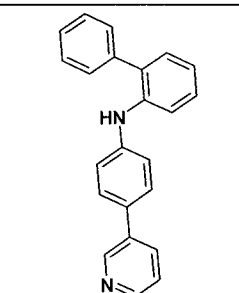
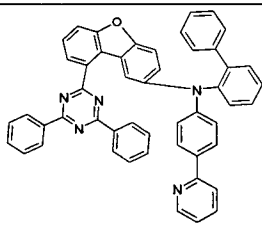
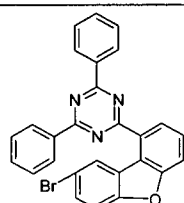
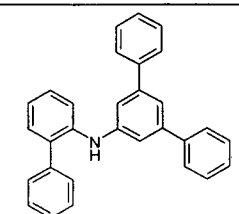
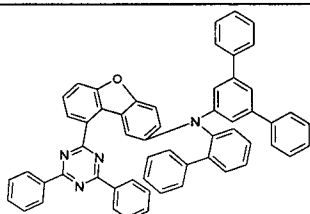


25

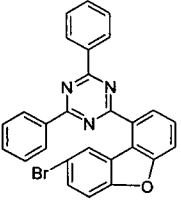
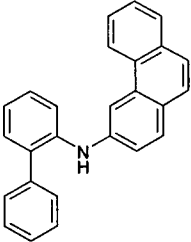
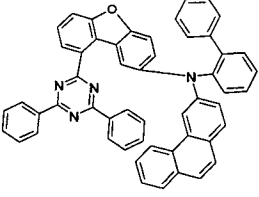
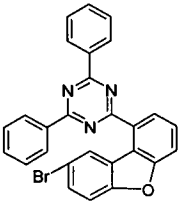
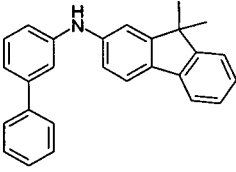
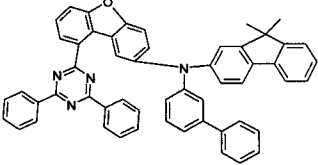


30

35

5	g43				81%
10	g44				79%
15	g45				85%
20	g46				79%
25	g47				78%
35	g48				76%

-64-

g49				80%
g50				74%

Herstellung der OLEDs

In den folgenden Beispielen V1 bis E20 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt.

Vorbereitung für die Beispiele V1-E20: Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly-(3,4-ethyldioxythiophen)poly(styrolsulfonat), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransporterschicht (HTL) / optionale Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur 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 emittierendem Dotierstoff

(Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie IC1:IC3:TEG1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material IC1 in einem Volumenanteil von 55%, IC3 in einem Anteil von 35% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m^2 erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m^2 . Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte auf einen gewissen Anteil L1 absinkt. Eine Angabe von $L0; j0 = 4000 \text{ cd/m}^2$ und $L1 = 70\%$ in Tabelle 2 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Anfangsleuchtdichte von 4000 cd/m^2 auf 2800 cd/m^2 absinkt. Analog bedeutet $L0; j0 = 20 \text{ mA/cm}^2$, $L1 = 80\%$, dass die Leuchtdichte bei Betrieb mit 20 mA/cm^2 nach der Zeit LD auf 80% ihres Anfangswertes absinkt.

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiele V1- V5 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E20 zeigen Daten von erfindungsgemäßen OLEDs.

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

Verwendung von erfindungsgemäßen Mischungen in der Emissionsschicht phosphoreszenter OLEDs

5 Die erfindungsgemäßen Materialien ergeben bei Einsatz als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs wesentliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik bezüglich der Lebensdauer der Bauteile. Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen EG1 bis EG4 in Kombination mit dem grün emittierenden Dotanden TEG1 lässt sich eine
 10 Steigerung der Lebensdauer um über 200% gegenüber dem Stand der Technik beobachten (Vergleich der Beispiele V1 mit E1 und V2 mit E2 sowie V3 mit E3 und V4, V5 mit E4).

15 **Tabelle 1: Aufbau der OLEDs**

Bsp.	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
V1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT2:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
20 V3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT3:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT4:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT5:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
25 E1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG2:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG3:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
30 E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG4:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E5	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	EG5:TER1 (92%:8%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E6	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	EG6:TER1 (92%:8%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
35 E7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG7:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---

5	E8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG8:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E9	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG9:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG10:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E11	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG11:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E12	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	EG8 40nm	LiQ 3nm
10	E13	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	EG9:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E14	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG14:IC3:TEG1 (65%:25%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E15	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	EG15 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E16	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	SpMA2 15nm	EG16:L1:TEY1 (45%:45%:10%) 25nm	---	ST1 45nm	LiQ 3nm
	E17	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG17:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
15	E18	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG18:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E19	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	SpMA2 15nm	EG16:L1:TEY1 (45%:45%:10%) 25nm	---	ST1 45nm	LiQ 3nm
	E20	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	EG20 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---

Tabelle 2: Daten der OLEDs

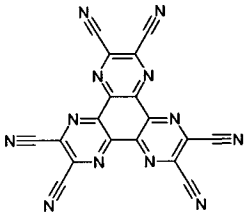
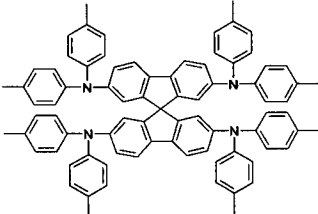
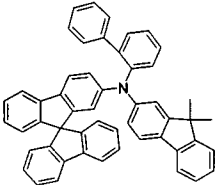
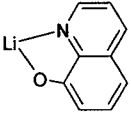
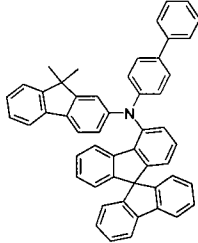
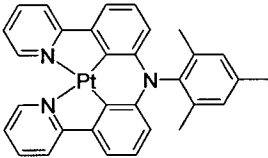
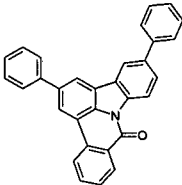
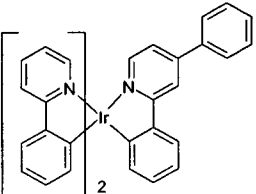
Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	Lo; jo	L1 %	LD (h)
25	V1	3.6	51	44	13.7%	0.33/0.63	20mA/cm ²	95
	V2	4.2	50	37	14.3%	0.33/0.62	20mA/cm ²	10
	V3	4.3	55	40	14.7%	0.33/0.64	20mA/cm ²	15
	V4	3.5	48	43	12.8%	0.32/0.64	20mA/cm ²	190
	V5	3.7	59	50	15.7%	0.33/0.64	20mA/cm ²	125
30	E1	3.5	40	36	11.6%	0.33/0.62	20mA/cm ²	290
	E2	4.3	51	37	14.5%	0.33/0.62	20mA/cm ²	20
	E3	4.4	55	39	15.0%	0.33/0.63	20mA/cm ²	35
	E4	3.6	41	36	11.9%	0.32/0.63	20mA/cm ²	300
	E5	4.4	13	9	12.4%	0.66/0.34	4000 cd/m ²	340
35	E6	4.6	11	8	11.4%	0.67/0.34	4000 cd/m ²	370
	E7	3.4	59	55	15.9%	0.33/0.63	20mA/cm ²	115
	E8	3.6	56	49	15.2%	0.33/0.62	20mA/cm ²	125

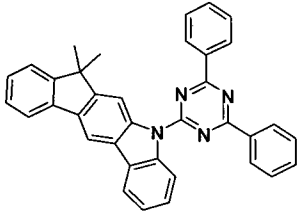
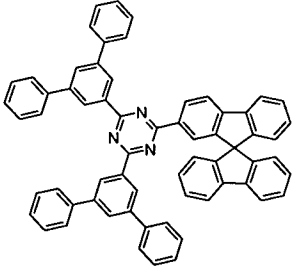
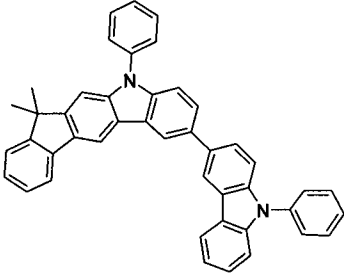
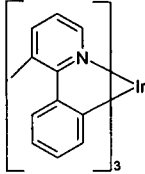
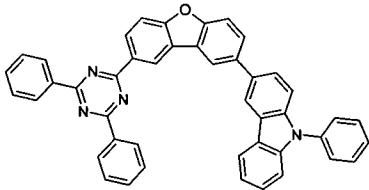
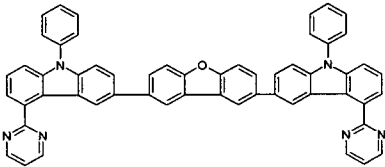
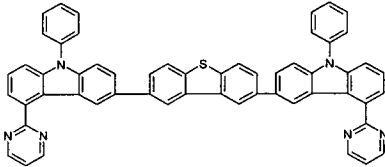
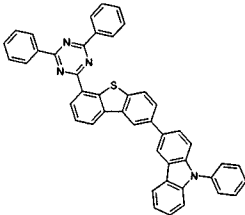
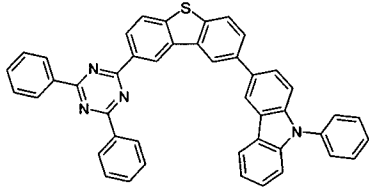
E9	3.4	62	57	16.5%	0.34/0.63	20 mA/cm ²	80	240
E10	3.5	60	54	16.1%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	350
E11	3.6	57	50	15.5%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	290
E12	3.3	64	61	17.1%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	125
E13	3.7	62	53	16.5%	0.34/0.63	20 mA/cm ²	80	165
E14	3.3	60	57	16.7%	0.32/0.63	20 mA/cm ²	80	270
E15	3.5	59	53	16.0%	0.34/0.63	20 mA/cm ²	80	145
E16	2.9	75	81	22.4%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	85
E17	3.4	41	37	11.7%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	140
E18	3.5	60	53	16.3%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	260
E19	2.8	77	86	23.1%	0.45/0.55	50mA/cm ²	90	100
E20	3.7	59	50	15.8%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	155

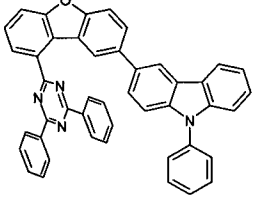
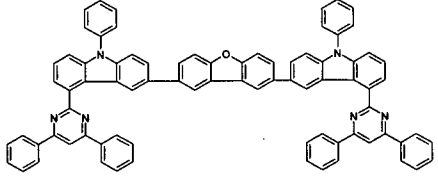
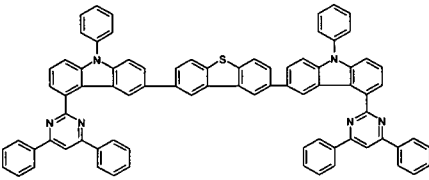
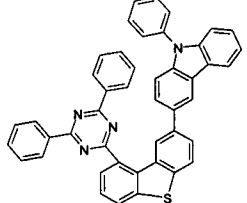
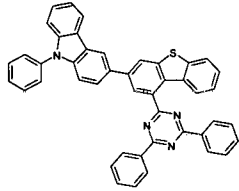
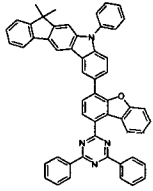
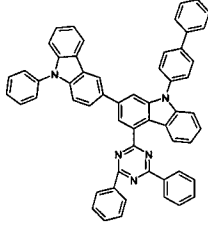
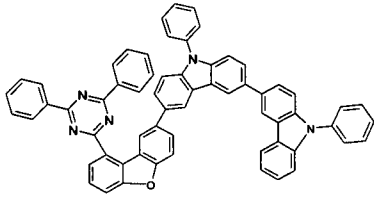
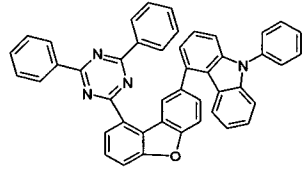
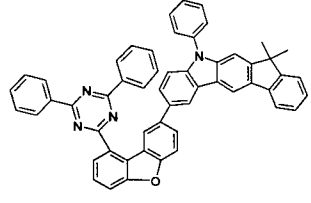
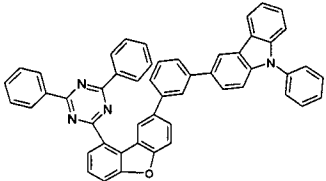
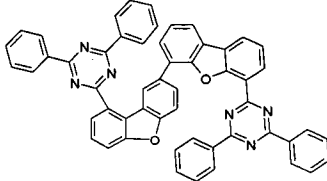
5

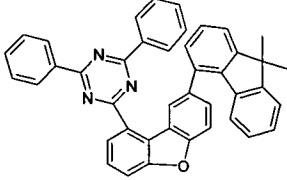
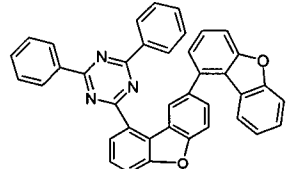
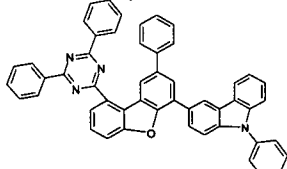
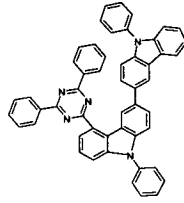
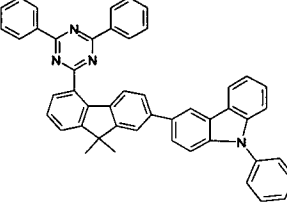
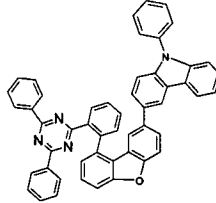
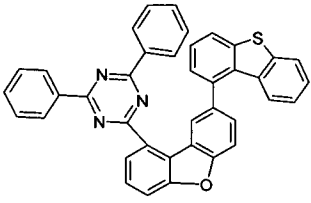
10

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

15		
	HATCN	SpA1
20		
	SpMA1	LiQ
25		
	SpMA2	TER1
30		
35	L1	TEY1

5		
	IC1	ST2
10		
	IC3	TEG1
15		
	SdT1	
20		
	SdT2	SdT3
30		
	SdT4	SdT5

		
5	EG1	EG2
10		
	EG3	EG4
15		
	EG5	EG6
20		
	EG7	EG8
25		
	EG9	EG10
30		
35	EG11	E12

	
<p>5</p>	<p>EG13</p>
	
<p>10</p>	<p>EG15</p>
	
<p>15</p>	<p>EG17</p>
	
<p>20</p>	<p>EG19</p>
	<p>EG20</p>

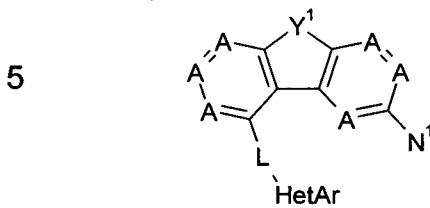
25

30

35

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1),



Formel (1)

10

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹ oder N, wobei maximal zwei Gruppen A pro Cyclus für N stehen;

15

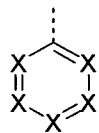
Y¹ ist O oder S;

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

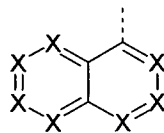
20

HetAr ist eine Gruppe der Formel (2), (3) oder (4),

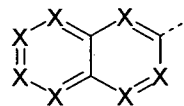
25



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

30

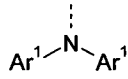
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppe darstellt;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR² oder N mit der Maßgabe, dass mindestens ein Symbol X für N steht;

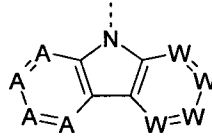
35

-73-

N^1 ist eine Gruppe der Formel (5) oder (6),



Formel (5)



Formel (6)

5

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppe darstellt;

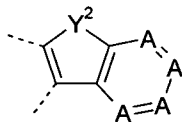
10

Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann;

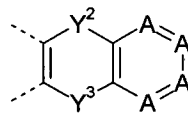
15

W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N , wobei maximal zwei Gruppen W für N stehen, oder genau zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der Formel (7) oder (8), und die verbleibenden Gruppen W stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR^1 oder N ,

20



Formel (7)



Formel (8)

25

wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe andeuten;

30

Y^2, Y^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $O, NR^4, S, C(R^4)_2, Si(R^4)_2, BR^4$ oder $C=O$, wobei der Rest R^4 , der an N gebunden ist, ungleich H ist;

35

R^1, R^2, R^3, R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2, N(Ar^2)_2, N(R^5)_2, C(=O)Ar^2, C(=O)R^5, P(=O)(Ar^2)_2, P(Ar^2)_2, B(Ar^2)_2,$

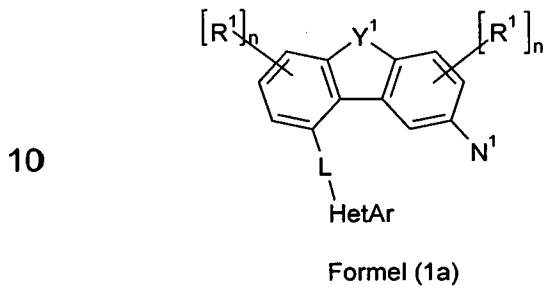
Si(Ar²)₃, Si(R⁵)₃, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R⁵C=CR⁵, Si(R⁵)₂, C=O, C=NR⁵, P(=O)(R⁵), SO, SO₂, NR⁵, O, S oder CONR⁵ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann; dabei können optional zwei benachbarte Substituenten R¹ bzw. zwei benachbarte Substituenten R³ ein aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann, und zwei benachbarte Substituenten R⁴ können ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein kann;

Ar² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R⁵ substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar², welche an dasselbe N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus N(R⁵), C(R⁵)₂, O oder S, miteinander verbrückt sein;

R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D,

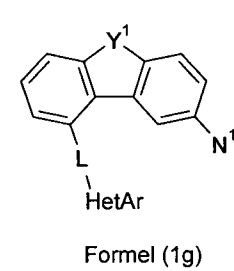
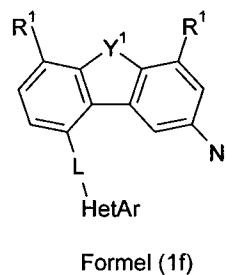
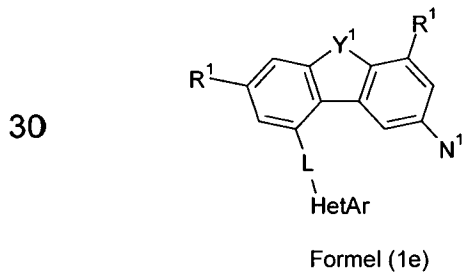
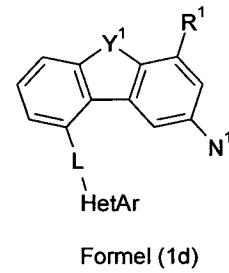
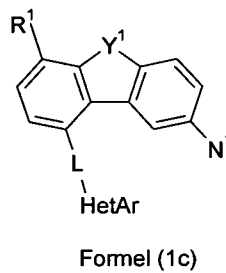
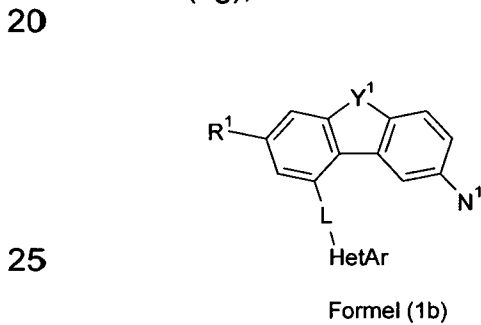
F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können und das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr benachbarte Substituenten R⁵ miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden.

5 2. Verbindung nach Anspruch 1 gemäß Formel (1a),



15 wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und n gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für 0, 1, 2 oder 3 steht.

20 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 gemäß einer der Formeln (1b) bis (1g),

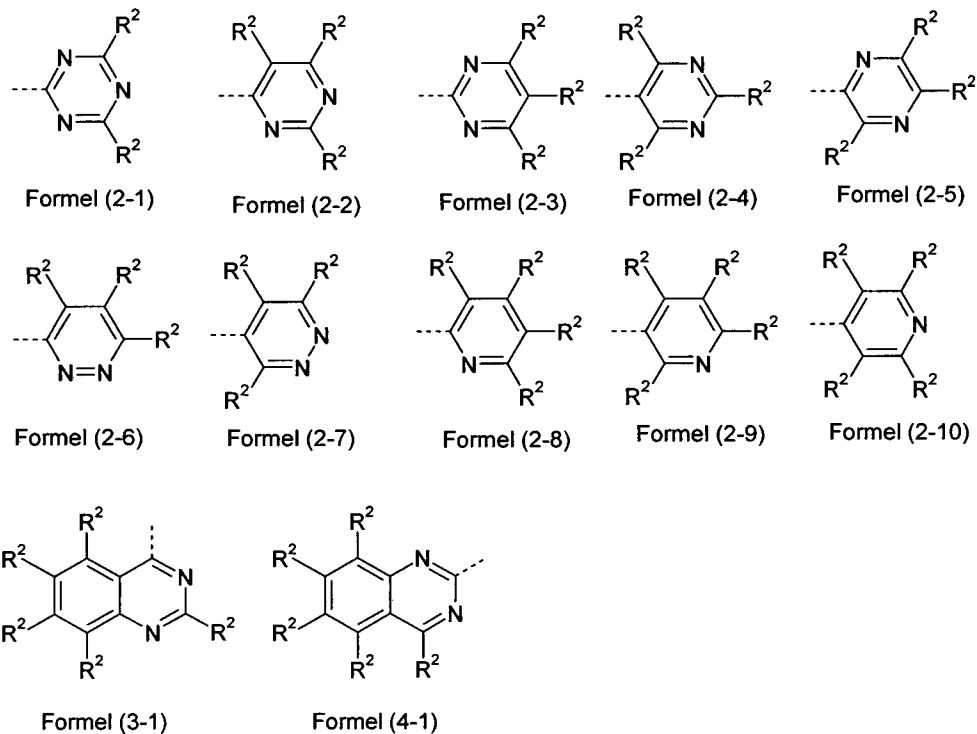


35

-76-

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen der Formeln (2), (3) und (4) ausgewählt sind aus den Gruppen der Formeln (2-1) bis (2-10), (3-1) und (4-1),



wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppen darstellt und R^2 die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweist.

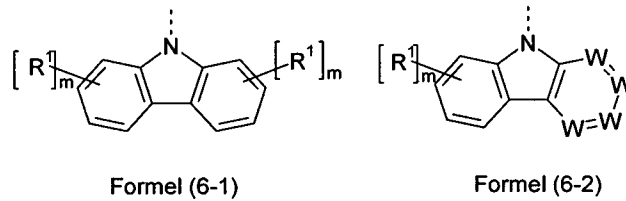
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen steht, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann.

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenyl,

-77-

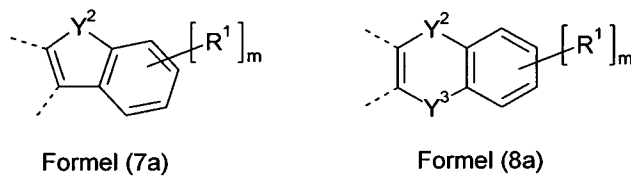
Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluorenyl, Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Dibenzofuranyl, Dibenzothieryl und Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein können.

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel (6) ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (6-1) und (6-2),



wobei R^1 die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweist und weiterhin gilt:

zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der Formel (7a) oder (8a) und die anderen beiden Gruppen W stehen für CR^1 ,

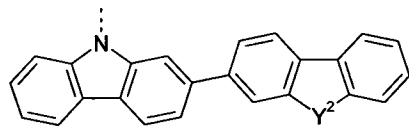


wobei Y^2 , Y^3 und R^1 die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen;

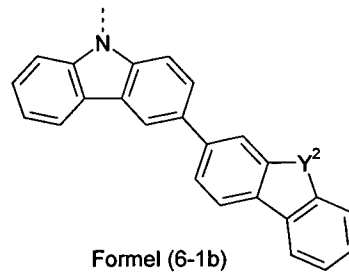
m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3 oder 4.

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel (6) ausgewählt ist aus der Gruppe der Formeln (6-1a) bis (6-1f) oder (6-2a) bis (6-2f),

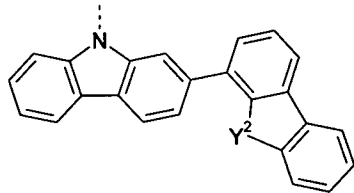
35



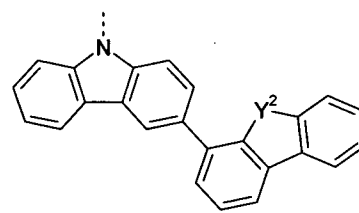
Formel (6-1a)



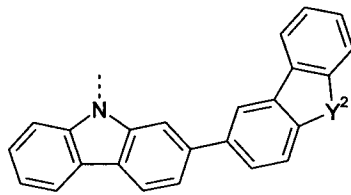
Formel (6-1b)



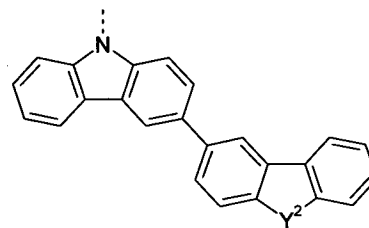
Formel (6-1c)



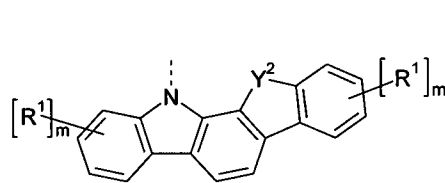
Formel (6-1d)



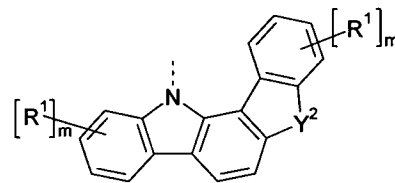
Formel (6-1e)



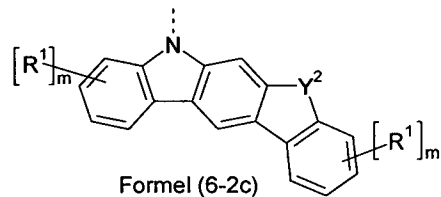
Formel (6-1f)



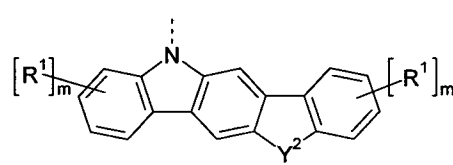
Formel (6-2a)



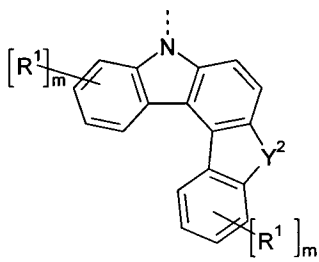
Formel (6-2b)



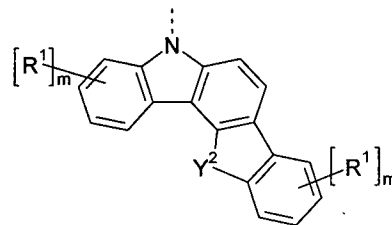
Formel (6-2c)



Formel (6-2d)



Formel (6-2e)



Formel (6-2f)

5

10

15

20

25

30

35

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

- 5 9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Y^2 und Y^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O, $C(R^4)_2$ oder NR^4 , wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R^4 ungleich H ist, steht.
- 10 10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 ausgehend von 1-Halogen-Dibenzofuran bzw. 1-Halogen-Dibenzothiophen, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
- 15 (1) optional Umsetzung der Halogengruppe zu einer Boronsäure bzw. einem Boronsäurederivat;
- (2) Einführung der Gruppe $HetAr$ durch eine Kupplungsreaktion;
- (3) Halogenierung, insbesondere Bromierung, des Dibenzofurans bzw. Dibenzothiophens in 8-Position;
- (4) Einführung der Gruppe N^1 durch eine Kupplungsreaktion.
- 20 11. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 und mindestens ein Lösemittel.
- 25 12. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in einer elektronischen Vorrichtung.
- 30 13. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
- 35 14. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 13, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exziton-

blockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht eingesetzt wird.

5

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/001353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K11/06 H05B33/20 C07D409/14
 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 H05B C07D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/081315 A1 (DUKSAN HIGH METAL CO LTD [KR]) 6 June 2013 (2013-06-06) page 18, paragraph 113; compounds 1-101,1-102,1-103	1-14
A	JP 2011 084531 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 28 April 2011 (2011-04-28) pages 23,25,30	1-14
A	WO 2013/041176 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; JATSCH ANJA [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; PF) 28 March 2013 (2013-03-28) page 21; claims 1-18	1-14

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
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "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)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "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
- "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
- "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
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 2015

Date of mailing of the international search report

06/10/2015

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

Pöttsch, Robert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/001353

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013081315	A1	06-06-2013	NONE

JP 2011084531	A	28-04-2011	JP 5604848 B2 15-10-2014
			JP 2011084531 A 28-04-2011

WO 2013041176	A1	28-03-2013	AU 2012313001 A1 01-05-2014
			CA 2849087 A1 28-03-2013
			CN 103842339 A 04-06-2014
			EP 2758372 A1 30-07-2014
			JP 2014528942 A 30-10-2014
			KR 20140069199 A 09-06-2014
			TW 201326360 A 01-07-2013
			US 2014225046 A1 14-08-2014
			WO 2013041176 A1 28-03-2013

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/001353

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09K11/06 H05B33/20 C07D409/14
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09K H05B C07D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/081315 A1 (DUKSAN HIGH METAL CO LTD [KR]) 6. Juni 2013 (2013-06-06) Seite 18, Absatz 113; Verbindungen 1-101,1-102,1-103 -----	1-14
A	JP 2011 084531 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 28. April 2011 (2011-04-28) Seiten 23,25,30 -----	1-14
A	WO 2013/041176 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; JATSCH ANJA [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; PF) 28. März 2013 (2013-03-28) Seite 21; Ansprüche 1-18 -----	1-14

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
22. September 2015	06/10/2015

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 Pöttsch, Robert
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/001353

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013081315 A1	06-06-2013	KEINE	

JP 2011084531 A	28-04-2011	JP 5604848 B2	15-10-2014
		JP 2011084531 A	28-04-2011

WO 2013041176 A1	28-03-2013	AU 2012313001 A1	01-05-2014
		CA 2849087 A1	28-03-2013
		CN 103842339 A	04-06-2014
		EP 2758372 A1	30-07-2014
		JP 2014528942 A	30-10-2014
		KR 20140069199 A	09-06-2014
		TW 201326360 A	01-07-2013
		US 2014225046 A1	14-08-2014
		WO 2013041176 A1	28-03-2013
