



(10) **DE 10 2009 053 836 A1** 2011.05.26

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 053 836.4**

(22) Anmeldetag: **18.11.2009**

(43) Offenlegungstag: **26.05.2011**

(51) Int Cl.: **C07D 487/18** (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

H01S 5/36 (2006.01)

(71) Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

**Stössel, Philipp, Dr., 60487 Frankfurt, DE;
Breuning, Esther, Dr., 64372 Ober-Ramstadt,
DE; Joosten, Dominik, Dr., 60487 Frankfurt,
DE; Pflumm, Christof, Dr., 60316 Frankfurt, DE;
Parham, Amir, Dr., 65929 Frankfurt, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3) und Formel (4), welche sich für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, eignen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Materialien für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

[0002] Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden hierbei zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettmission (Phosphoreszenz) zeigen, jedoch immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Dies gilt insbesondere für OLEDs, welche im kürzerwelligen Bereich, beispielsweise grün oder blau, emittieren.

[0003] Die Eigenschaften von phosphoreszierenden OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettmittern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien, wie Matrixmaterialien, Lochblockiermaterialien, Elektronentransportmaterialien, Lochtransportmaterialien und Elektronen- bzw. Exzitonblockiermaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen. Auch für fluoreszierende OLEDs gibt es bei diesen Materialien noch Verbesserungsbedarf.

[0004] Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Ketone (z. B. gemäß WO 04/093207 oder gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2008 033 943.1) oder Phosphinoxide (z. B. gemäß WO 05/003253) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittier verwendet. Allerdings besteht bei Verwendung dieser Matrixmaterialien ebenso wie bei anderen Matrixmaterialien noch Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Effizienz und die Lebensdauer der Vorrichtung.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden OLED, insbesondere einer phosphoreszierenden OLED, eignen, beispielsweise als Matrixmaterial oder als Lochtransport-/Elektronenblockiermaterial bzw. Exzitonblockiermaterial oder als Elektronentransport- bzw. Lochblockiermaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzustellen, welche sich auch für grün und blau phosphoreszierende OLEDs eignen.

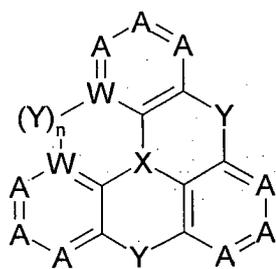
[0006] Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Verbindungen diese Aufgabe lösen und zu deutlichen Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und der Betriebsspannung. Dies gilt insbesondere für grün und blau phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen, vor allem bei Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial. Diese Materialien sowie organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0007] Aus der WO 07/031165 sind verbrückte Triarylaminstrukturen mit ähnlicher Grundstruktur wie die erfindungsgemäßen Verbindungen bekannt. Verbindungen, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome des Grundkörpers gegen Stickstoff ausgetauscht sind, sind dort jedoch nicht offenbart. Weiterhin werden diese Verbindungen nur als Emittier oder als Lochtransportmaterial beschrieben, nicht jedoch als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emittier oder als Elektronentransportmaterial.

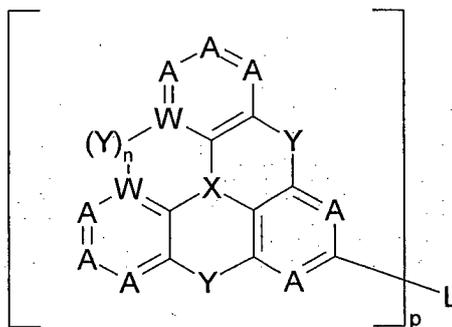
[0008] Aus der US 2009/0136779 sind Verbindungen mit ähnlicher Grundstruktur als Matrix für phosphoreszierende Emittier bekannt. Verbindungen, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome des Grundkörpers gegen Stickstoff ausgetauscht sind, sind dort jedoch nicht offenbart.

[0009] Es hat sich jedoch überraschend gezeigt, dass gerade der Austausch eines oder mehrerer Kohlenstoffatome des Grundkörpers gegen Stickstoff zu einer Verbesserung der elektronischen Eigenschaften führt.

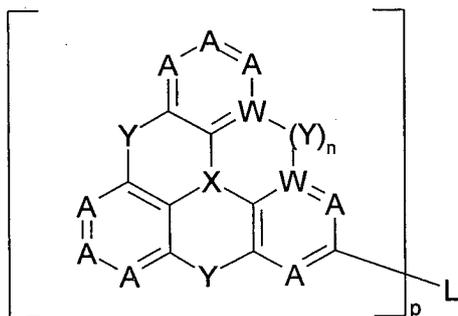
[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1), Formel (2), Formel (3) oder Formel (4),



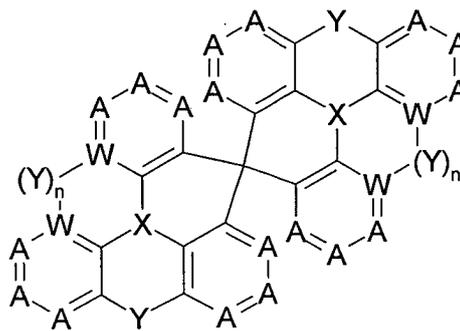
Formel (1)



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

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

W ist C, wenn an dieser Gruppe W eine Gruppe Y gebunden ist, n also gleich 1 ist, und ist CR oder N, wenn an dieser Gruppe W keine Gruppe Y gebunden ist, n also gleich 0 ist;

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Symbol A und/oder mindestens ein Symbol W für N steht;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, P oder P=O;

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S, C=O, C=S, C=NR¹, C=C(R¹)₂, Si(R¹)₂, BR¹, PR¹, AsR¹, SbR¹, BiR¹, P(=O)R¹, As(=O)R¹, Bi(=O)R¹, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂, TeO₂ oder eine Kombination aus zwei dieser Gruppen, die gleich oder verschieden sein können, oder eine chemische Bindung mit der Maßgabe, dass nicht alle drei Gruppen Y in einer Einheit gleichzeitig für eine Einfachbindung stehen;

R, R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R²)₂, C(=O)Ar, C(=O)R¹, P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² 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 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R oder zwei Substituenten R¹, die in derselben Gruppe Y gebunden sind, miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann;

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R³)₂, C(=O)Ar, C(=O)R³, P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R³C=CR³, C≡C, Si(R³)₂, Ge(R³)₂, Sn(R³)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR³, P(=O)(R³), SO, SO₂, NR³, O, S oder

CONR³ 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 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R² ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann; R³ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem 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, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R³ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

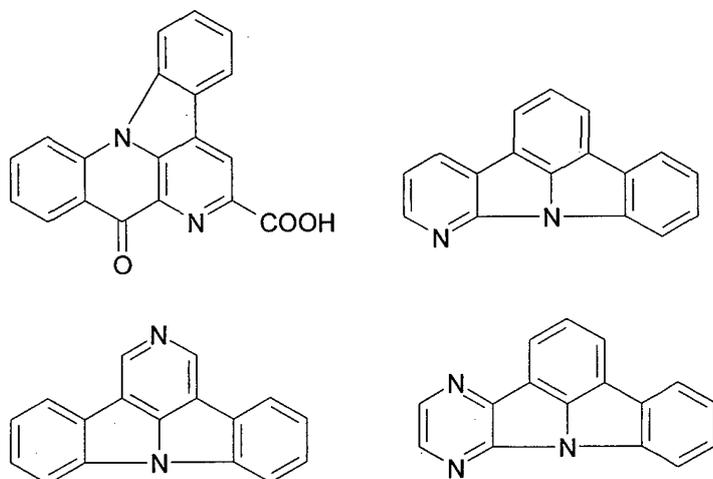
Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5–30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R³ substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar, welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus N(R³), C(R³)₂, O oder S, miteinander verbrückt sein;

L ist eine bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexavalente geradkettige Alkyl-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylengruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)R², S=O, SO₂, -O-, -S- oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexavalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 40, aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder P(R²)_{3-p}, P(=O)(R²)_{3-p}, C(R²)_{4-p}, Si(R²)_{4-p}, N(Ar)_{3-p} oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; oder L ist eine chemische Bindung;

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

p ist 2, 3, 4, 5 oder 6, mit der Maßgabe, dass p nicht größer ist als die maximale Valenz von L;

dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:



[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (3) in jeder Einheit als Gruppe Y eine Einfachbindung und eine oder zwei Brücken Y mit jeweils einem Brückenatom oder eine oder zwei Brücken Y mit jeweils zwei Brückenatomen. Besonders bevorzugt enthalten die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (3) in jeder Einheit als Gruppe Y eine Einfachbindung und eine oder zwei Brücken Y mit jeweils einem Brückenatom.

[0012] Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cycclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cycclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten,

wie zum Beispiel Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

[0013] Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 80 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10% der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, als aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Anmeldung bezeichnet.

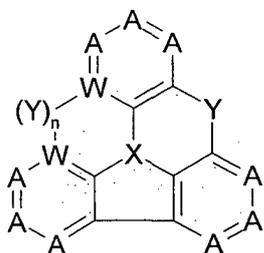
[0014] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die typischerweise 1 bis 40 oder auch 1 bis 20 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben genannten 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, Cyclopentyl, n-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 und 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.

[0015] Allgemein können Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein, können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 , bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

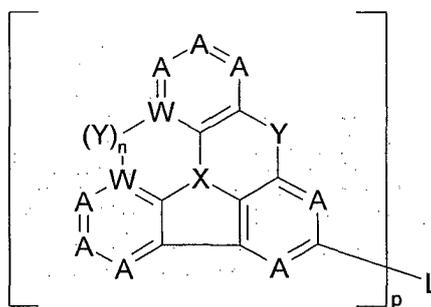
[0016] Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5–80 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R^2 oder einem Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Te-

triazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme.

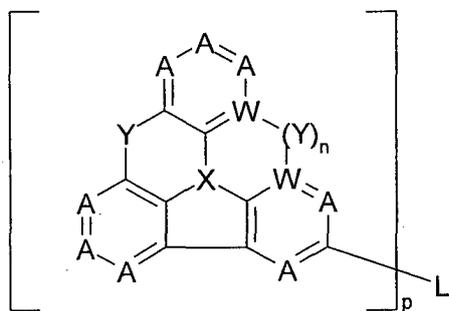
[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens eine Gruppe Y in jeder Einheit für eine Einfachbindung. Bevorzugte Verbindungen sind also die Verbindungen der Formel (5) bis (10),



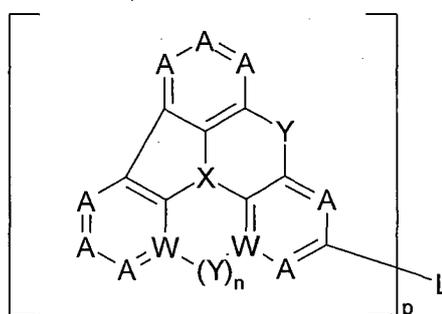
Formel (5)



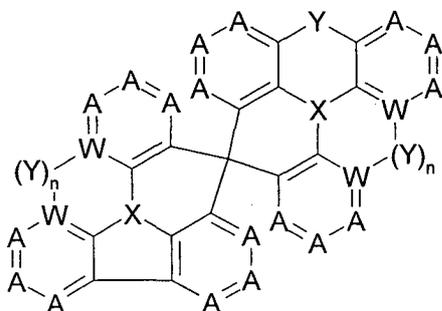
Formel (6)



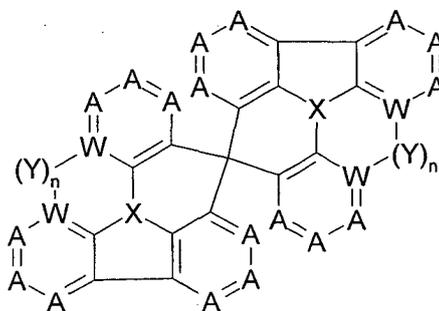
Formel (7)



Formel (8)



Formel (9)



Formel (10)

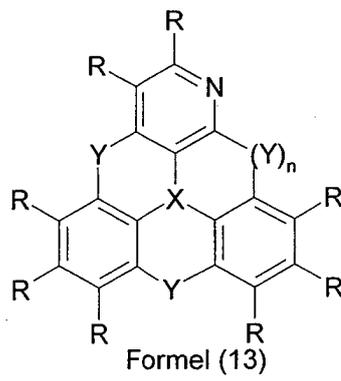
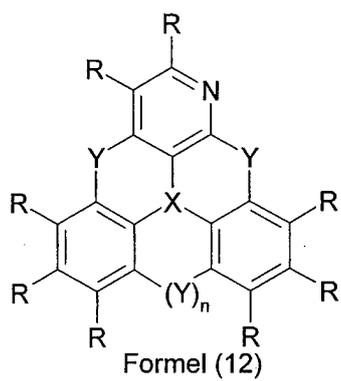
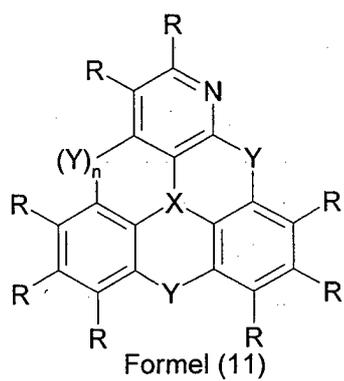
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

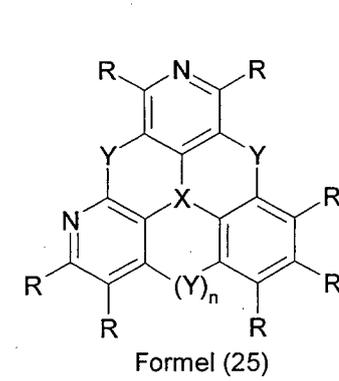
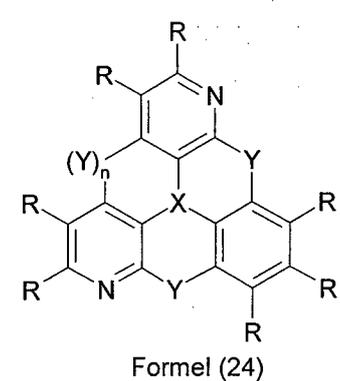
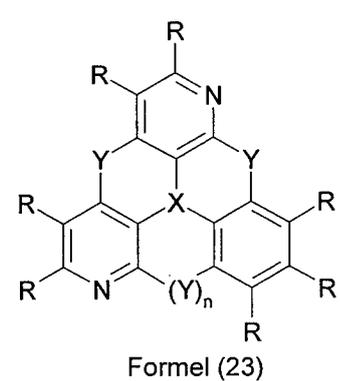
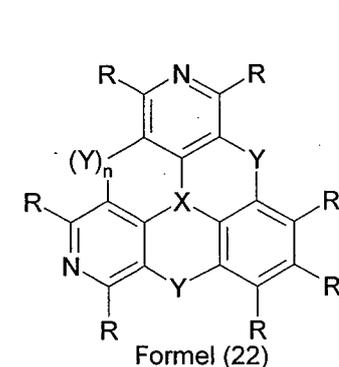
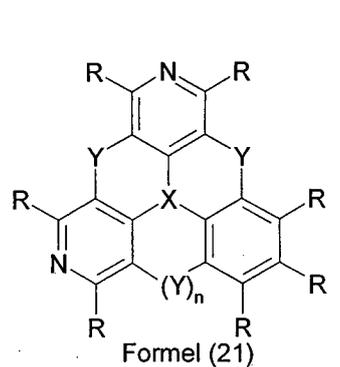
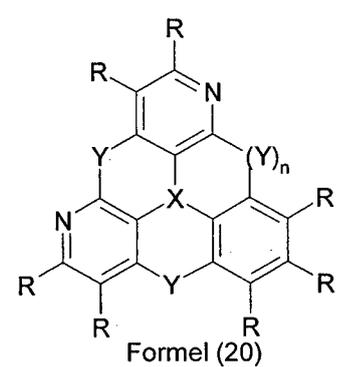
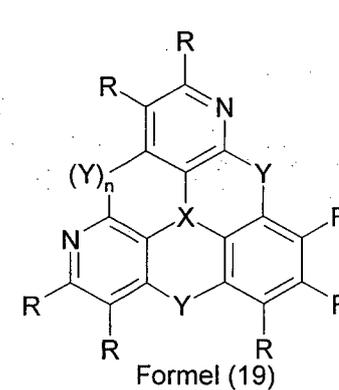
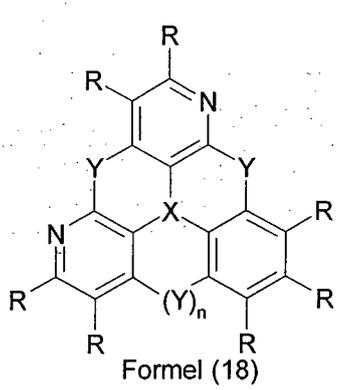
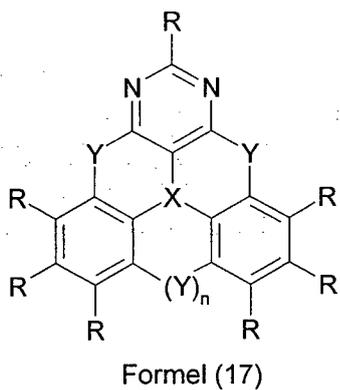
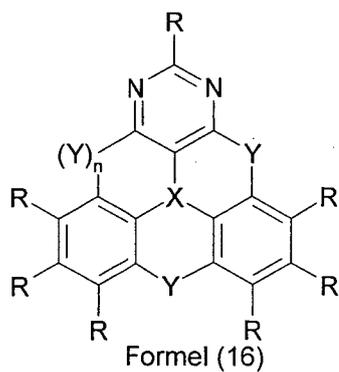
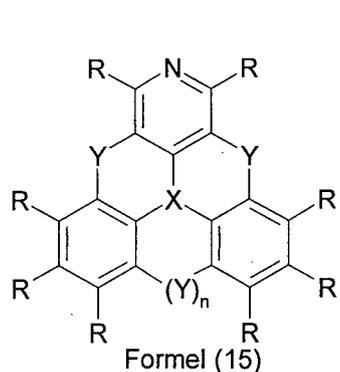
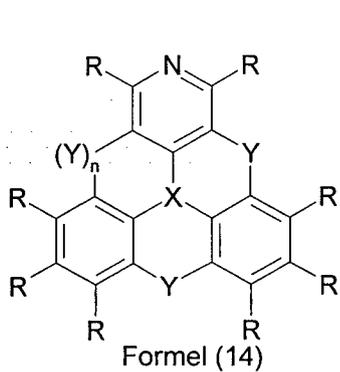
[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen pro Einheit insgesamt ein, zwei oder drei Symbole A bzw. W für N und die anderen Symbole A und W stehen für CR bzw. C. Besonders bevorzugt stehen pro Einheit ein oder zwei Symbole A bzw. W für N, ganz besonders bevorzugt steht genau ein Symbol A bzw. W für N, und die anderen Symbole A und W stehen für CR bzw. C.

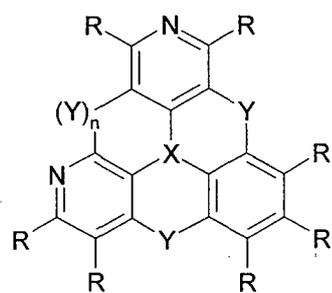
[0019] Dabei wird als „Einheit“ die Struktur gemäß Formel (1) verstanden bzw. in den Formeln (2) und (3) jeweils jede der Gruppen, die an L bindet, bzw. in der Formel (4) jeweils jede der Gruppen, die an das Spiro-Kohlenstoffatom bindet. Entsprechendes gilt für die Formeln (5) bis (10).

[0020] In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens ein Symbol A für N und die Symbole W stehen für CR bzw. C, abhängig davon, ob eine Gruppe Y an W gebunden ist oder nicht, ob also der Index n gleich 0 oder 1 ist. Besonders bevorzugt stehen die Symbole W für CH bzw. C, abhängig davon, ob eine Gruppe Y an W gebunden ist oder nicht.

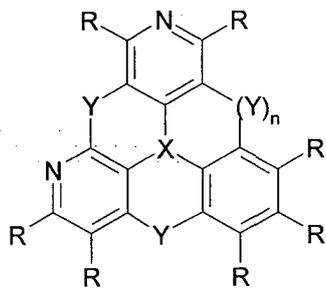
[0021] Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (1) sind daher die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (11) bis (31),



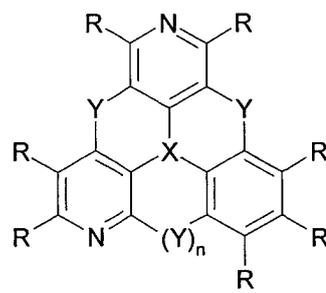




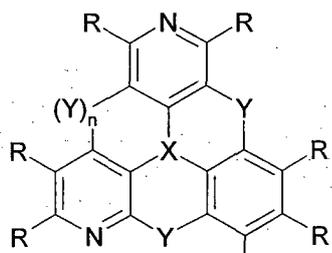
Formel (26)



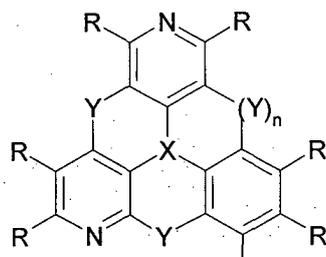
Formel (27)



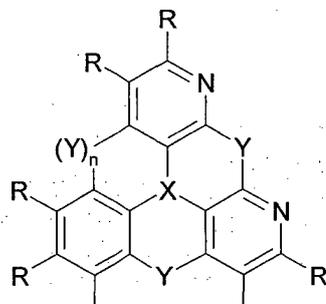
Formel (28)



Formel (29)



Formel (30)



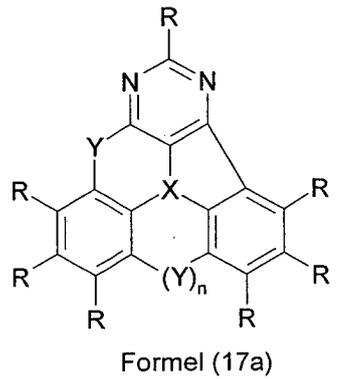
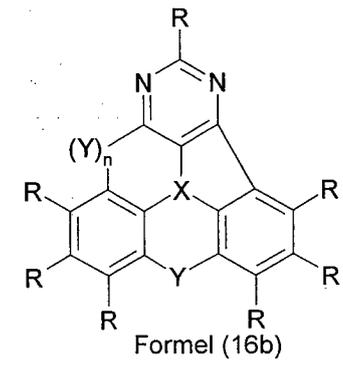
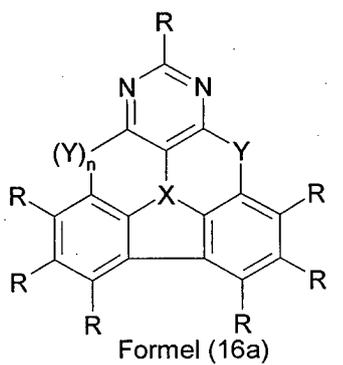
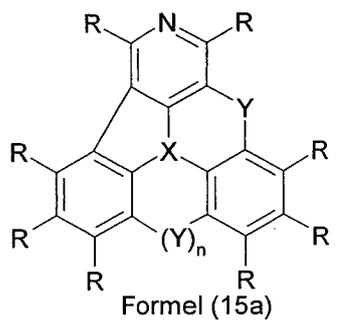
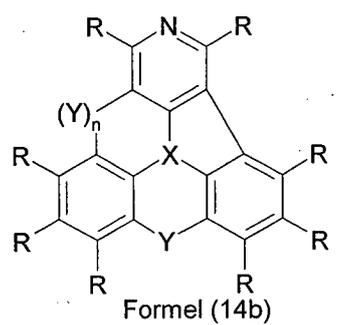
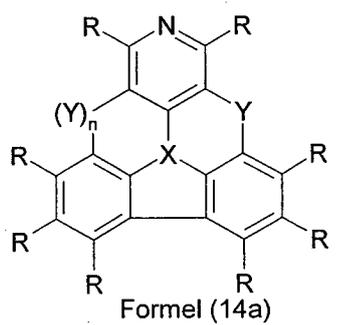
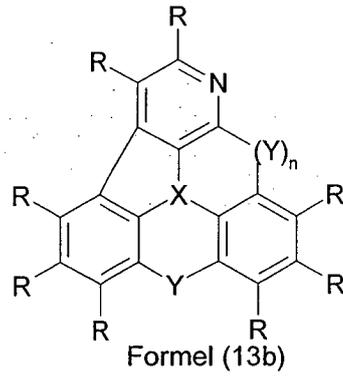
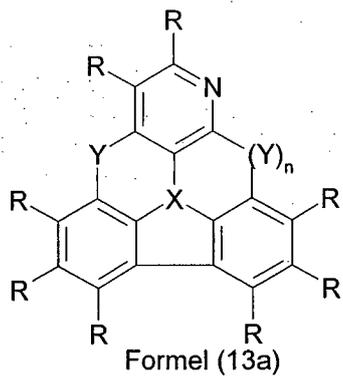
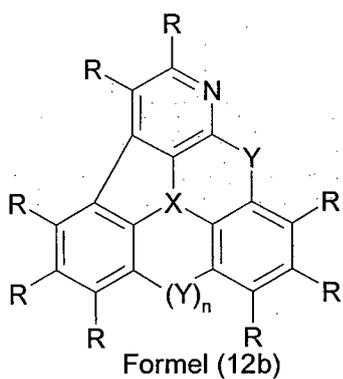
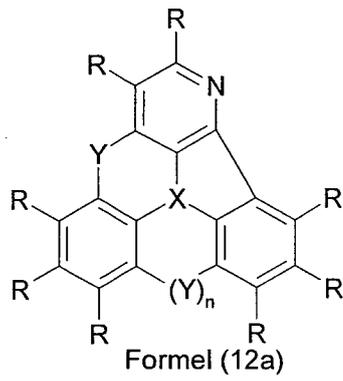
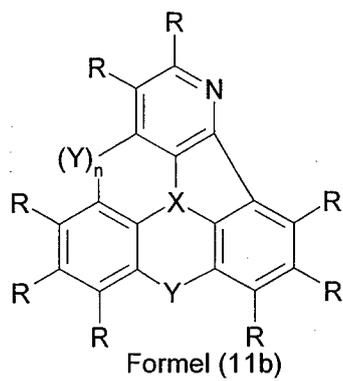
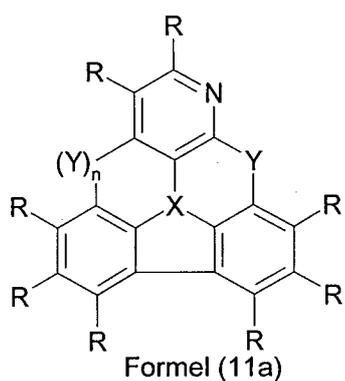
Formel (31)

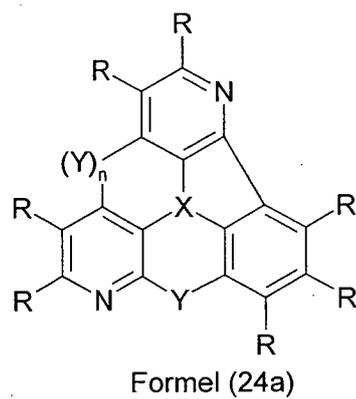
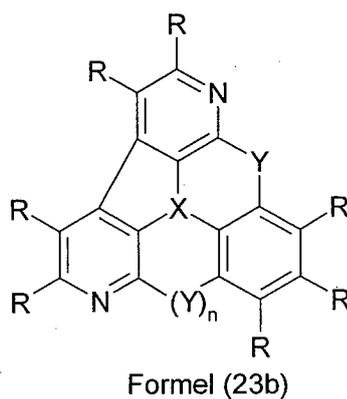
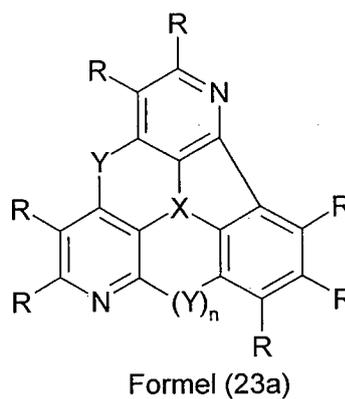
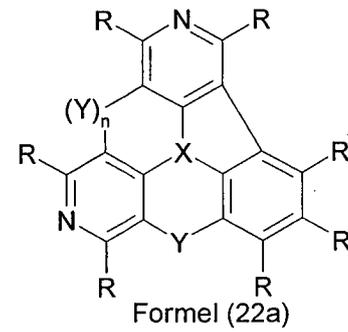
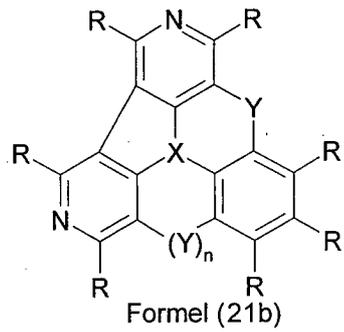
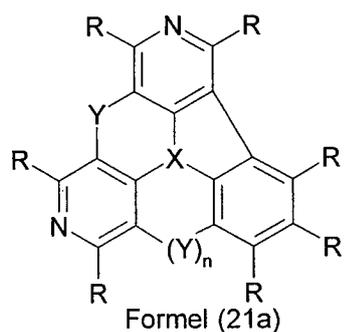
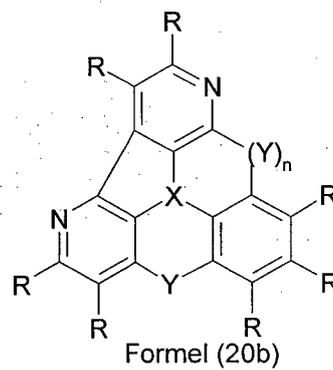
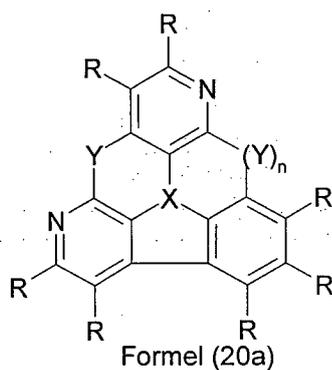
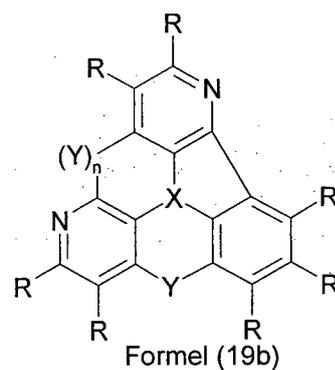
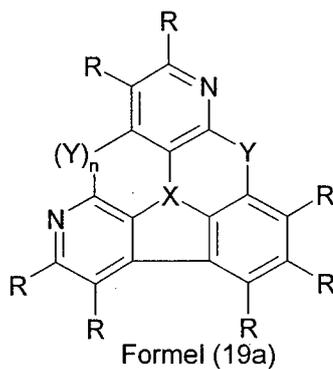
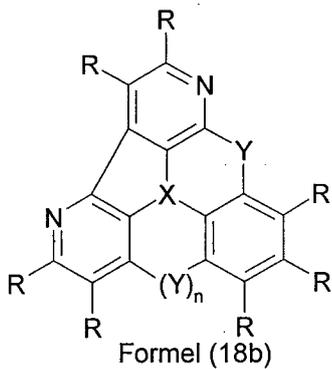
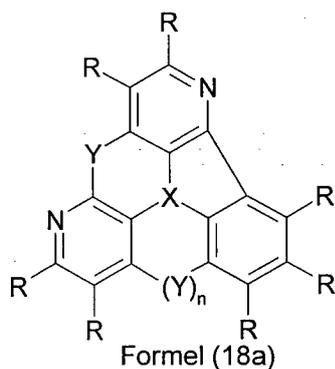
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

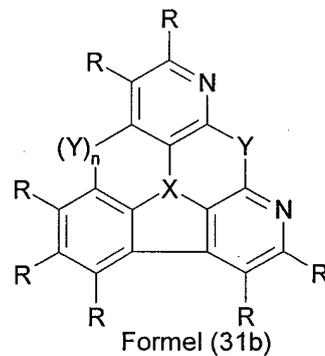
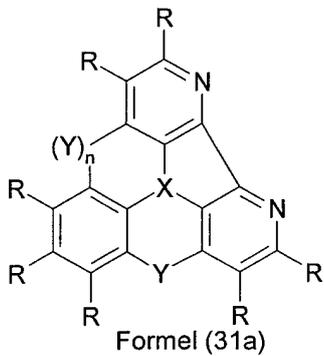
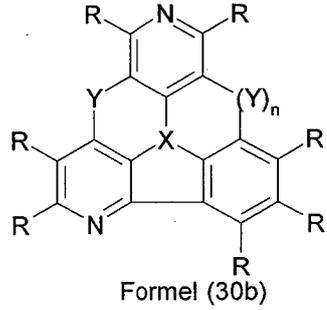
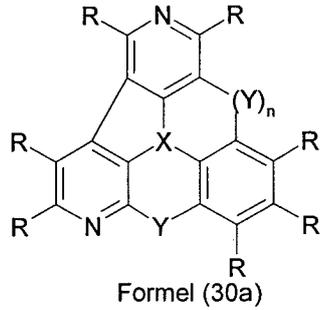
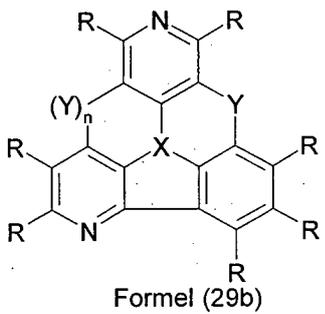
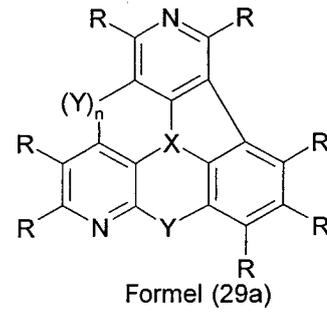
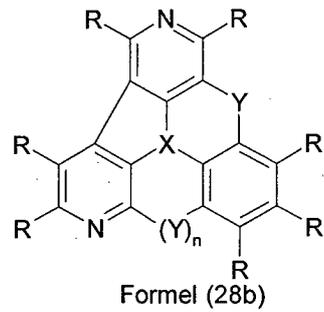
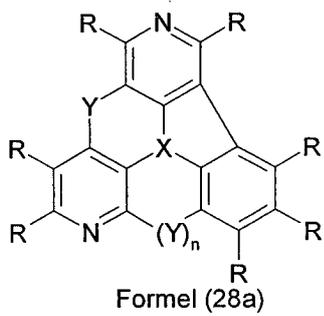
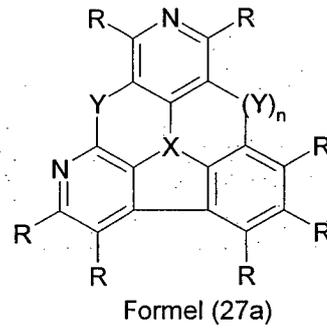
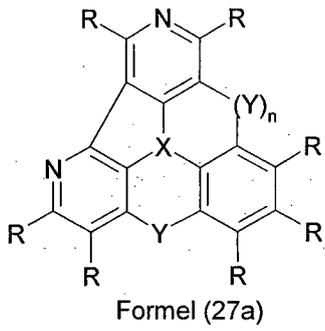
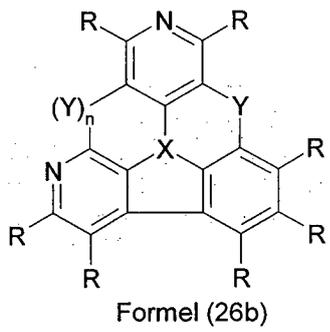
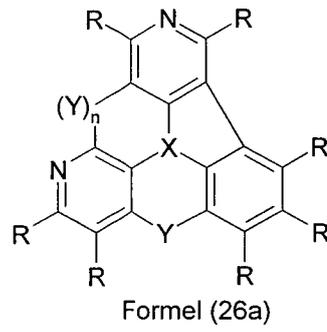
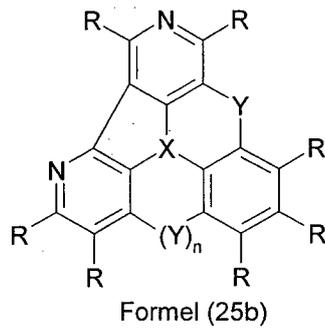
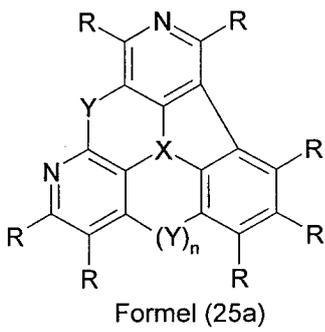
[0022] Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (2) und (3) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11) bis (31), bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, bevorzugt aber gleich sind, durch eine bivalente Gruppe L, die jeweils statt einem Substituenten R in para-Position zu X gebunden ist, miteinander verbrückt sind.

[0023] Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (4) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11) bis (31), bei denen jeweils zwei dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, bevorzugt aber gleich sind, durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind.

[0024] Besonders bevorzugt steht in den Verbindungen der Formel (11) bis (31) mindestens eine Gruppe Y für eine Einfachbindung. Besonders bevorzugt sind also die Verbindungen der folgenden Formeln (11a) bis (31b),







wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselben Bedeutungen haben, wie oben aufgeführt.

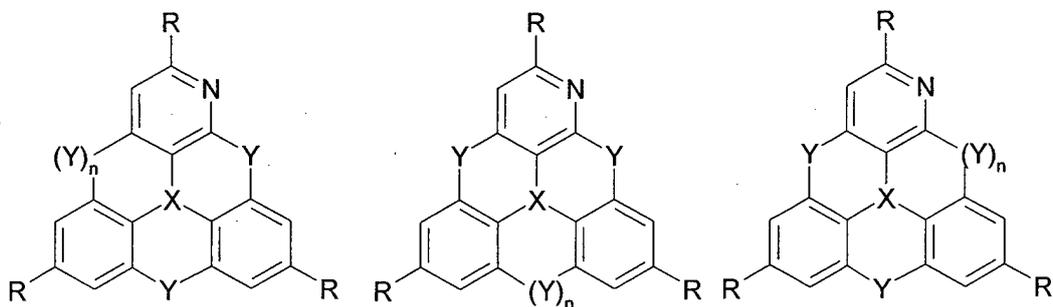
[0025] Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (2) und (3) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11a) bis (31b), bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, bevorzugt aber gleich sind, durch eine bivalente Gruppe L, die jeweils statt einem Substituenten R in para-Position zu X gebunden ist, miteinander verbrückt sind.

[0026] Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (4) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11a) bis (31b), bei denen jeweils zwei dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, bevorzugt aber gleich sind, durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) und (11a) bis (31b) steht X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für N oder P. Besonders bevorzugt steht X für N.

[0028] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) und (11a) bis (31b) steht Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R)_2$, NR, O, S, C=O oder eine chemische Bindung. Dabei steht in Verbindungen der Formel (1), (2), (3) und (4) eine Gruppe Y bevorzugt für eine chemische Bindung und die anderen Gruppen Y stehen bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R)_2$, NR, O, S, C=O oder eine chemische Bindung. In Verbindungen der Formeln (5) bis (10) stehen die Gruppen Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden bevorzugt für $C(R)_2$, NR, O, S, C=O oder eine chemische Bindung. Dabei stehen in Verbindungen der Formel (1), (2) und (3) nicht alle drei Gruppen Y in einer Einheit gleichzeitig für eine chemische Bindung, und in Verbindungen der Formeln (5) bis (8) stehen nicht beide Gruppen Y gleichzeitig für eine chemische Bindung. Besonders bevorzugt stehen die Gruppen Y, die ungleich einer chemischen Bindung sind, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für $C(R)_2$, NR, O oder S, ganz besonders bevorzugt für $C(R)_2$ oder NR, insbesondere für $C(R)_2$.

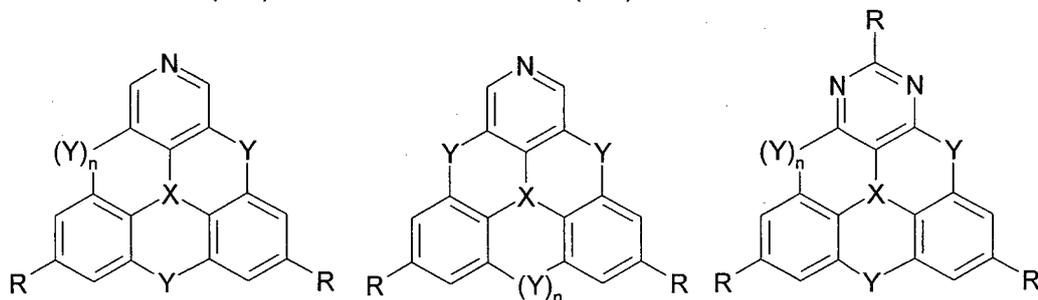
[0029] Wenn die Verbindungen gemäß Formel (11) bis (31) mit Resten R ungleich Wasserstoff oder Deuterium substituiert sind, dann sind diese Reste R bevorzugt jeweils in der para-Position zur Gruppe X gebunden. Bevorzugt sind daher die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (11c) bis (31c),



Formel (11c)

Formel (12c)

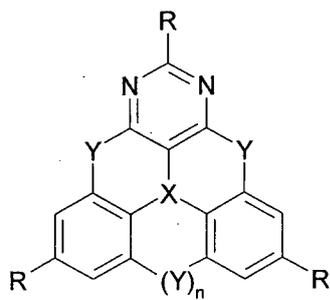
Formel (13c)



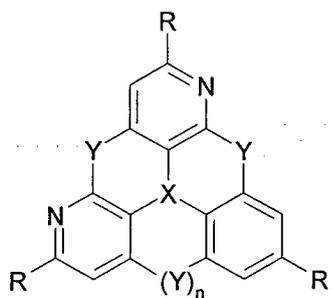
Formel (14c)

Formel (15c)

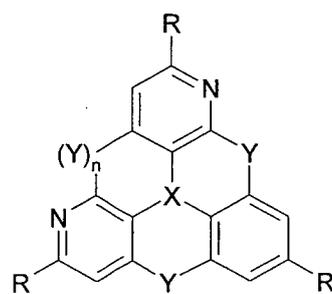
Formel (16c)



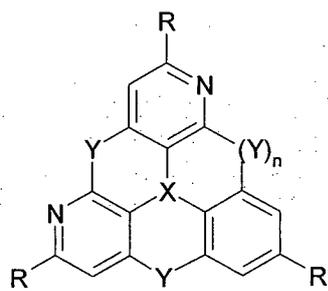
Formel (17c)



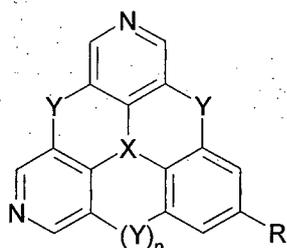
Formel (18c)



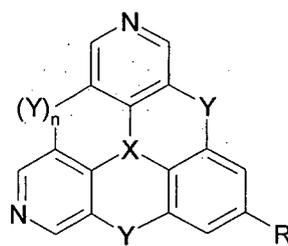
Formel (19c)



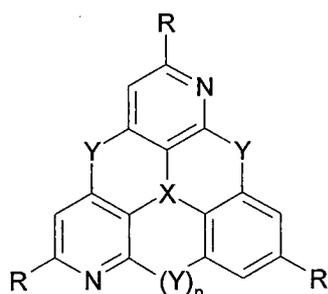
Formel (20c)



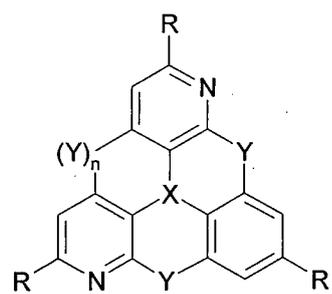
Formel (21c)



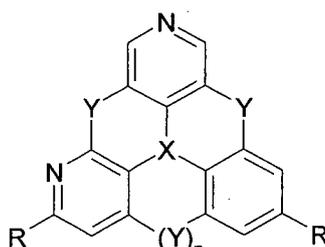
Formel (22c)



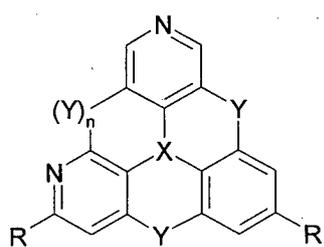
Formel (23c)



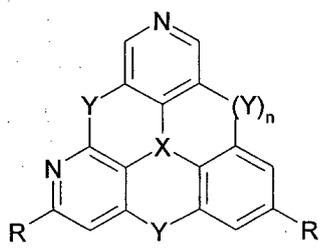
Formel (24c)



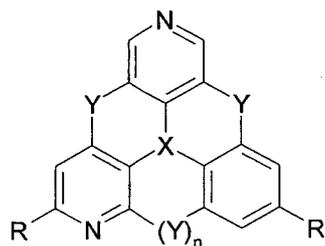
Formel (25c)



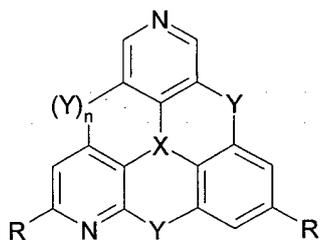
Formel (26c)



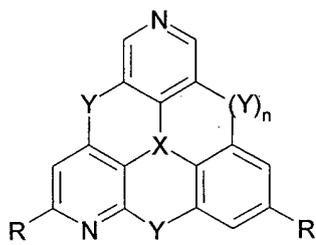
Formel (27c)



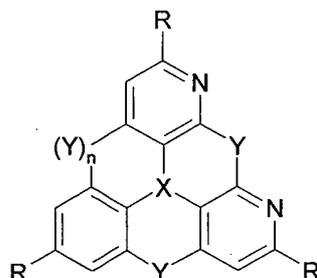
Formel (28c)



Formel (29c)



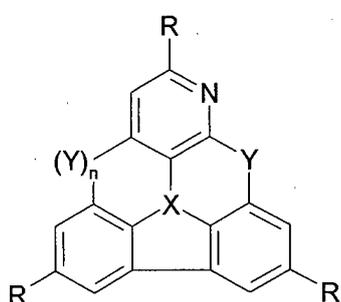
Formel (30c)



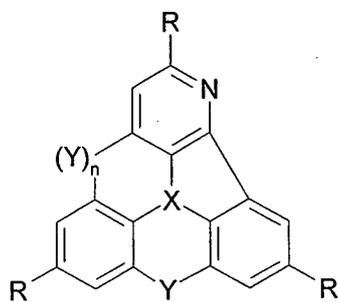
Formel (31c)

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

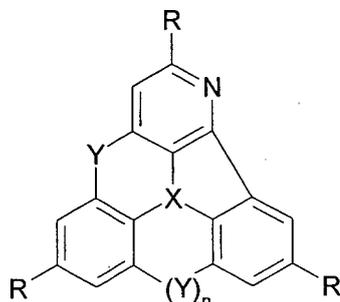
[0030] Wenn die Verbindungen gemäß Formel (11a) bis (31b) mit Resten R ungleich Wasserstoff oder Deuterium substituiert sind, dann sind diese Reste R bevorzugt jeweils in der para-Position zur Gruppe X gebunden. Besonders bevorzugt sind daher die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (11d) bis (31e),



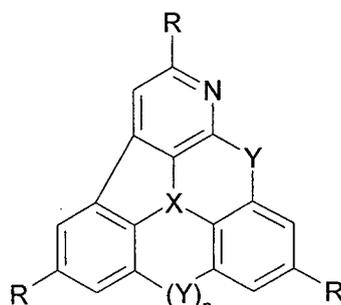
Formel (11d)



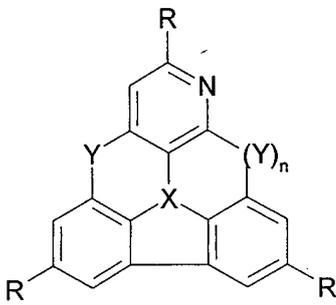
Formel (11e)



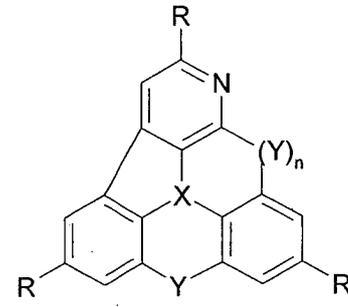
Formel (12d)



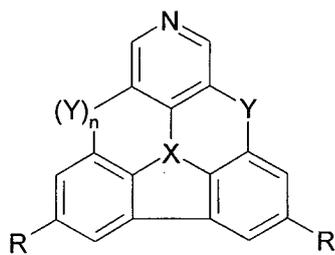
Formel (12e)



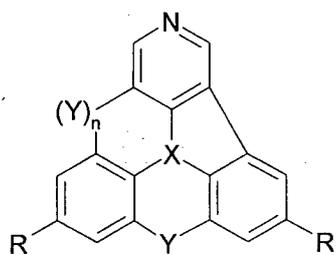
Formel (13d)



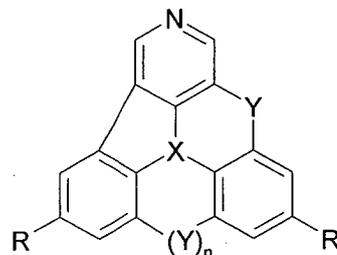
Formel (13e)



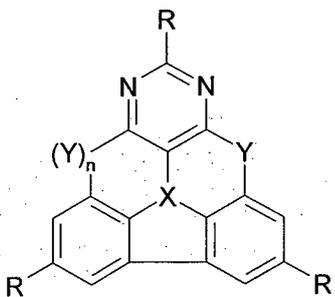
Formel (14d)



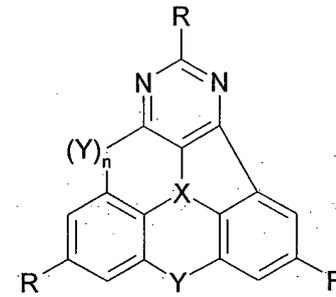
Formel (14e)



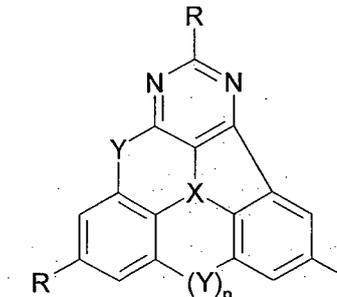
Formel (15d)



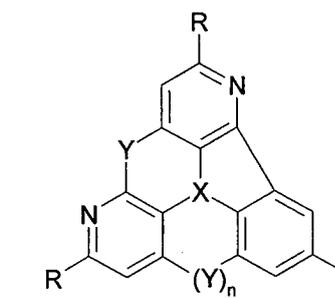
Formel (16e)



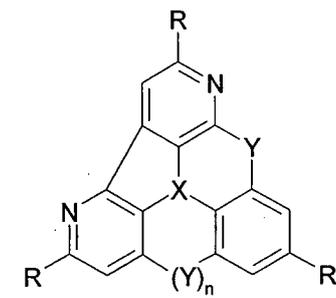
Formel (16d)



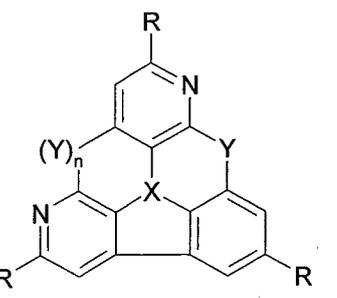
Formel (17e)



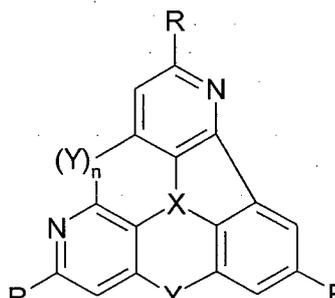
Formel (18d)



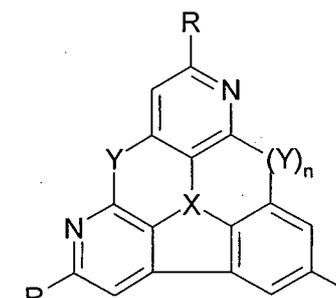
Formel (18e)



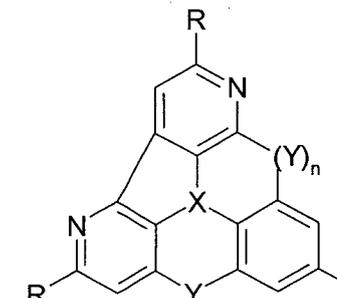
Formel (19d)



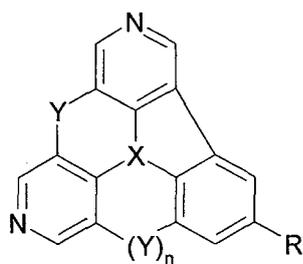
Formel (19e)



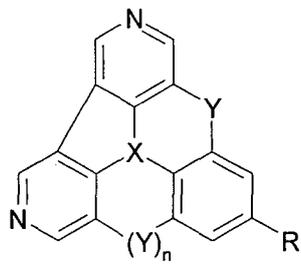
Formel (20d)



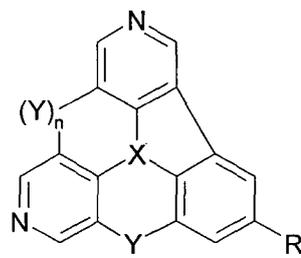
Formel (20e)



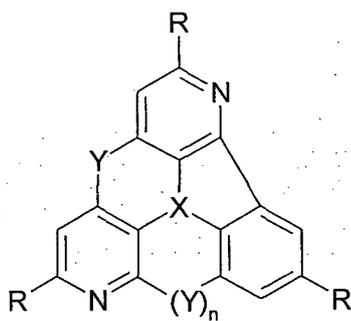
Formel (21d)



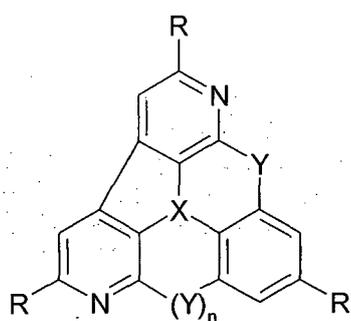
Formel (21e)



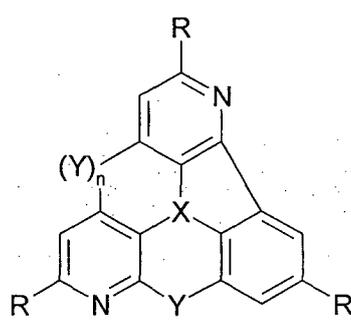
Formel (22d)



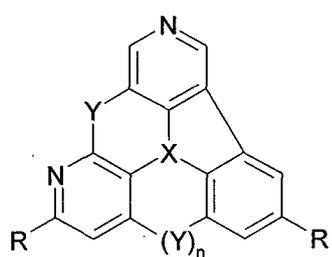
Formel (23d)



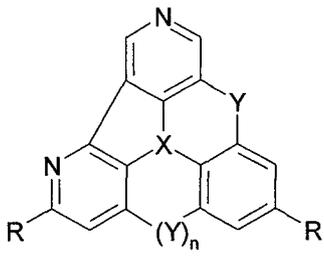
Formel (23e)



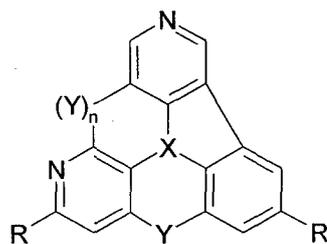
Formel (24d)



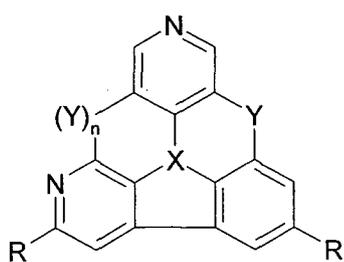
Formel (25d)



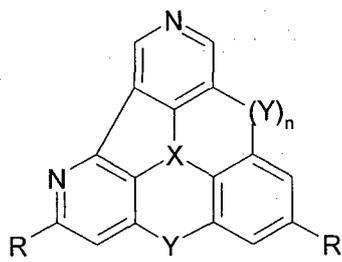
Formel (25e)



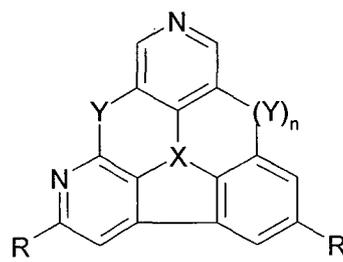
Formel (26d)



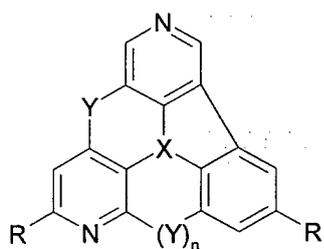
Formel (26e)



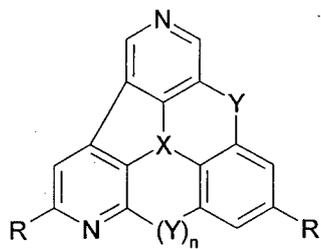
Formel (27d)



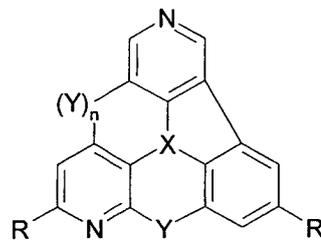
Formel (27e)



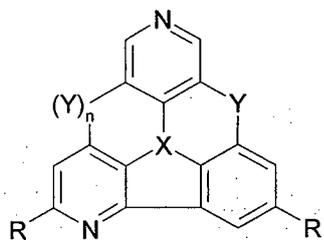
Formel (28d)



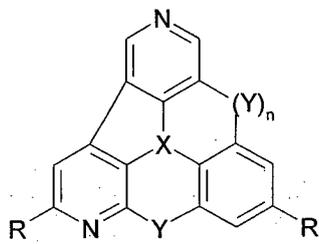
Formel (28e)



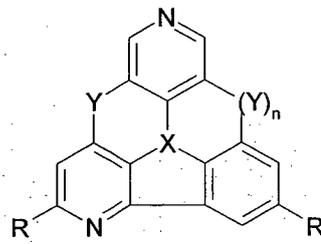
Formel (29d)



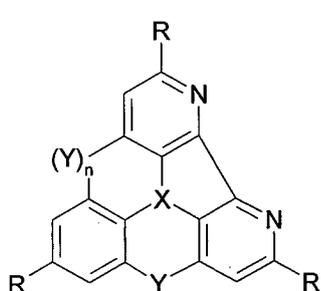
Formel (29e)



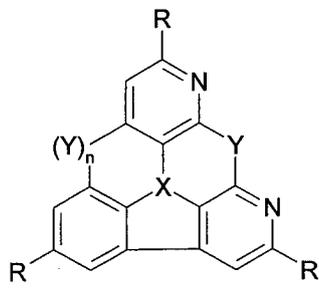
Formel (30d)



Formel (30e)



Formel (31d)



Formel (31e)

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

[0031] Dabei können in den Strukturen der Formeln (11c) bis (31c) bzw. (11d) bis (31e) jeweils auch die als unsubstituiert eingezeichneten Positionen ein Deuterium statt des Wasserstoffs tragen.

[0032] Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (2) und (3) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11c) bis (31c) bzw. (11d) bis (31e), bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten durch eine bivalente Gruppe L, die jeweils statt eines Substituenten R gebunden ist, miteinander verbrückt sind.

[0033] Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (4) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11c) bis (31c) bzw. (11d) bis (31e), bei denen jeweils zwei dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, bevorzugt aber gleich sind, durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind.

[0034] Als Substituenten R in den erfindungsgemäßen Verbindungen sind verschiedene Gruppen möglich, je nach der Verwendung der Verbindungen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (8a) bis (31e) ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar)₂, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (1)

bis (31) bzw. (8a) bis (31e) ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, N(Ar)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann.

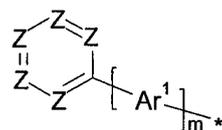
[0035] Substituenten R¹, die in Y gebunden sind, sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen oder aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein können. Dabei können zwei Reste R¹, welche in derselben Gruppe Y gebunden sind, auch miteinander ein Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen.

[0036] Dabei haben für Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, die Alkylgruppen in den Resten R bzw. R¹ bevorzugt nicht mehr als vier C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als ein C-Atom. Für Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, eignen sich insbesondere auch Verbindungen, die mit Alkylgruppen mit bis zu 10 C-Atomen substituiert sind oder die mit Oligoarylgruppen, beispielsweise ortho-, meta-, para- oder verzweigten Terphenylgruppen oder ortho-, meta- oder para-Biphenylgruppen, substituiert sind.

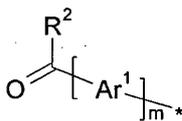
[0037] Die Substituenten R² sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (8a) bis (31e) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar)₂, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (8a) bis (31e) ist R² bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen.

[0038] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist L eine bivalente oder höher valente geradkettige Alkyl- oder Alkylidengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkylidengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein mindestens bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder L ist eine chemische Bindung.

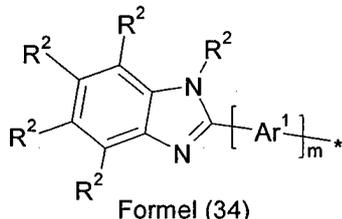
[0039] Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter oder als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, ist bevorzugt mindestens ein Substituent R, R¹ und/oder R², bevorzugt R, eine elektronenarme Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Strukturen gemäß den folgenden Formeln (32) bis (35),



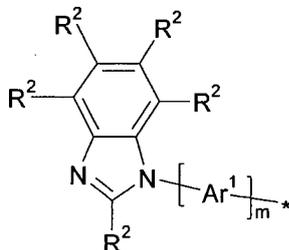
Formel (32)



Formel (33)

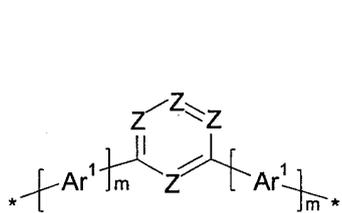


Formel (34)

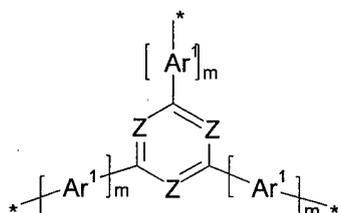


Formel (35)

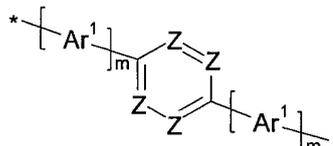
und/oder mindestens eine Gruppe L steht bevorzugt für eine Gruppe der folgenden Formeln (36) bis (38),



Formel (36)



Formel (37)



Formel (38)

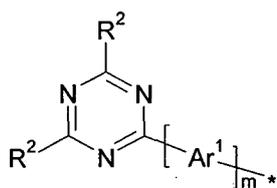
wobei R² die oben genannte Bedeutung hat, * die Position der Bindung der Gruppe gemäß Formel (32) bis (38) andeutet und weiterhin gilt:

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen CR² oder N, mit der Maßgabe, dass eine Gruppe Z, zwei Gruppen Z oder drei Gruppen Z für N stehen;

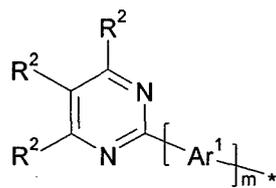
Ar¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 16 C-Atomen, welche durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann;

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

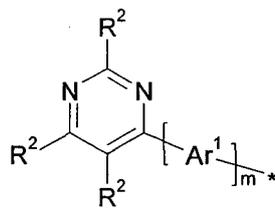
[0040] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens ein Substituent R für eine Gruppe der oben genannten Formel (32) und/oder mindestens die Gruppe L steht für eine Gruppe der oben genannten Formeln (36) bis (38), wobei jeweils zwei oder drei Symbole Z für N stehen und die anderen Symbole Z für CR² stehen. Besonders bevorzugte Gruppen R sind daher die Gruppen der folgenden Formeln (39) bis (45), und besonders bevorzugte Gruppen L sind daher die Gruppen der folgenden Formeln (46) bis (53),



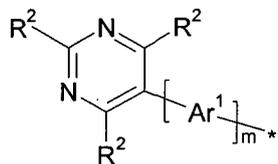
Formel (39)



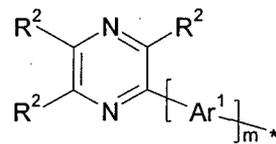
Formel (40)



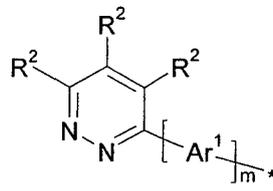
Formel (41)



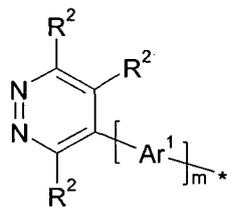
Formel (42)



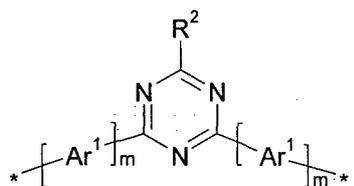
Formel (43)



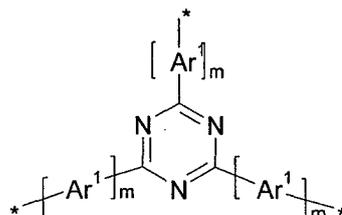
Formel (44)



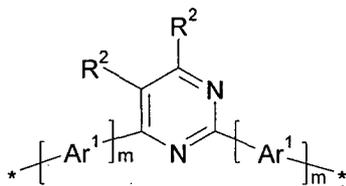
Formel (45)



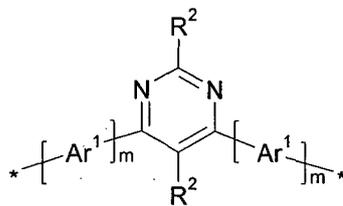
Formel (46)



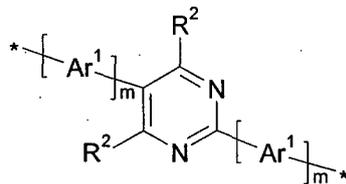
Formel (47)



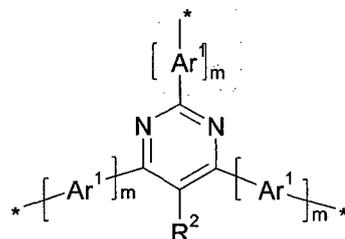
Formel (48)



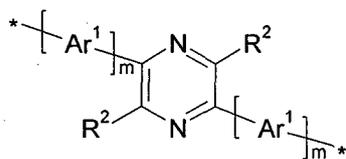
Formel (49)



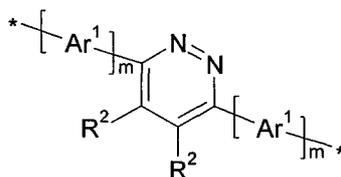
Formel (50)



Formel (51)



Formel (52)



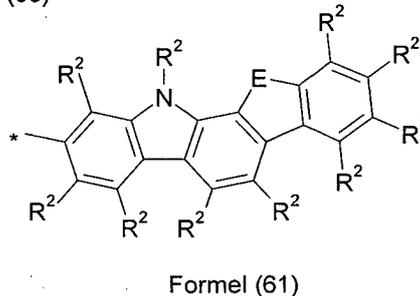
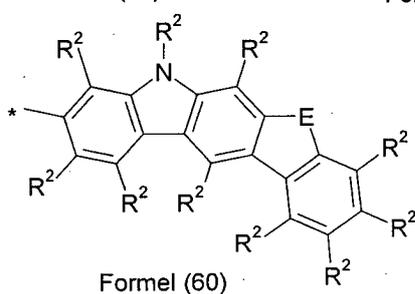
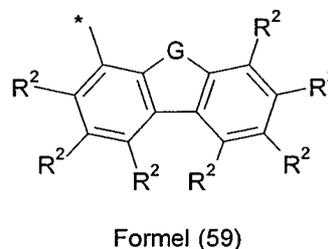
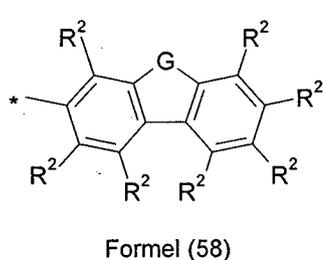
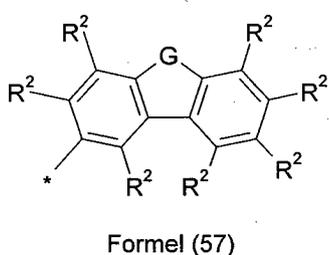
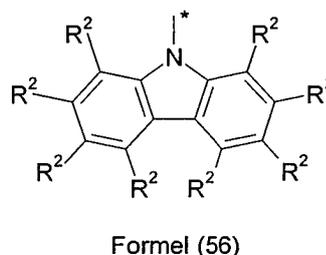
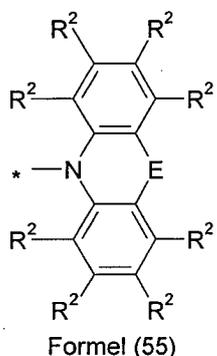
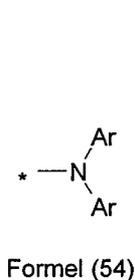
Formel (53)

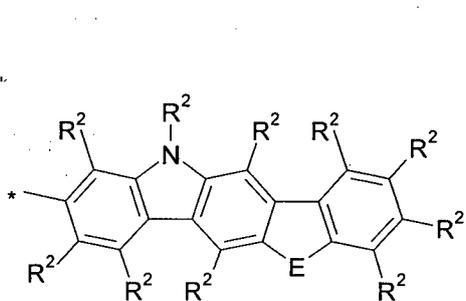
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

[0041] Wenn R für eine Gruppe der Formel (39) steht, dann steht R^2 in dieser Gruppe bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, insbesondere für Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Terphenyl oder ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Quaterphenyl.

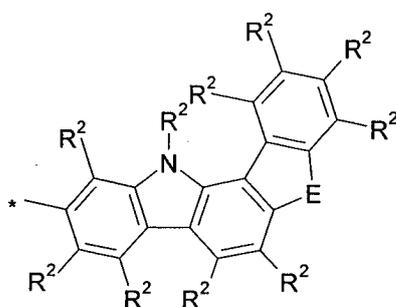
[0042] Wenn R für eine Gruppe der Formel (40) bis (53) steht, dann steht R^2 in diesen Gruppen bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, D oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, insbesondere für Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Terphenyl oder ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Quaterphenyl.

[0043] Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter oder als Lochtransportmaterial eingesetzt wird, ist mindestens ein Substituent R oder R^1 , bevorzugt R, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-NAr_2$, Carbazolderivaten, Indenocarbazolderivaten, Indolocarbazolderivaten, Azacarbazolderivaten, Indolderivaten, Furanderivaten, Benzofuranderivaten, Dibenzofuranderivaten, Thiophenderivaten, Benzothiophenderivaten oder Dibenzothiophenderivaten, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein können. Diese Gruppen sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (54) bis (67),

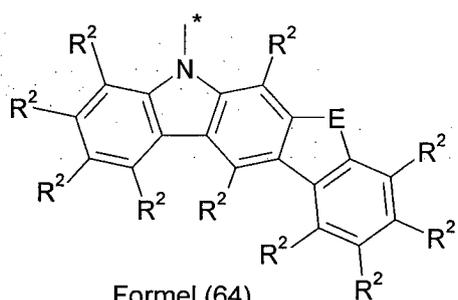




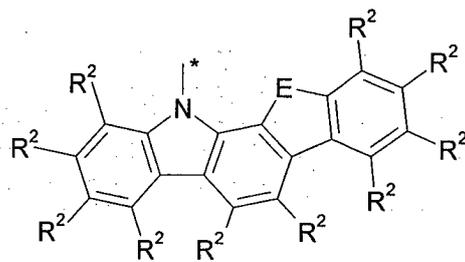
Formel (62)



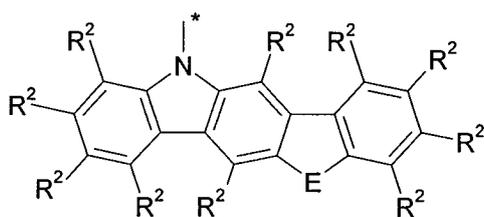
Formel (63)



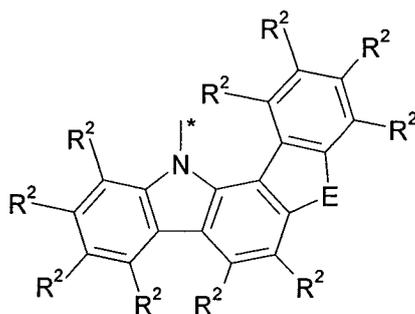
Formel (64)



Formel (65)



Formel (66)



Formel (67)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und weiterhin gilt:

E ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $C(R^2)_2$, NR^2 , O oder S;

G ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NR^2 , O oder S.

[0044] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen in den erfindungsgemäßen Verbindungen die Symbole R, die nicht für eine Gruppe der oben aufgeführten Formeln (32) bis (67) stehen, für H oder D.

[0045] Bevorzugt sind weiterhin auch Verbindungen, die gleichzeitig sowohl elektronentransportierende Substituenten R bzw. R^1 aufweisen, die aus den oben genannten Formeln (32) bis (53) ausgewählt sind, als auch lochtransportierende Substituenten R bzw. R^1 , die aus den oben genannten Formeln (54) bis (67) ausgewählt sind.

[0046] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Index n gleich 0 und W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, insbesondere CH.

[0047] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index p = 2 oder 3, besonders bevorzugt 2.

[0048] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen ein oder zwei Gruppen R oder R^1 , bevorzugt R, für eine Gruppe der oben genannten Formeln (32) bis (67), besonders bevorzugt genau eine Gruppe R, und die anderen Gruppen R stehen für H oder D.

[0049] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die oben genannten Bevorzugen gleichzeitig auf. Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind also Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (1) bis (31) und (11a) bis (31e), in denen die oben genannten Bevorzugen gleichzeitig gelten, in denen also gilt:

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

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S, C=O oder eine chemische Bindung; dabei steht in Verbindungen der Formel (1), (2), (3) und (4) eine Gruppe Y bevorzugt für eine chemische Bindung und die anderen Gruppen Y stehen bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S, C=O oder eine chemische Bindung und in Verbindungen der Formeln (5) bis (10) stehen die Gruppen Y bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S, C=O oder eine chemische Bindung; besonders bevorzugt stehen die Gruppen Y, die ungleich einer chemischen Bindung sind, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für $C(R^1)_2$, NR^1 , O oder S;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann; R^1 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen oder aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein können, wobei auch zwei Reste R^1 , welche in derselben Gruppe Y gebunden sind, miteinander ein Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen können;

L ist eine bivalente oder höher valente geradkettige Alkyl- oder Alkylidengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkylidengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein mindestens bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; oder L ist eine chemische Bindung; oder L ist eine Gruppe gemäß einer der oben genannten Formeln (36) bis (38) oder (46) bis (53);

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

p ist 2 oder 3.

[0050] Die weiteren verwendeten Symbole und Indizes haben die oben genannten Bedeutungen.

[0051] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gilt für die Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (1) bis (31) und (11a) bis (31e):

X ist bei jedem Auftreten N;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, NR^1 oder eine chemische Bindung; dabei steht in Verbindungen der Formel (1), (2), (3) und (4) eine Gruppe Y bevorzugt für eine chemische Bindung und die anderen Gruppen Y stehen bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R^1)_2$, NR^1 oder eine chemische Bindung und in Verbindungen der Formeln (5) bis (10) stehen die Gruppen Y bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R^1)_2$, NR^1 oder eine chemische Bindung;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, $N(Ar)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann; besonders bevorzugt ist mindestens eine Gruppe R ausgewählt aus den Gruppen gemäß den Formeln (32) bis (67);

R^1 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen oder aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein können, wobei auch zwei Reste R^1 , welche in derselben Gruppe Y gebunden sind, miteinander ein Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen können;

L ist eine bivalente oder höher valente geradkettige Alkyl- oder Alkylidengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkylidengruppe mit 3 oder 4 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein mindestens bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; oder L ist eine

chemische Bindung; oder L ist eine Gruppe gemäß einer der oben genannten Formeln (36) bis (38) oder (46) bis (53);
 n ist 0;
 p ist 2.

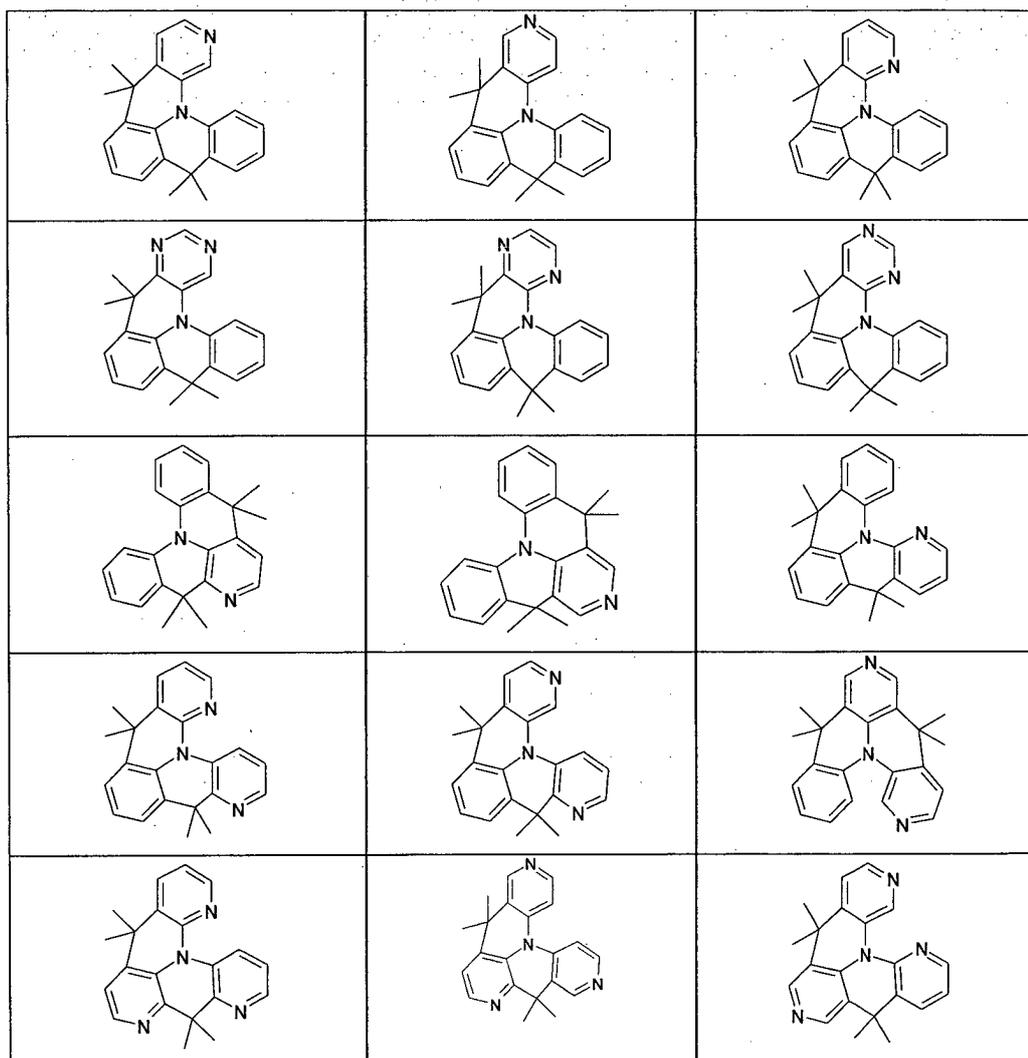
[0052] Die weiteren verwendeten Symbole und Indizes haben die oben genannten Bedeutungen.

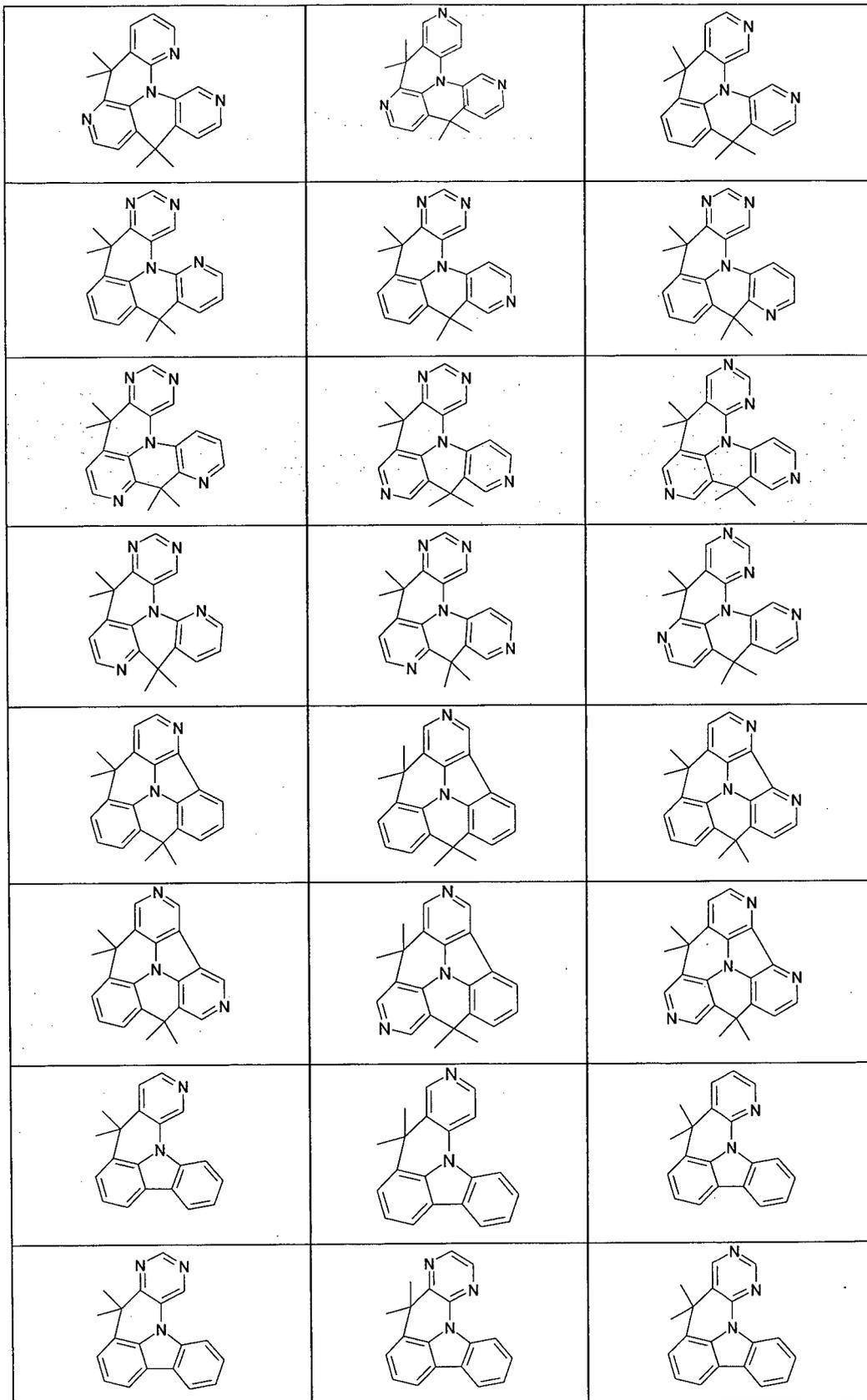
[0053] Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (2) und (3) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11a) bis (31e), bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten durch eine bivalente Gruppe L, die jeweils statt des Substituenten R in para-Position zu X gebunden ist, miteinander verbrückt sind, wobei weiterhin die oben genannten Bevorzugungen für X, Y, R, R¹, L, n und p gelten.

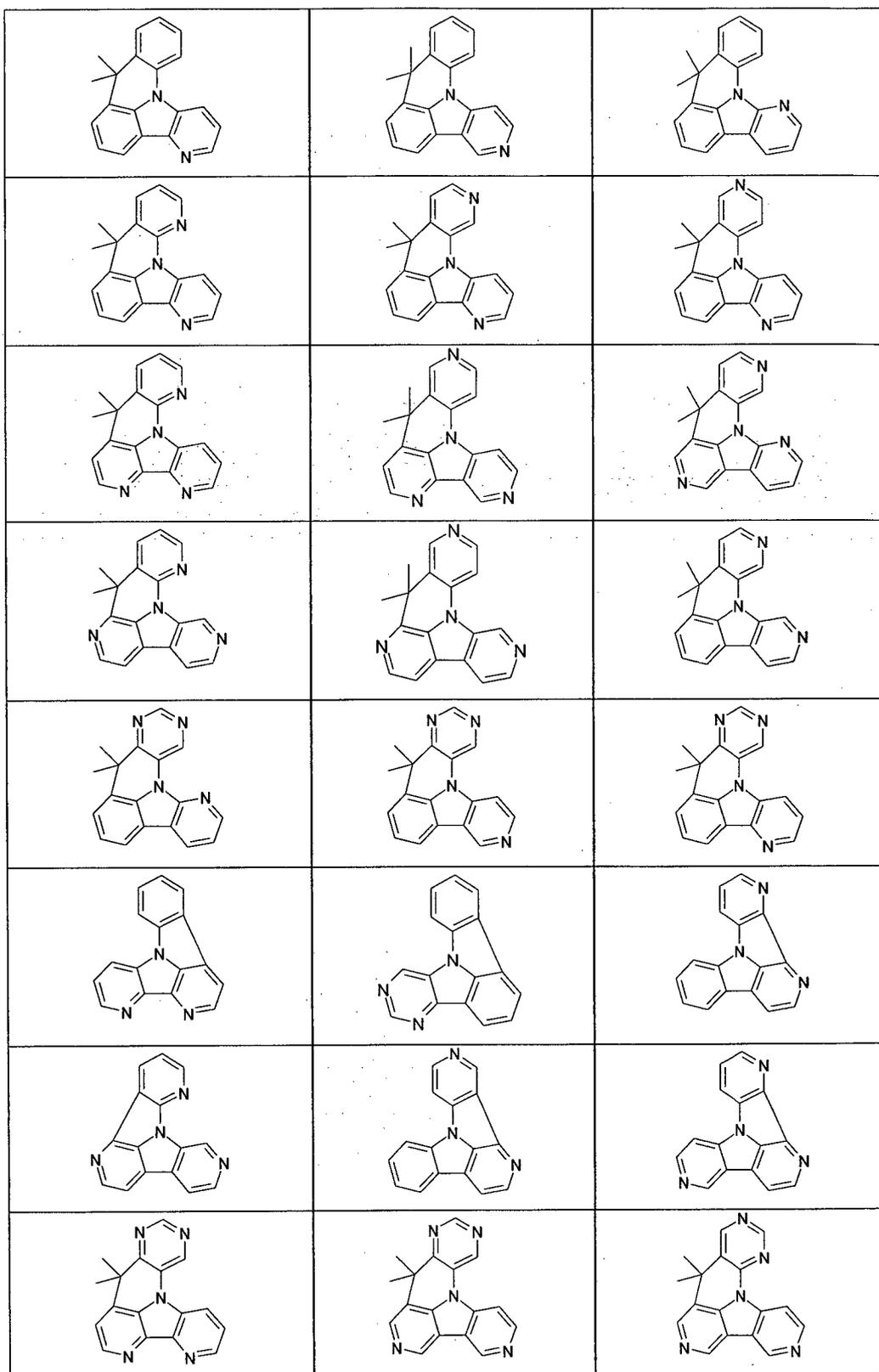
[0054] Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (4) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11a) bis (31e), bei denen jeweils zwei dieser Einheiten durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind, wobei weiterhin die oben genannten Bevorzugungen für X, Y, R, R¹ und n gelten.

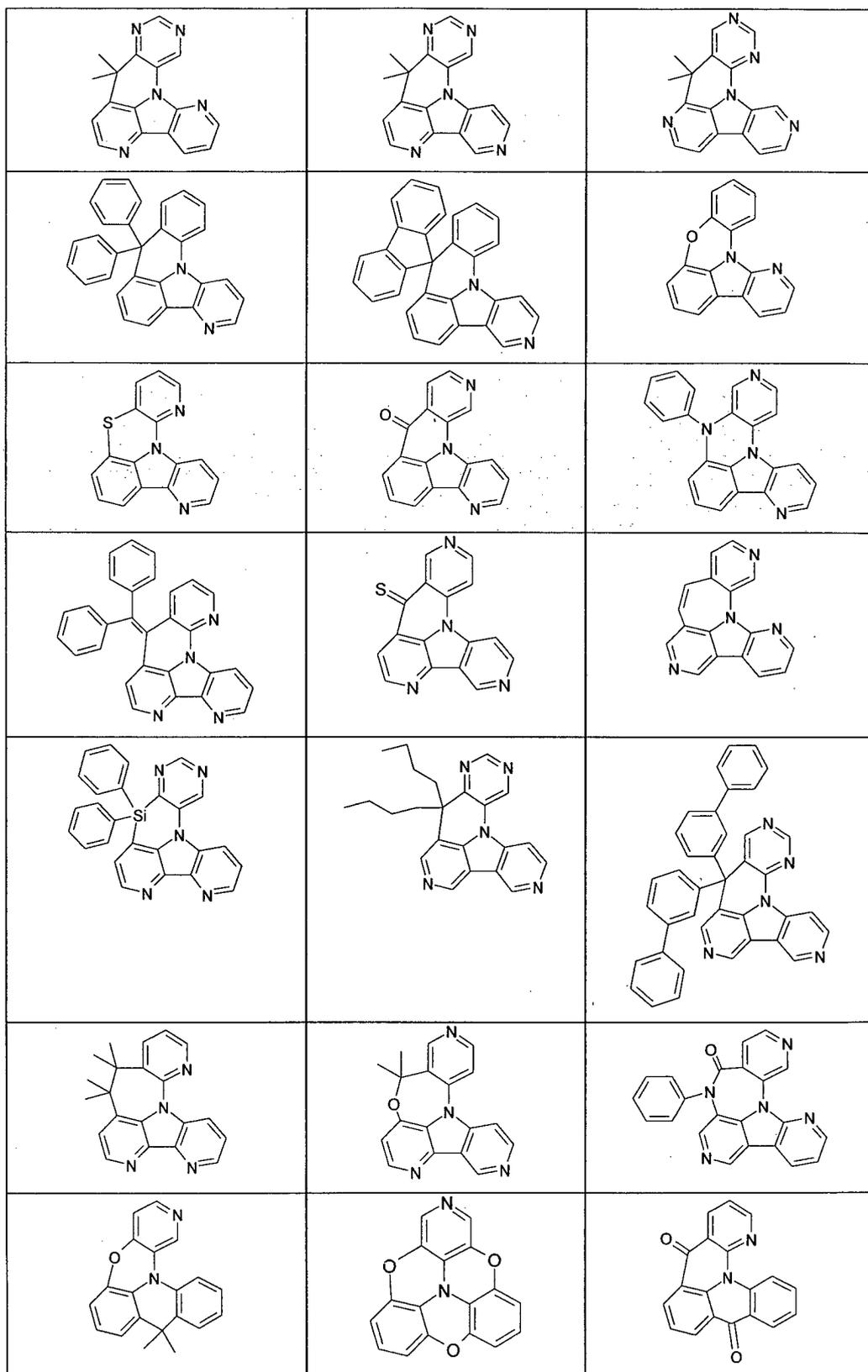
[0055] Weiterhin bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e), in denen zwei Gruppen Y für Einfachbindungen stehen.

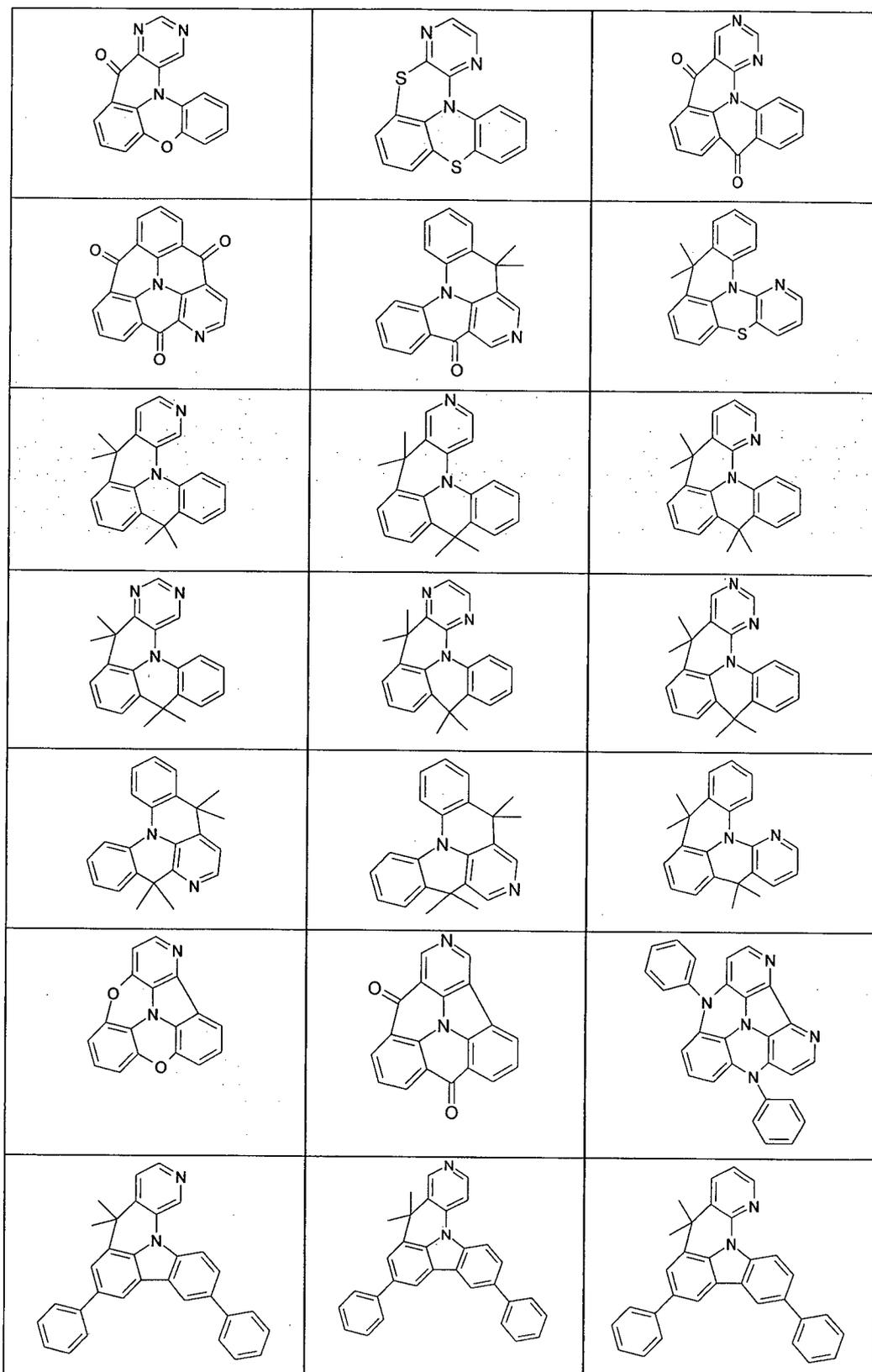
[0056] Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen bzw. Verbindungen, wie sie bevorzugt in organischen elektronischen Vorrichtungen eingesetzt werden können, sind die Verbindungen der folgenden Strukturen.

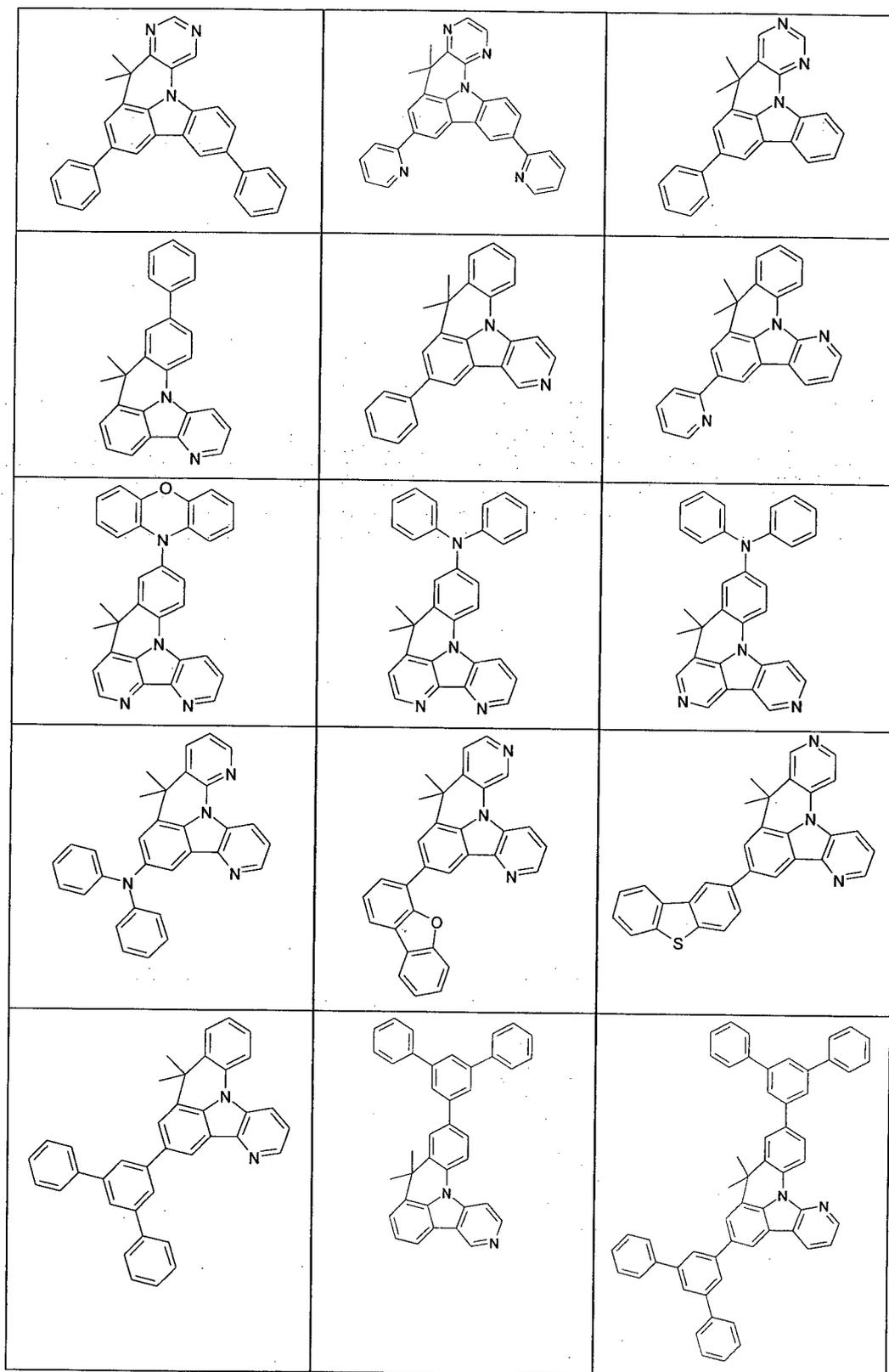


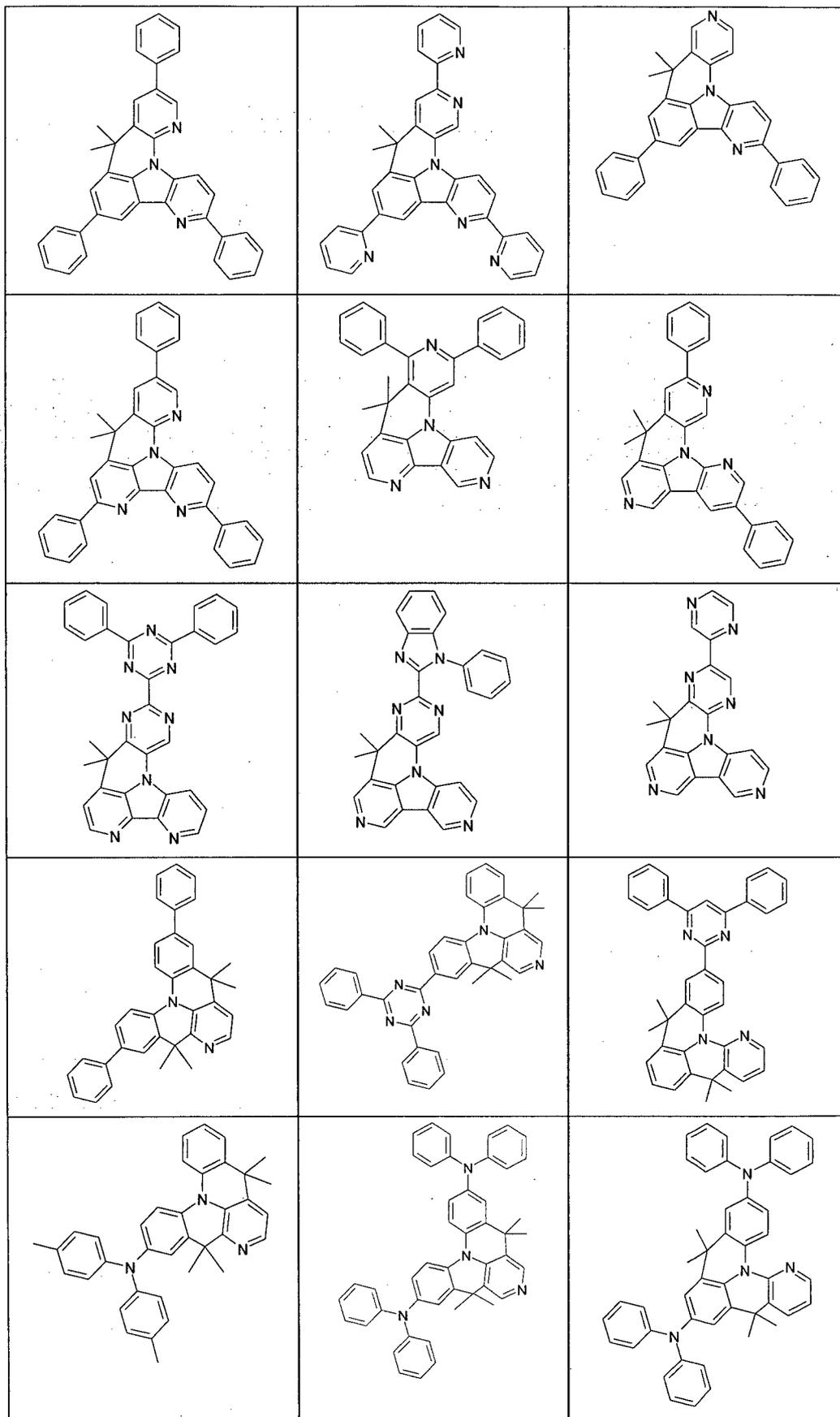


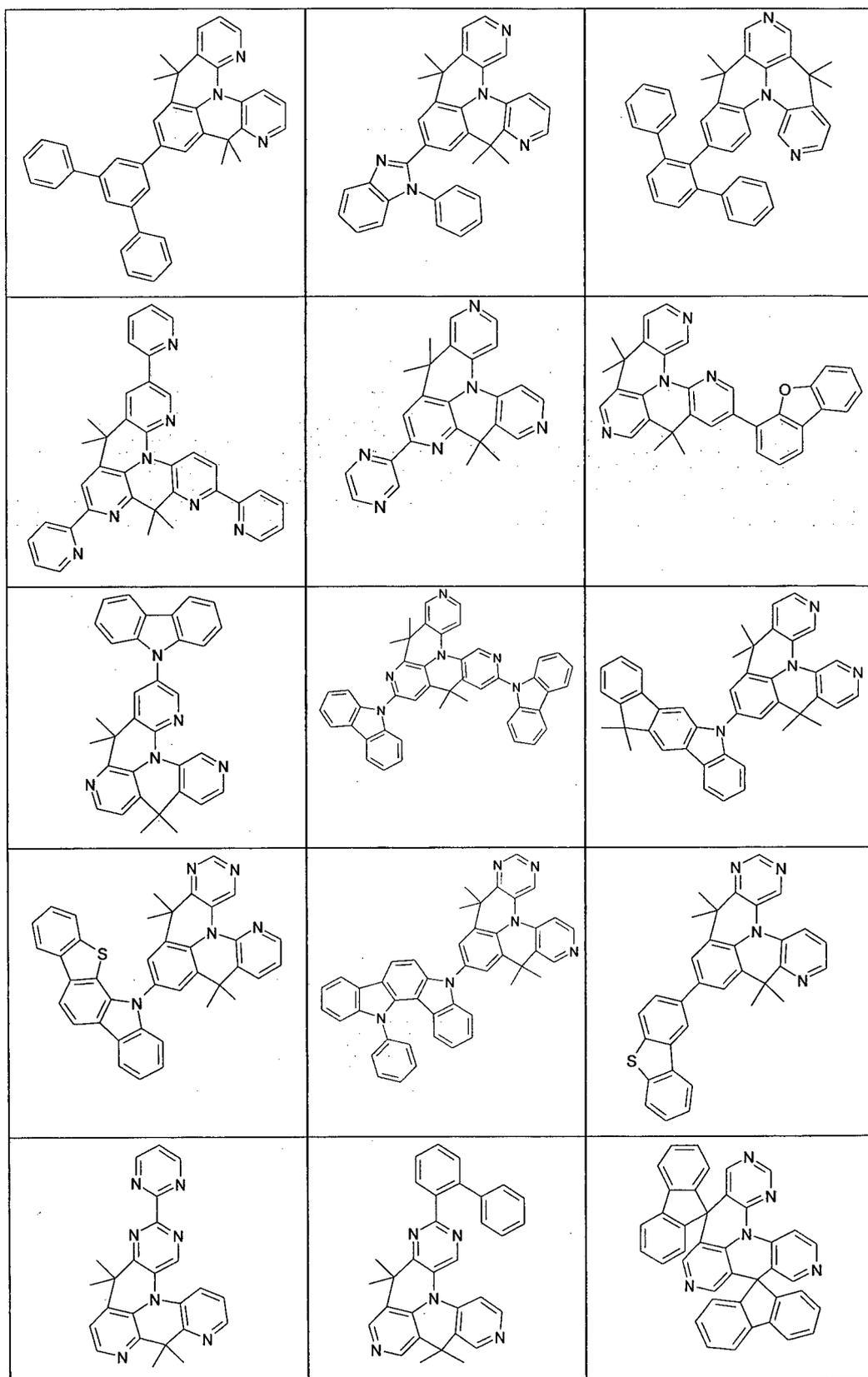


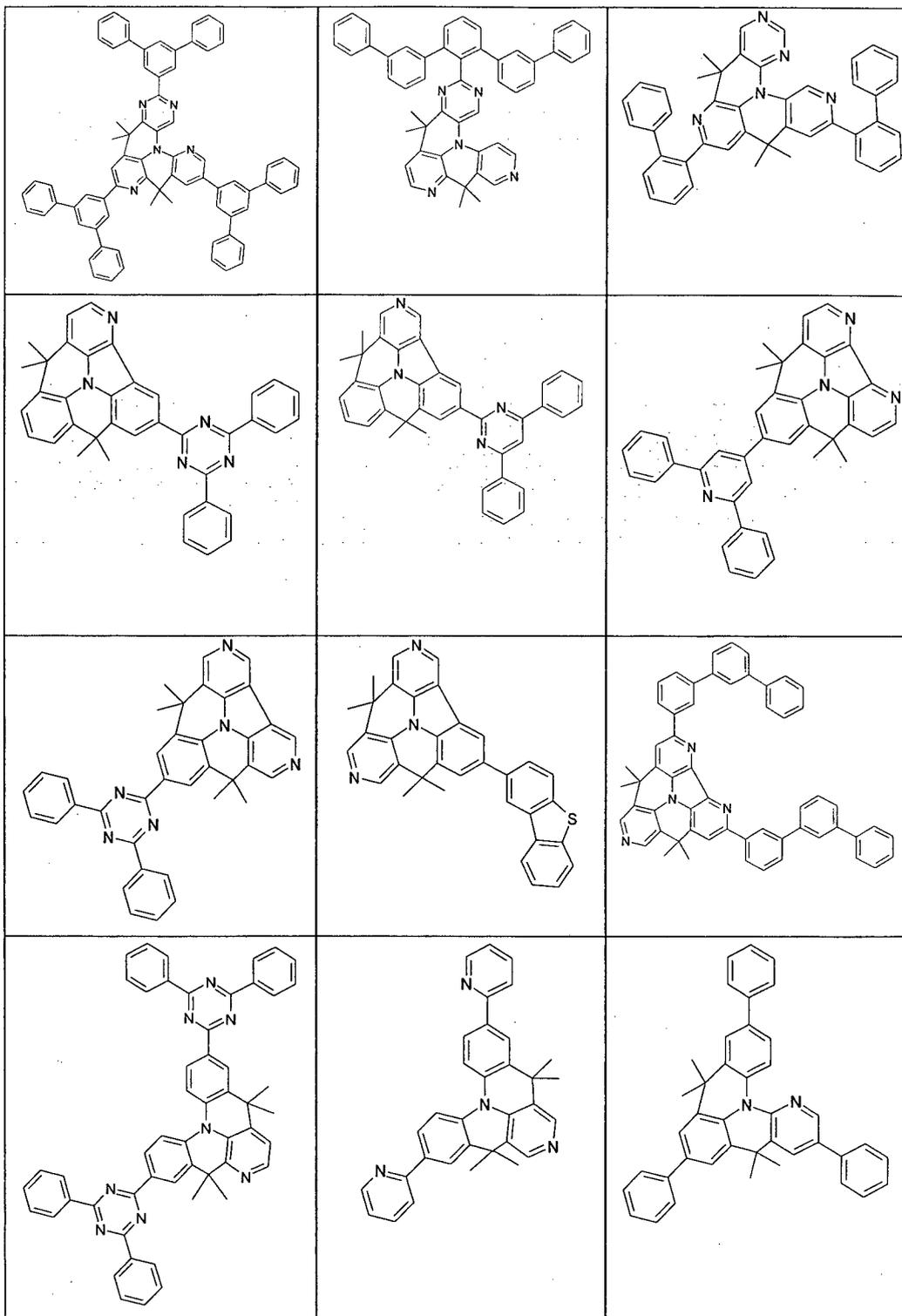


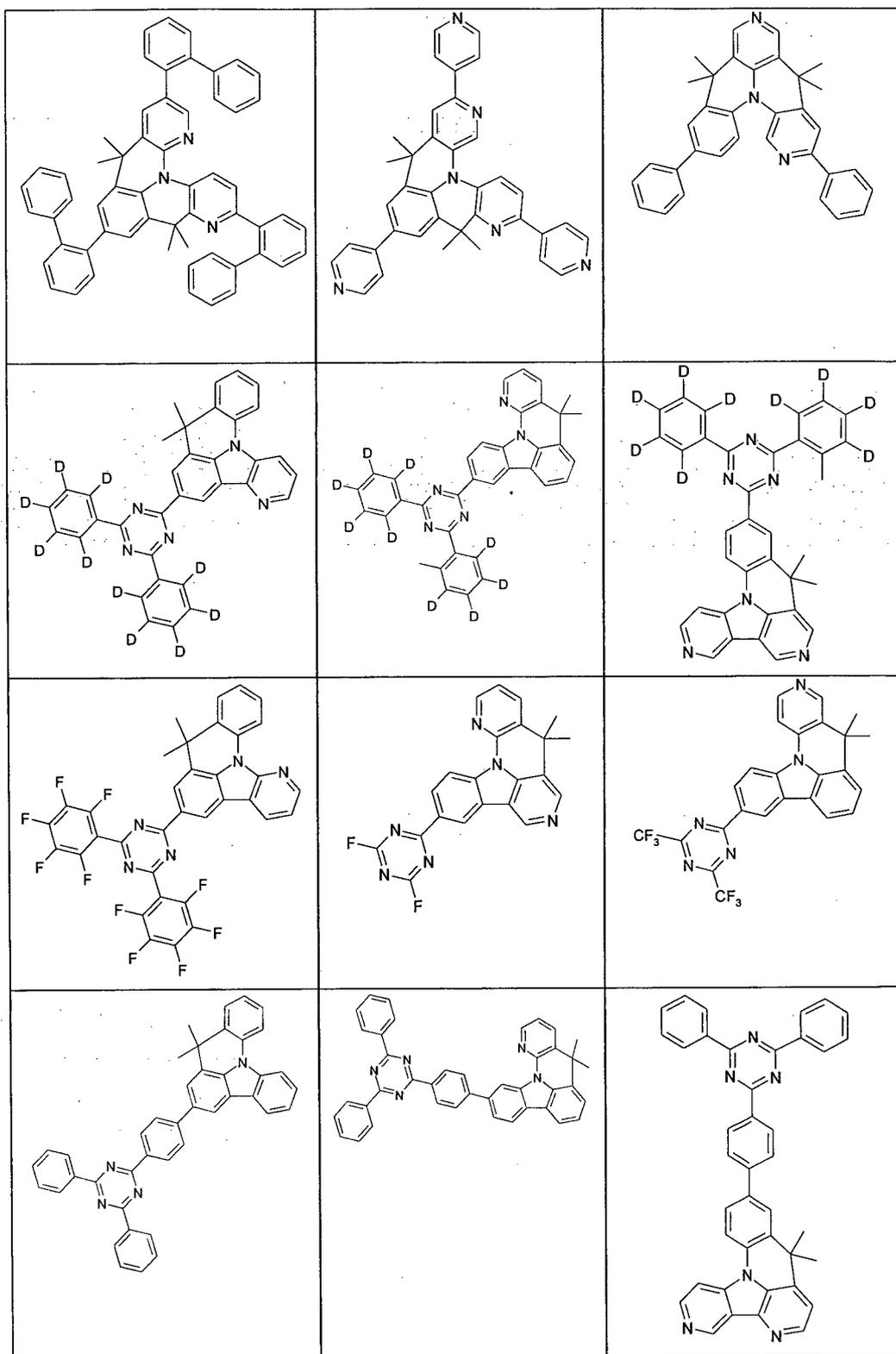


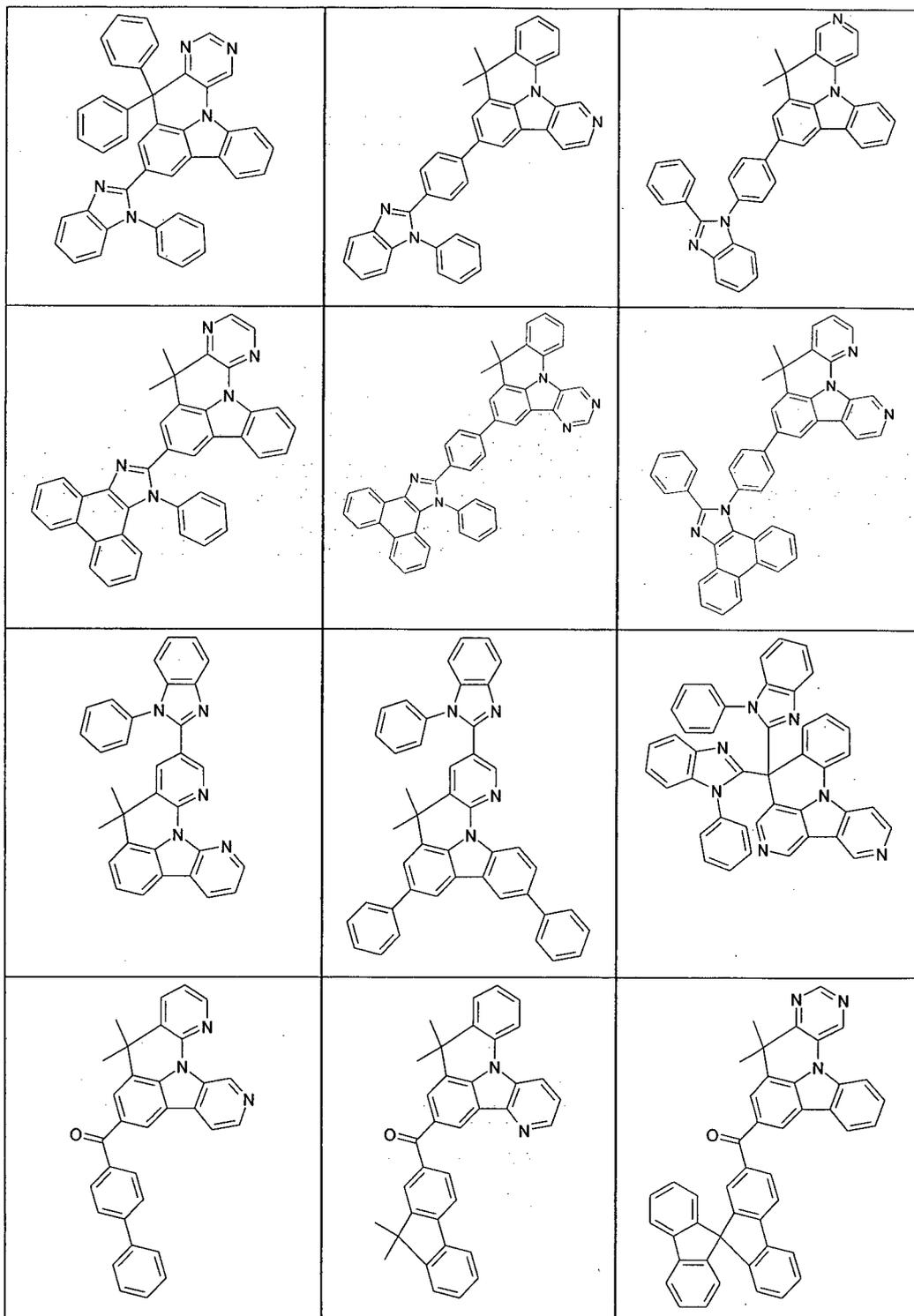


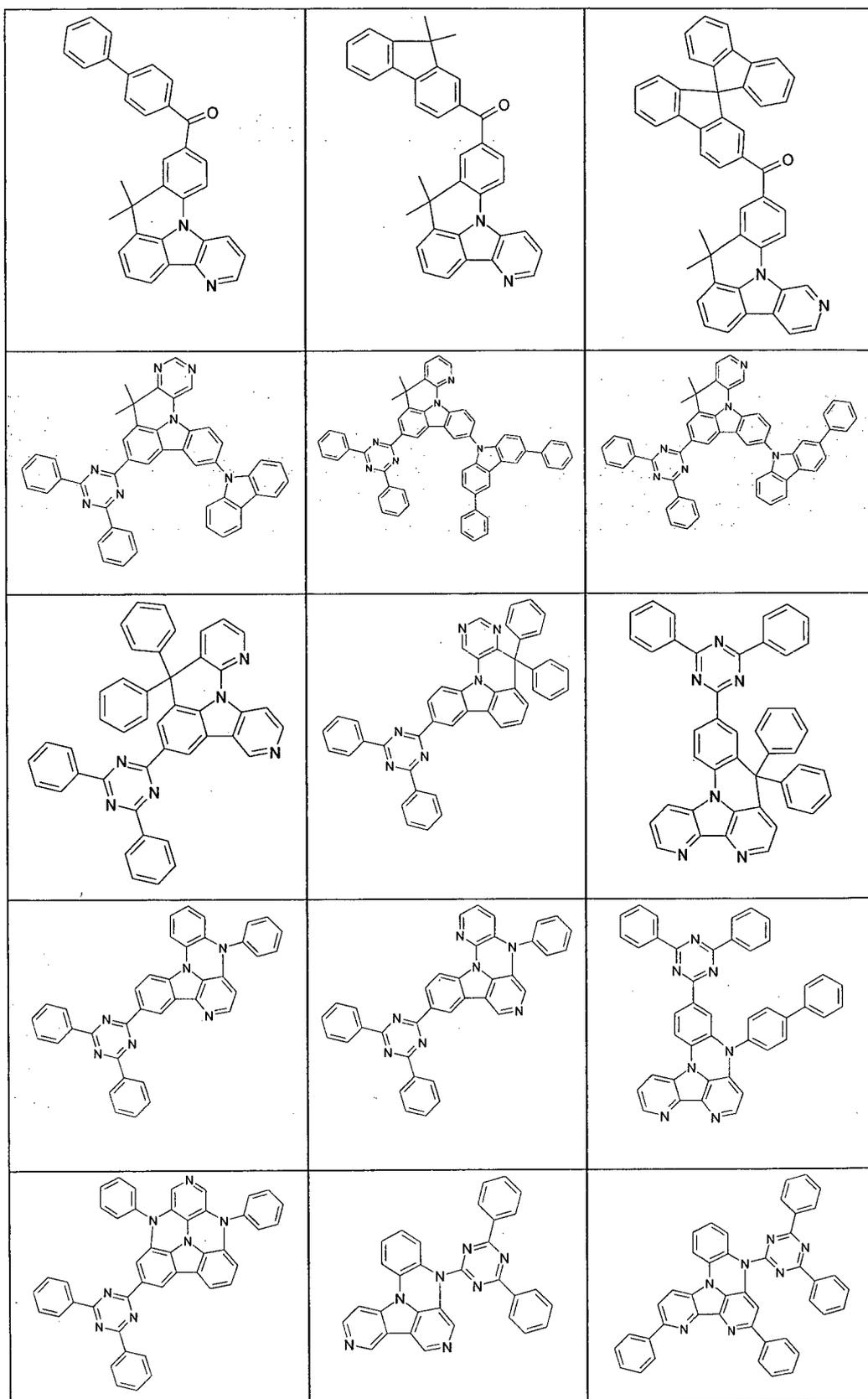


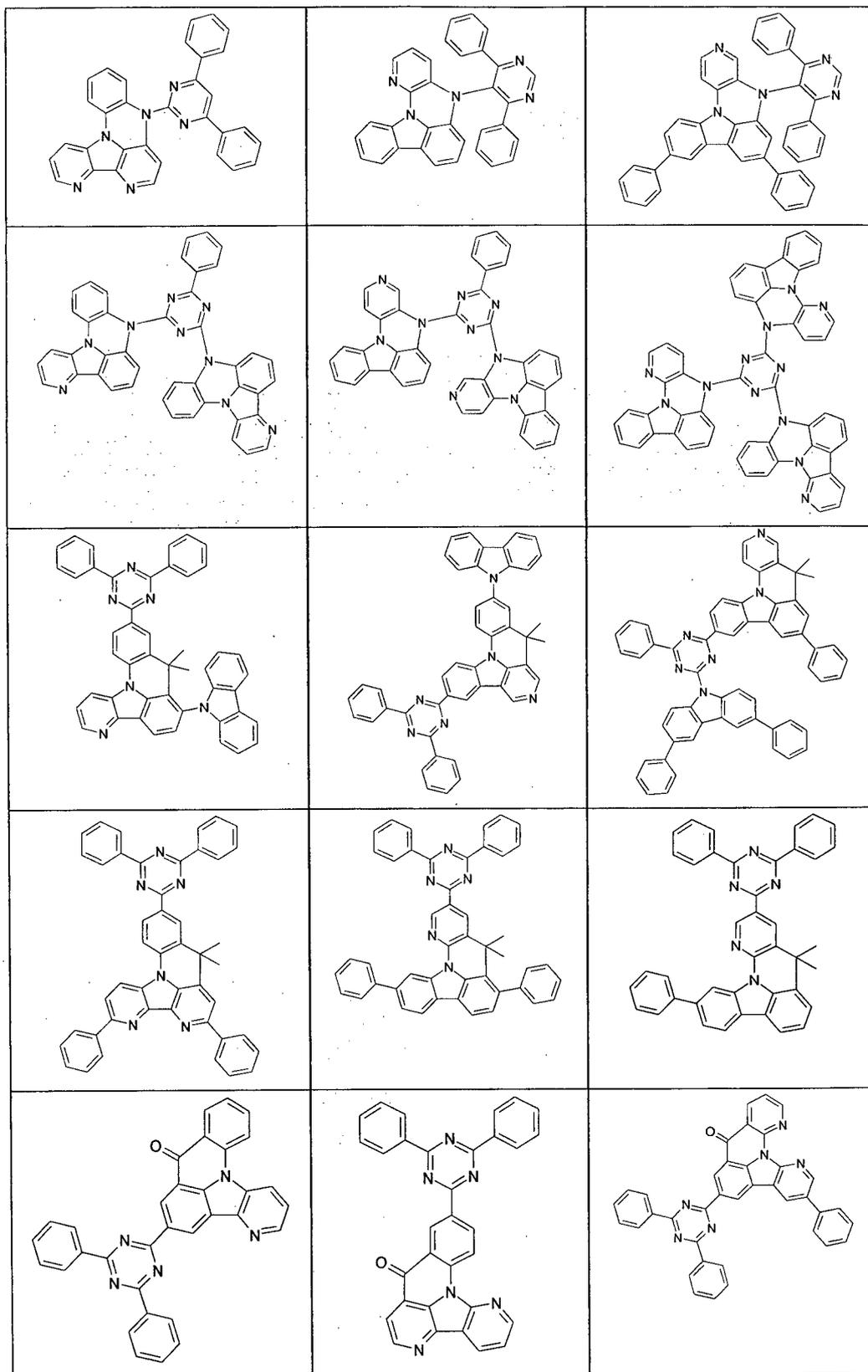


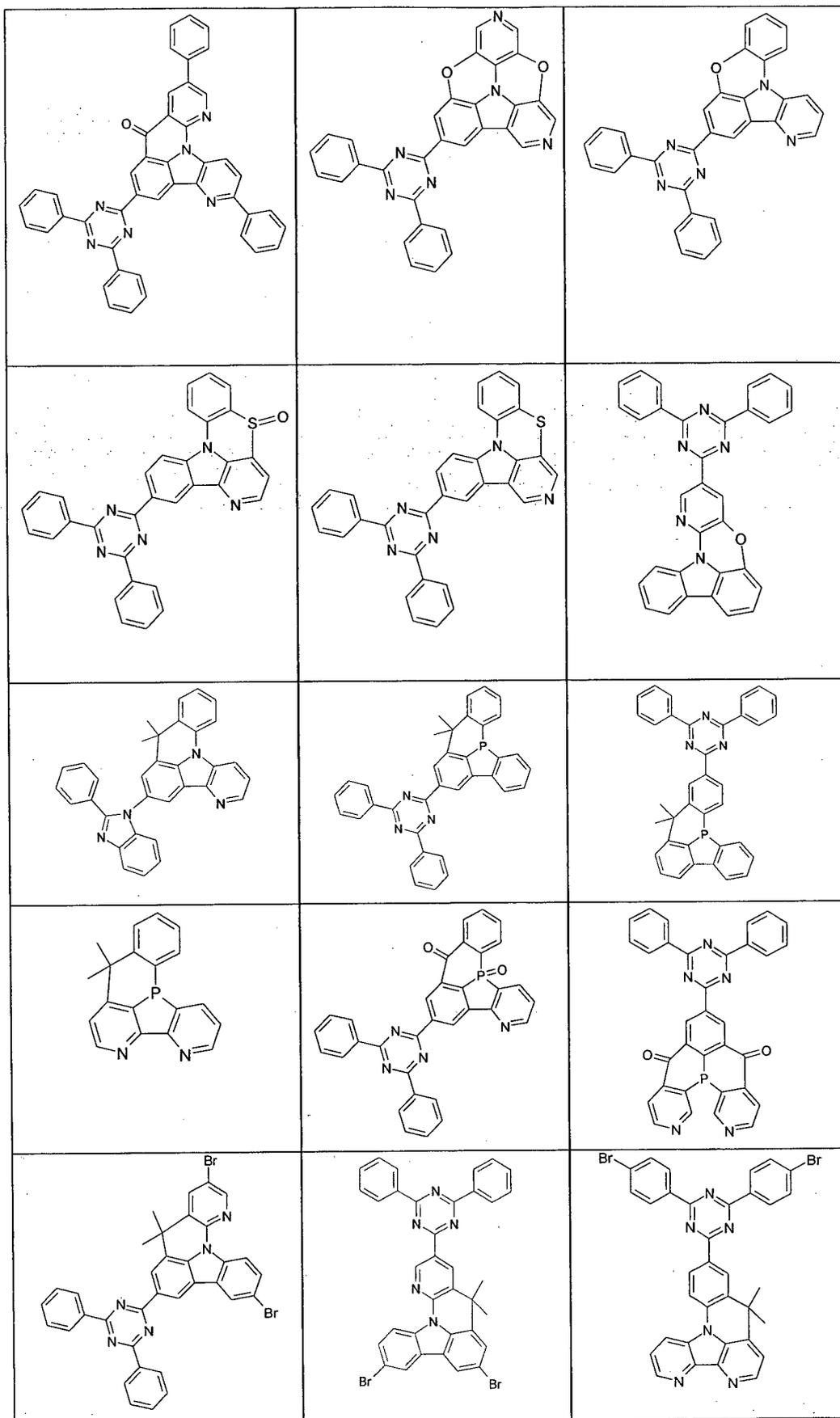


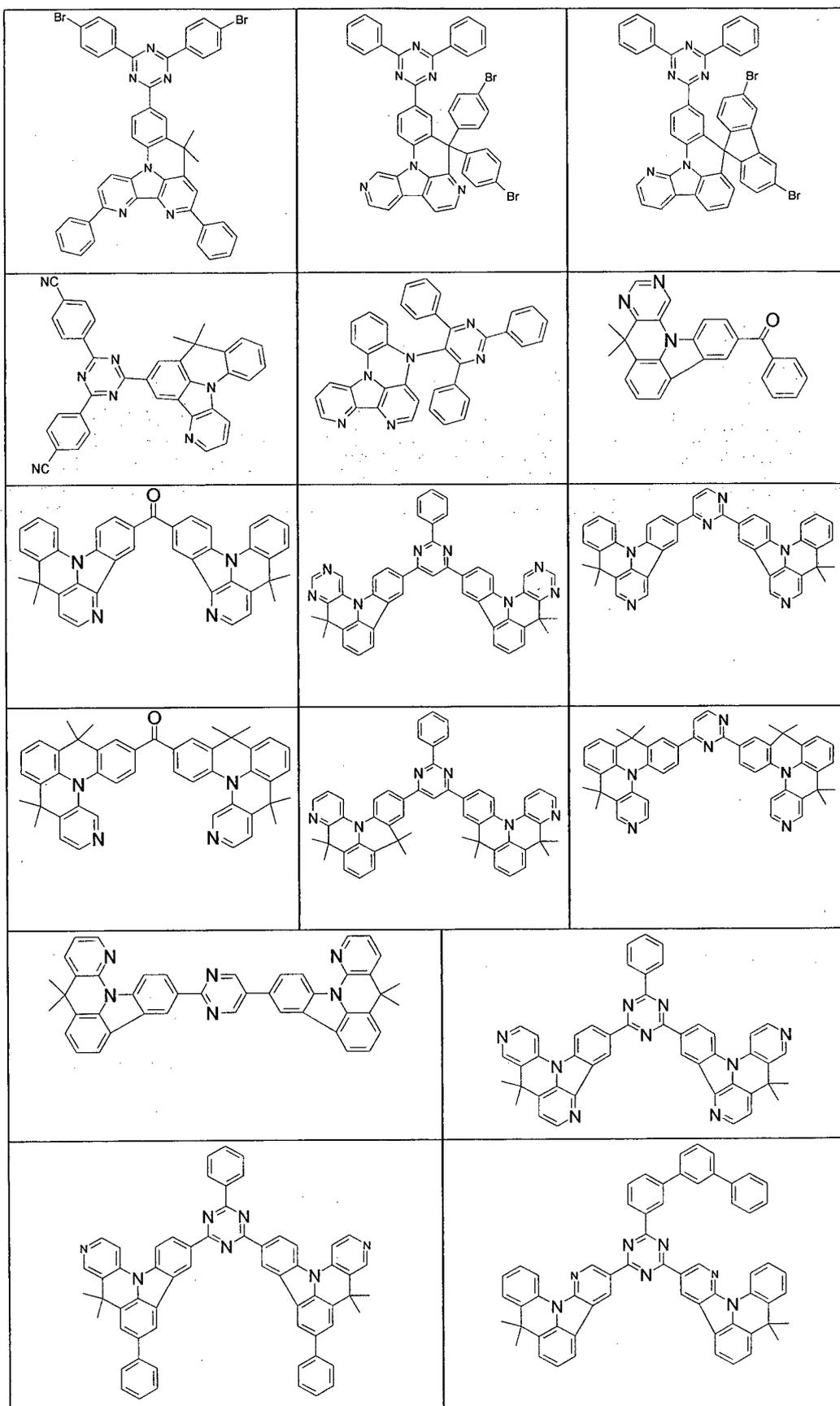


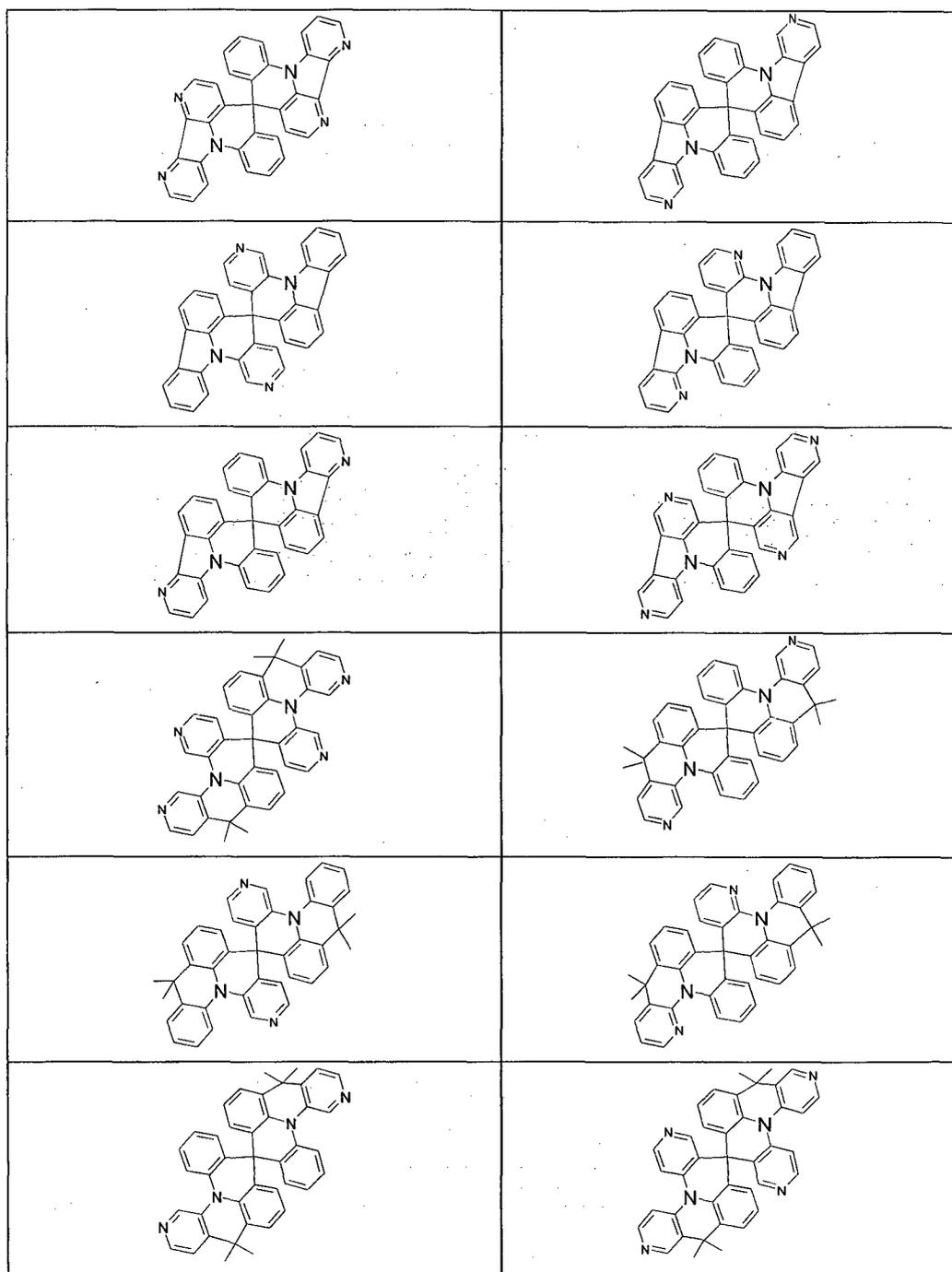








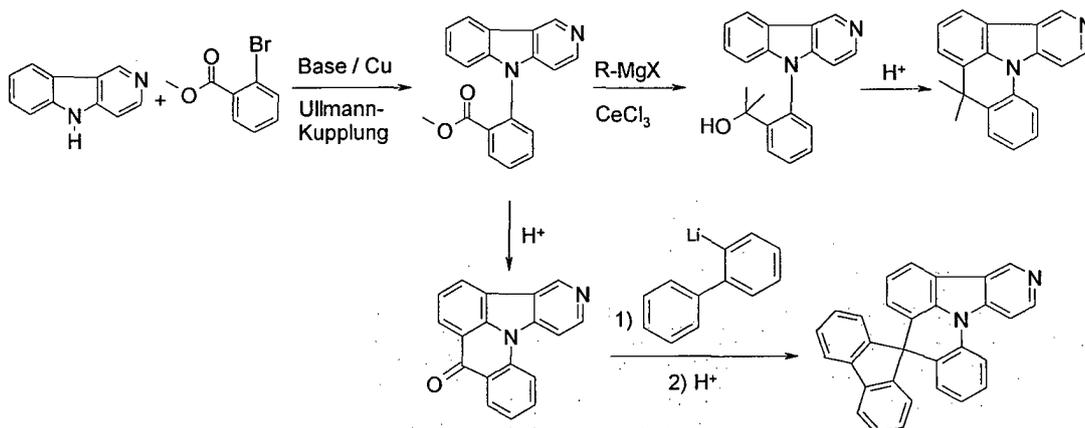




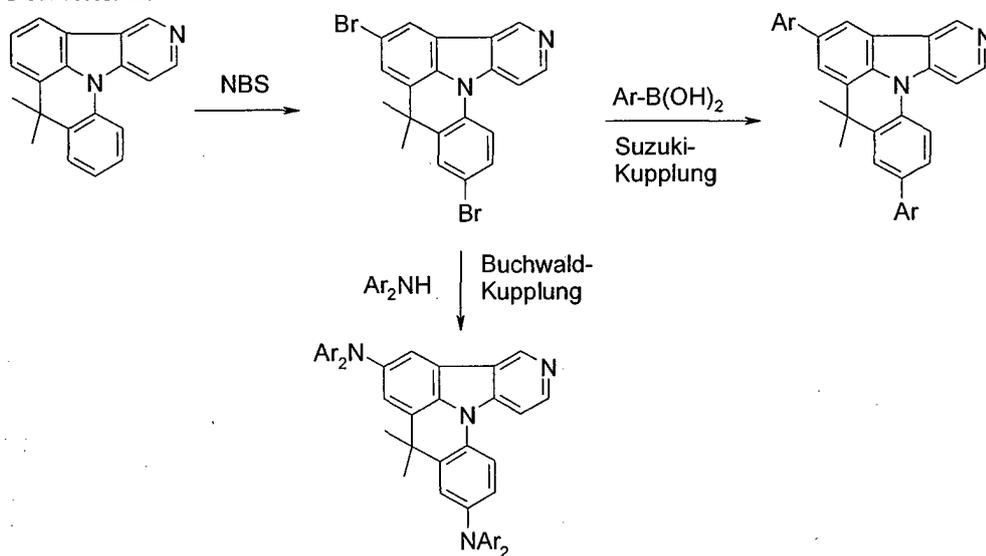
[0057] Zwei Wege zu erfindungsgemäßen Verbindungen sind in Schema 1 an der Stoffklasse der H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthryle gezeigt. Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen können durch übliche Reaktionssequenzen wie Bromierung und anschließende C-C- und C-N-Kupplungsreaktionen weiter funktionalisiert werden (Schema 2).

[0058] Ganz analog können bezüglich des Pyridin-N-Atoms isomere Verbindungen dargestellt werden.

Schema 1:

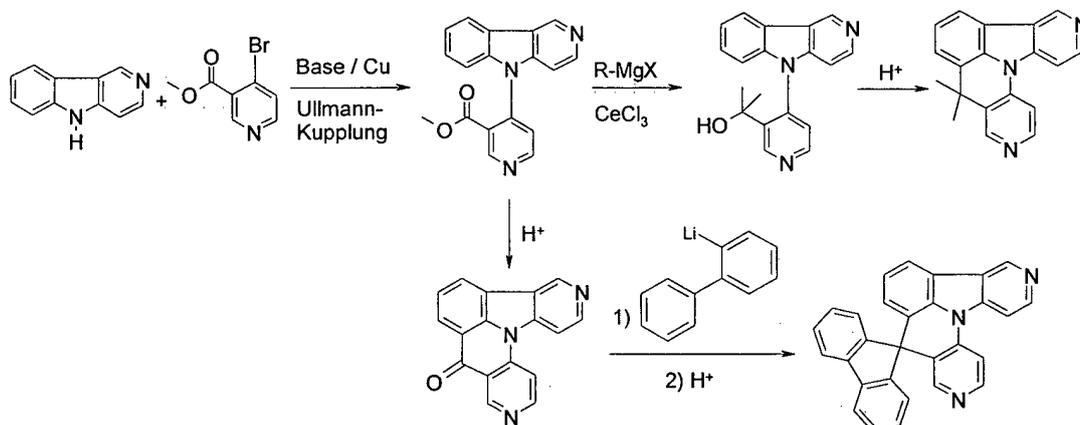


Schema 2:



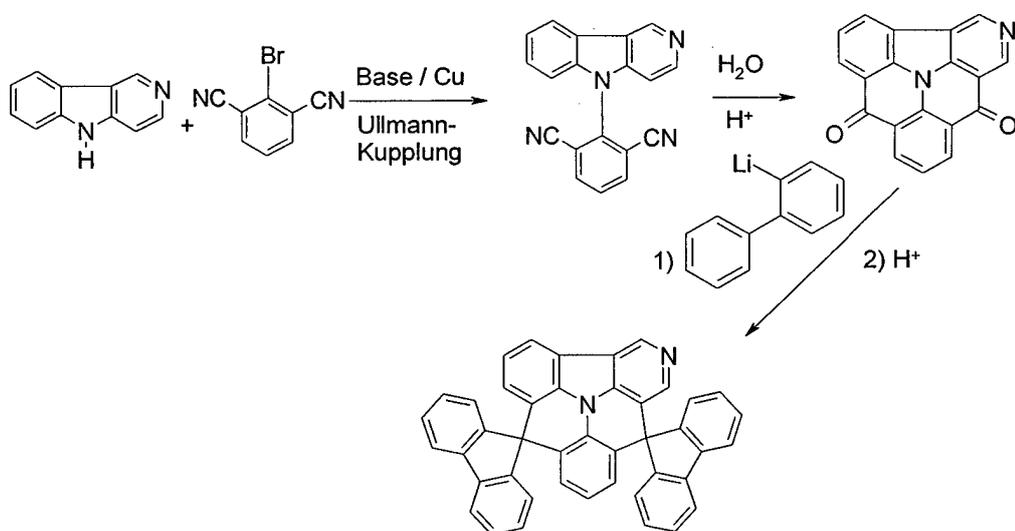
[0059] Erfindungsgemäße Verbindungen mit zwei Pyridin-N-Atomen können gemäß Schema 3 erhalten werden, wobei auf diesem Weg auch bezüglich der Pyridin-N-Atome isomere Verbindungen dargestellt und wie oben gezeigt weiter funktionalisiert werden können.

Schema 3:



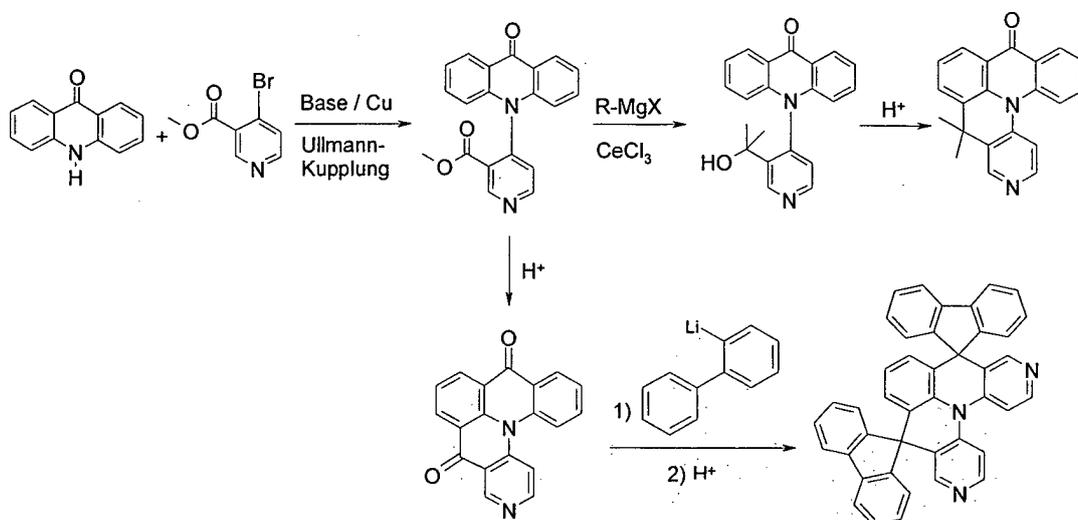
[0060] Erfindungsgemäße Verbindungen mit drei Brücken Y sind nach Schema 4 zugänglich, wobei auf diesem Weg auch bezüglich der Pyridin-N-Atome isomere Verbindungen dargestellt und wie oben gezeigt weiter funktionalisiert werden können.

Schema 4:



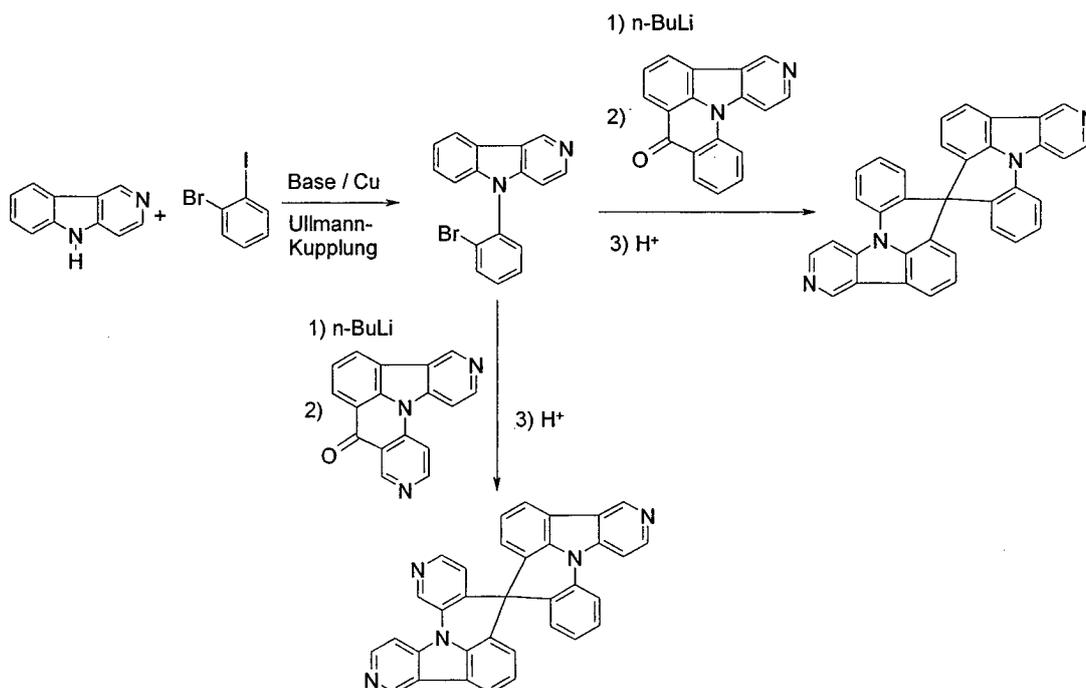
[0061] Ausgehend von Acridonen lassen sich ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen erhalten, die wie oben beschrieben (Bromierung gefolgt von C-C- bzw. C-N-Kupplung) weiter funktionalisiert werden können (Schema 5). Auf diesem Weg können auch bezüglich des Pyridin-N-Atoms isomere Verbindungen dargestellt.

Schema 5:



[0062] Verbindungen enthaltend zwei erfindungsgemäße Teileinheiten, die über ein Spiro-C-Atom verknüpft sind, sind nach der in Schema 6 gezeigten Sequenz zugänglich. Die so erhaltenen Verbindungen können ebenfalls via Bromierung, gefolgt von C-C- bzw. C-N-Kupplung weiter funktionalisiert werden. Auf diesem Wege können auch bezüglich der Pyridin-N-Atome isomere Verbindungen dargestellt.

Schema 6:



[0063] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3) oder (4), umfassend die Reaktionsschritte:

- Synthese des Grundgerüsts, welches nur durch eine Brücke Y verbrückt ist;
- Einführung der zweiten und gegebenenfalls dritten Gruppe Y, beispielsweise durch eine intramolekulare Ringschlussreaktion;
- optional Einführung des oder der Reste R.

[0064] Bei der intramolekularen Ringschlussreaktion handelt es sich insbesondere um eine intramolekulare Friedel-Crafts-Alkylierung. Die Reste R werden bevorzugt durch eine metallkatalysierte Kupplungsreaktion eingeführt.

[0065] Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, oder mit reaktiven, polymerisierbaren Gruppen, wie Olefinen oder Oxetanen, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität bzw. über die polymerisierbare Gruppe. Es ist weiterhin möglich, die Polymere über derartige Gruppen zu vernetzen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Oligomere, Polymere und Dendrimere können als vernetzte oder unvernetzte Schicht eingesetzt werden.

[0066] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der oben aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen, wobei statt einem oder mehreren Resten R, R¹ und/oder R² ein oder mehrere Bindungen der erfindungsgemäßen Verbindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind. Je nach Verknüpfung der erfindungsgemäßen Verbindung bildet diese daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder ist in der Hauptkette verknüpft. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. Für die Wiederholeinheiten der erfindungsgemäßen Verbindungen in Oligomeren, Dendrimern und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen, wie oben beschrieben.

[0067] Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Bevorzugt sind Homopolymere oder Copolymere, wobei die Einheiten gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) zu 0.01 bis 99.9 mol%, bevorzugt 5 bis 90 mol%, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol% vorhanden sind. Geeignete und bevorzugte Comonomere, welche das Polymergrundgerüst bilden, sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026),

Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere können noch weitere Einheiten enthalten, beispielsweise Lochtransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen, und/oder Elektronentransporteinheiten. Außerdem können die Polymere entweder einpolymerisiert oder als Blend eingemischt Triplett-Emitter enthalten. Gerade die Kombination von Einheiten gemäß den Formeln (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) mit Triplett-Emittern führt zu besonders guten Ergebnissen.

[0068] Weiterhin können die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) auch weiter funktionalisiert werden und so zu erweiterten Strukturen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Umsetzung mit Arylboronsäuren gemäß Suzuki oder mit primären oder sekundären Aminen gemäß Hartwig-Buchwald zu nennen. So können die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) auch direkt an phosphoreszierende Metallkomplexe oder auch an andere Metallkomplexe gebunden werden.

[0069] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung oder ein entsprechendes Oligomer, Polymer oder Dendrimer und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein fluoreszierender oder phosphoreszierender Dotand sein, wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial verwendet wird. Geeignete fluoreszierende und phosphoreszierende Dotanden sind unten im Zusammenhang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt und sind auch für die erfindungsgemäßen Mischungen bevorzugt. Die weitere Verbindung kann auch ein Dotierstoff sein, wenn die erfindungsgemäße Verbindung eine Lochtransport- oder Elektronentransportverbindung ist. Geeignete Dotierstoffe sind unten im Zusammenhang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt.

[0070] Für die Verarbeitung aus Lösung bzw. aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Lösungen bzw. Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Es kann bevorzugt sein, Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan oder Mischungen dieser Lösemittel.

[0071] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Lösung bzw. eine Formulierung enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung und ein oder mehrere Lösemittel, insbesondere organische Lösemittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der WO 02/072714, der WO 03/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

[0072] Die erfindungsgemäßen Verbindungen, Oligomere, Polymere und Dendrimere 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 Materialien aufgebaut sind.

[0073] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der oben ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen, Oligomere, Polymere bzw. Dendrimere in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

[0074] Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine der oben ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen, Oligomere, Polymere oder Dendrimere. Dabei gelten die oben ausgeführten Bevorzugungen ebenso für die elektronischen Vorrichtungen.

[0075] Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen 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 aber organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), besonders bevorzugt phosphoreszierenden OLEDs.

[0076] 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 05/011013). Es kann sich dabei um fluoreszierende oder um phosphoreszierende Emissionsschichten handeln oder um Hybrid-Systeme, bei denen fluoreszierende und phosphoreszierende Emissionsschichten miteinander kombiniert werden.

[0077] 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) bis (31) bzw. Formel (11a) bis (31e) als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Lochblockierschicht 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 Ausführungsformen auch für die Verwendung der Materialien in organischen elektronischen Vorrichtungen.

[0078] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. Formel (11a) bis (31e) als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung, insbesondere für eine phosphoreszierende Verbindung, in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial enthält.

[0079] Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. Formel (11a) bis (31e) 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 höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Tripletzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Übergangsmetallkomplexe und lumineszierenden Lanthanidkomplexe, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

[0080] Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) 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) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

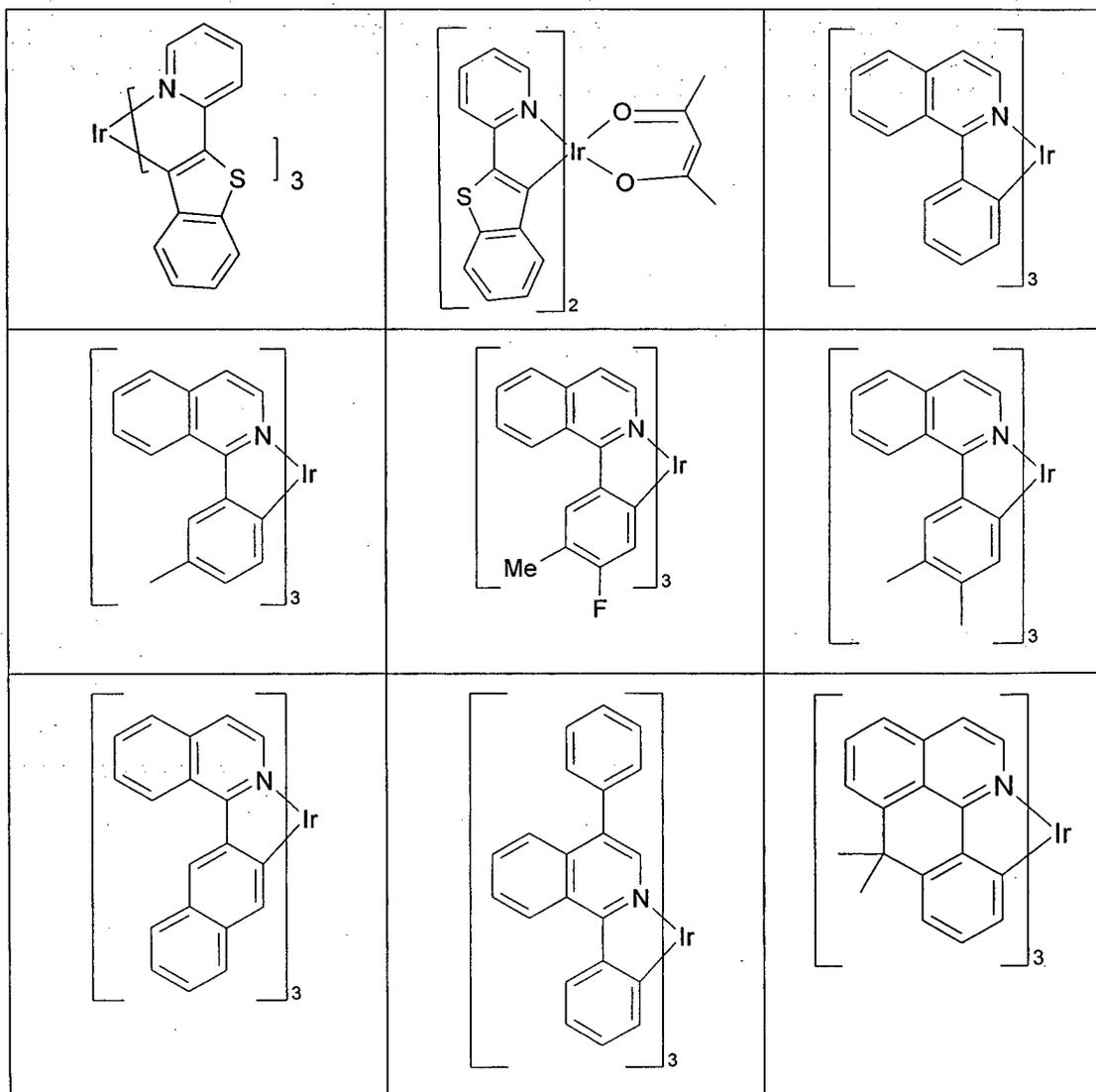
[0081] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. Formel (11a) bis (31e) als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) bzw. Formel (11a) bis (31e) eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 oder der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2008 033 943.1, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 10 2009 023 155.2 oder DE 10 2009 031 021.5, Azacar-

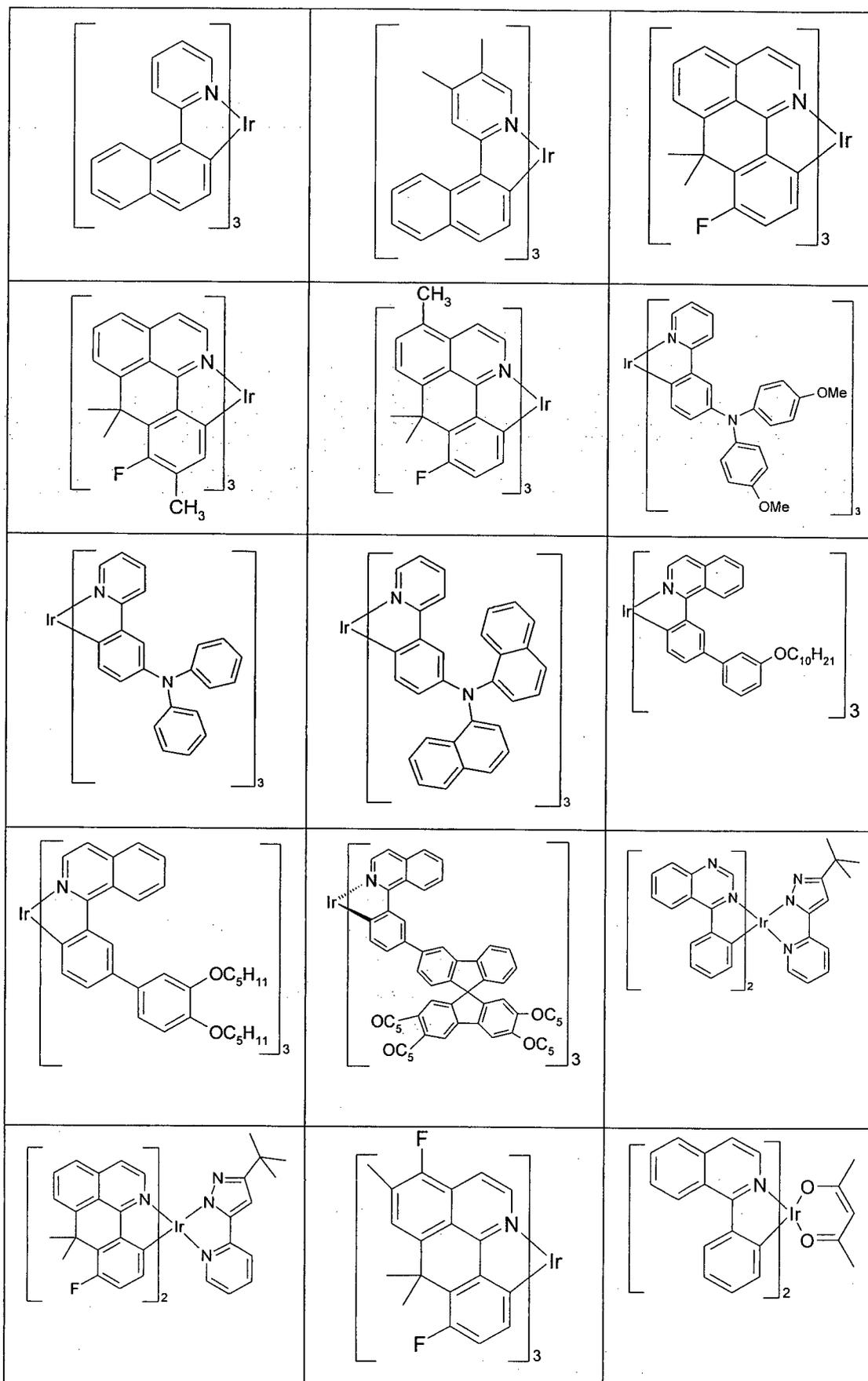
bazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2008 036 982.9, WO 07/063754 oder WO 08/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 09/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2008 056 688.8, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2009 022 858.6, oder überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779 oder der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2009 048 791.3. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein.

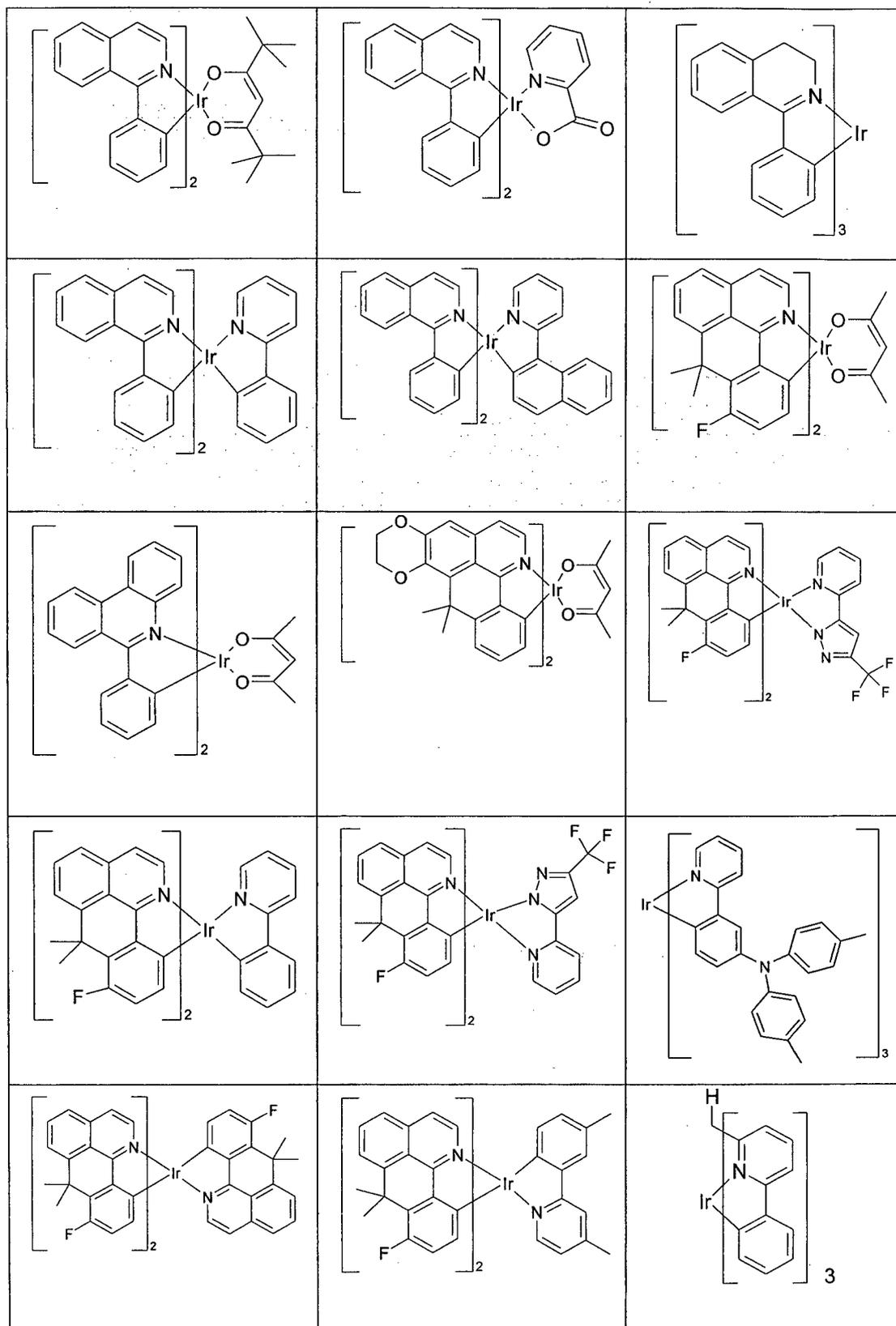
[0082] Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten, insbesondere ein Metall mit dieser Ordnungszahl. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzemitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten.

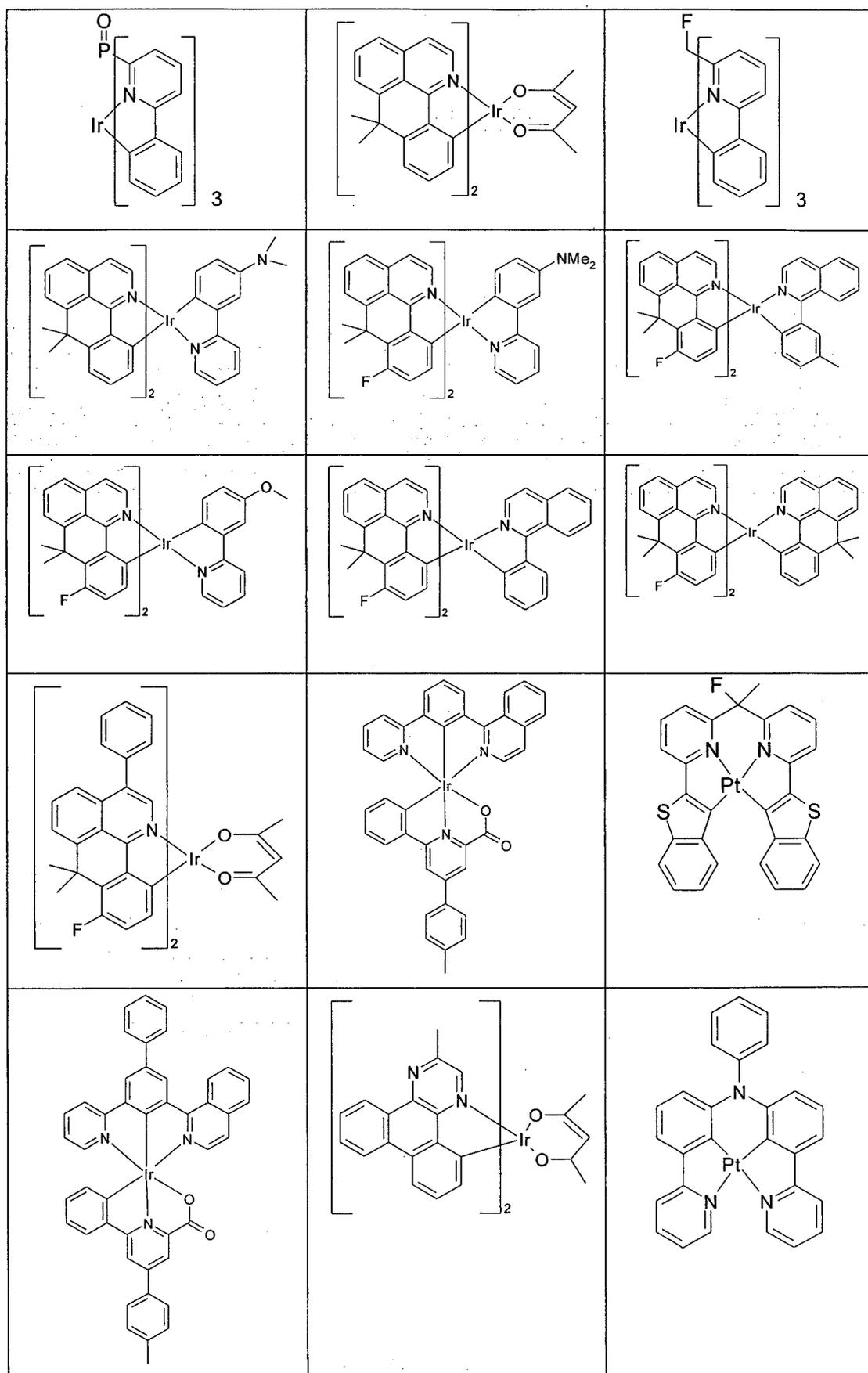
[0083] Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Weiterhin eignen sich die Komplexe gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 10 2008 027 005.9, DE 10 2008 036 247.6, DE 10 2008 048 336.2, DE 10 2008 057 050.8, DE 10 2008 057 051.6, DE 10 2009 007 038.9, DE 10 2009 011 223.5 und DE 10 2009 013 041.1. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

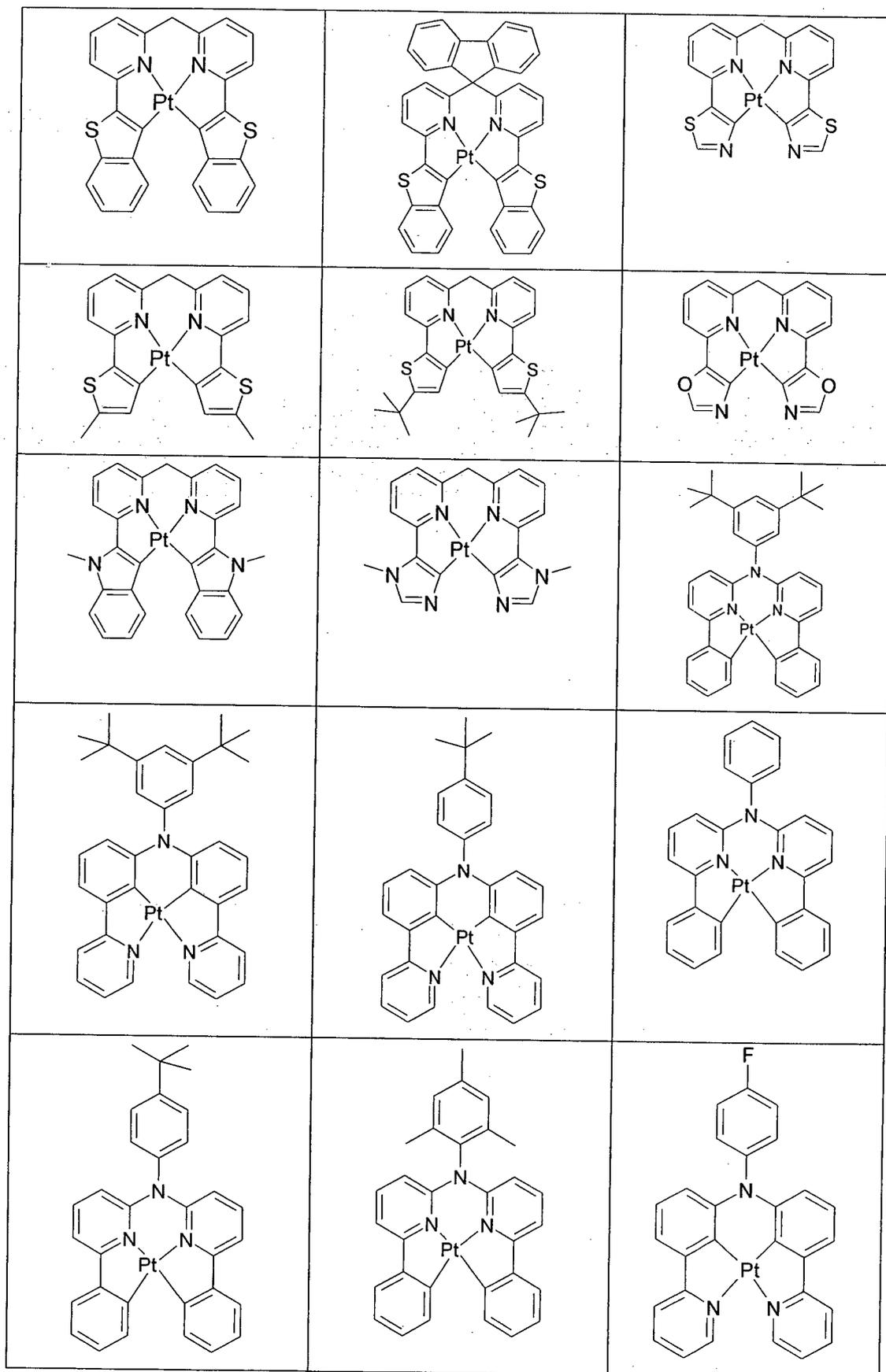
[0084] Beispiele für geeignete phosphoreszierende Verbindungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

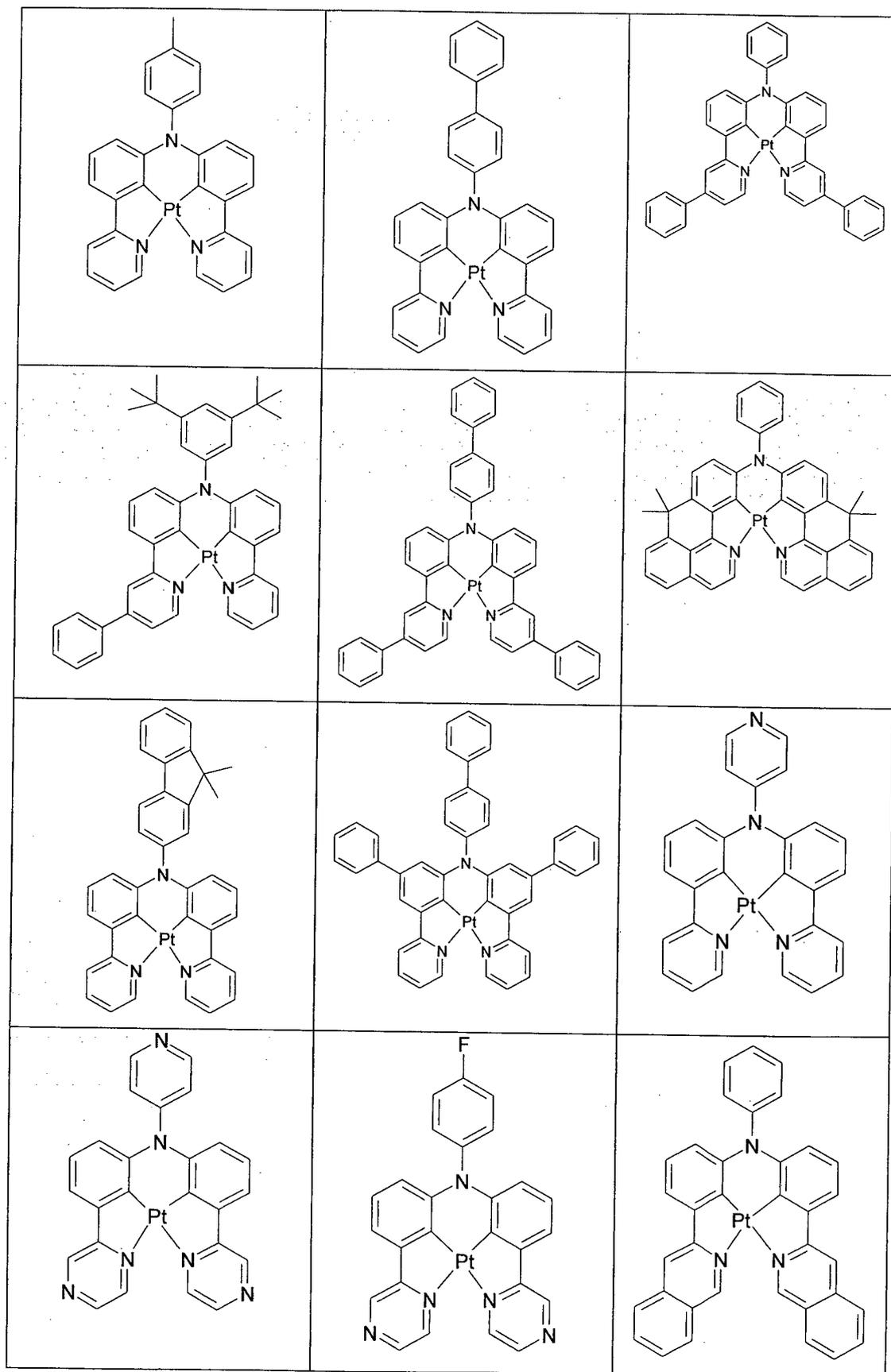


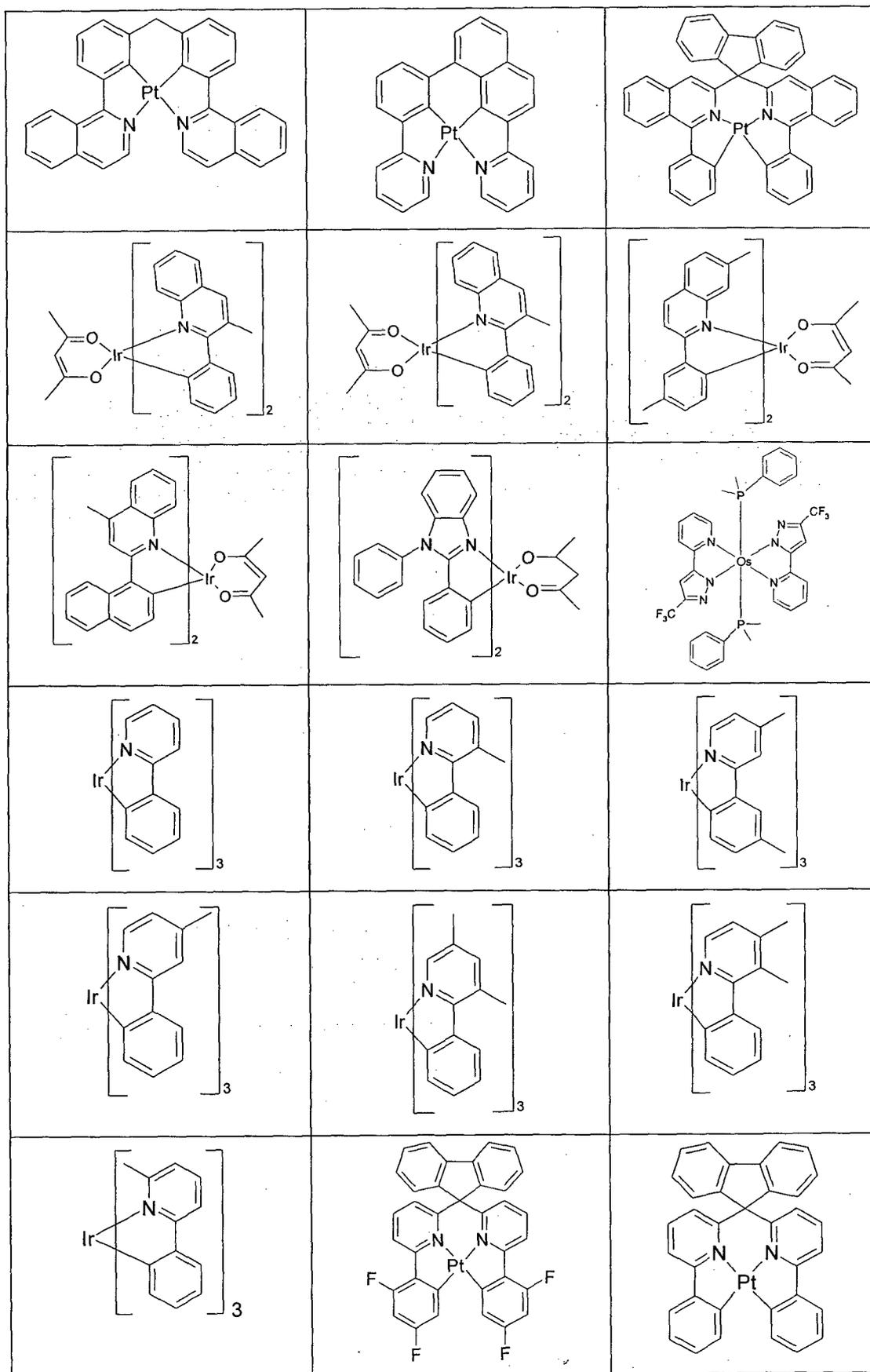


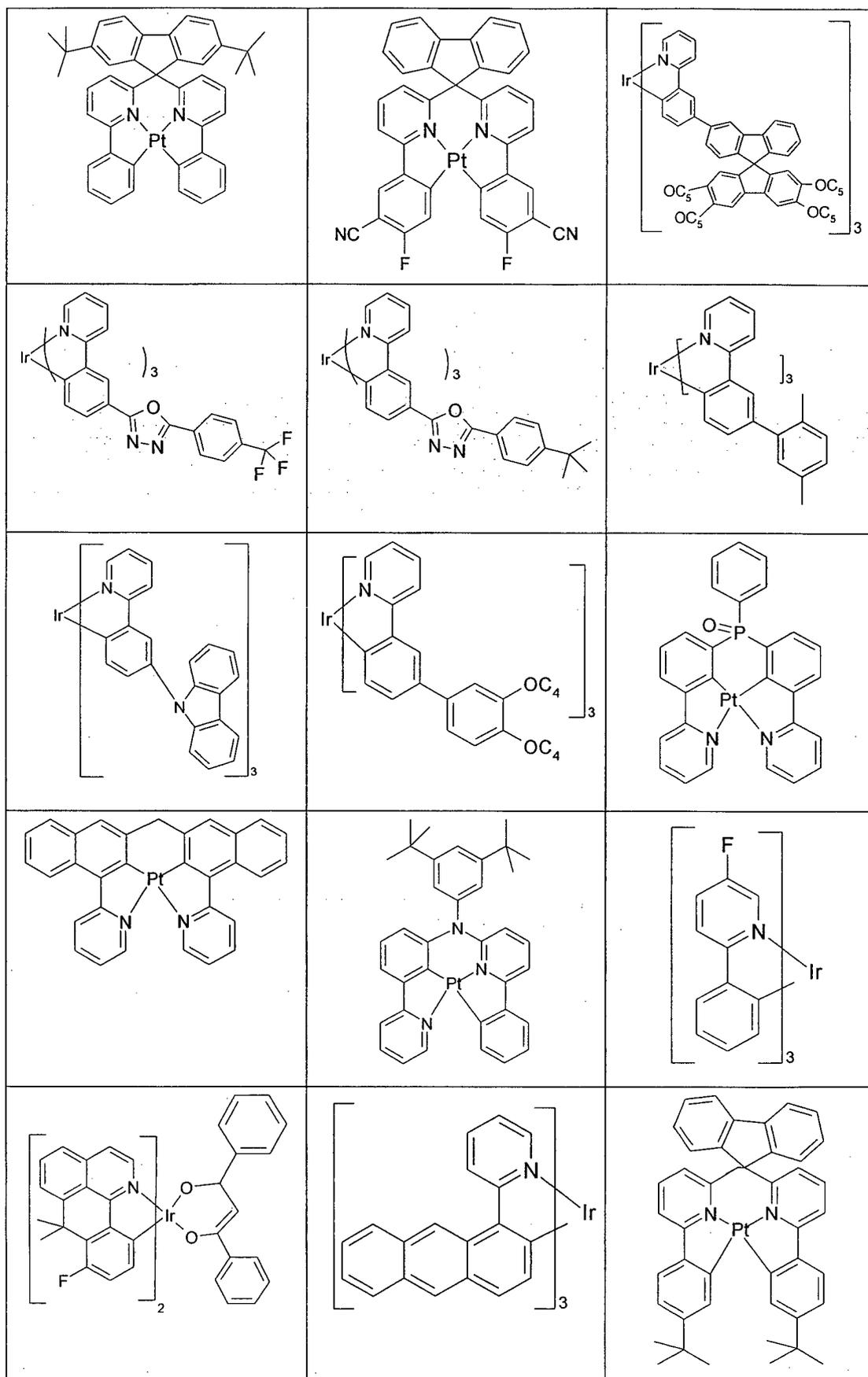


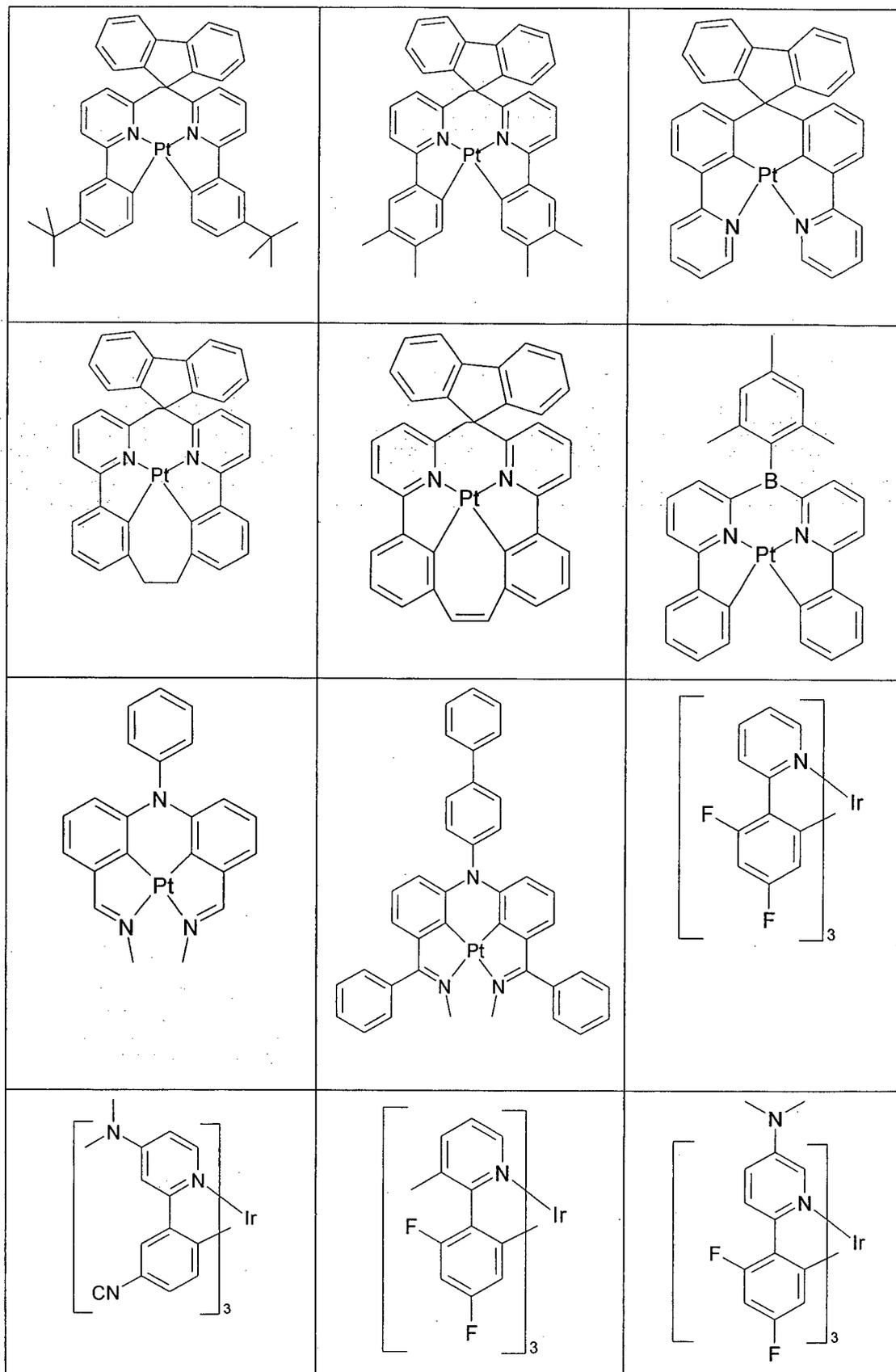


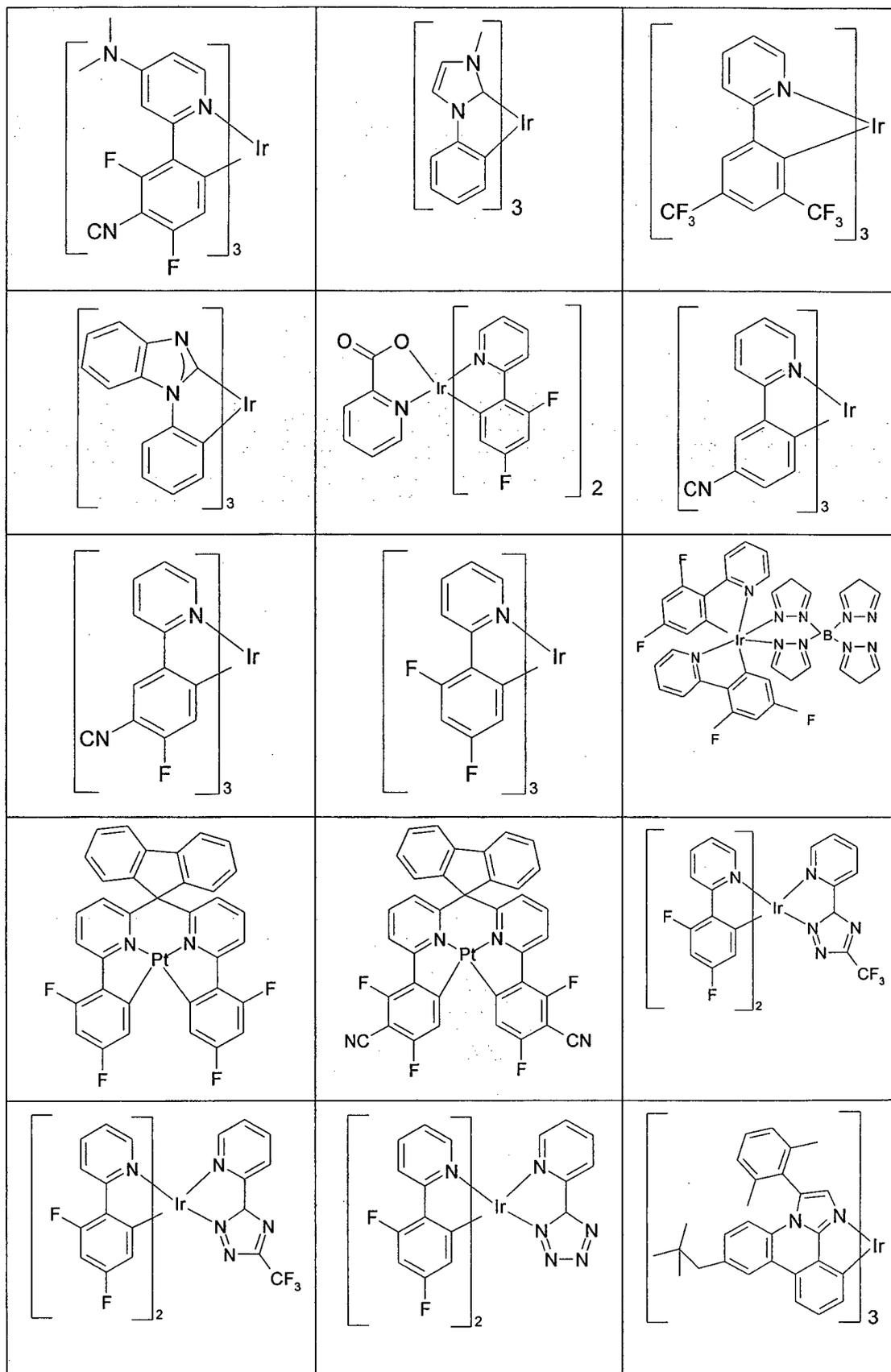


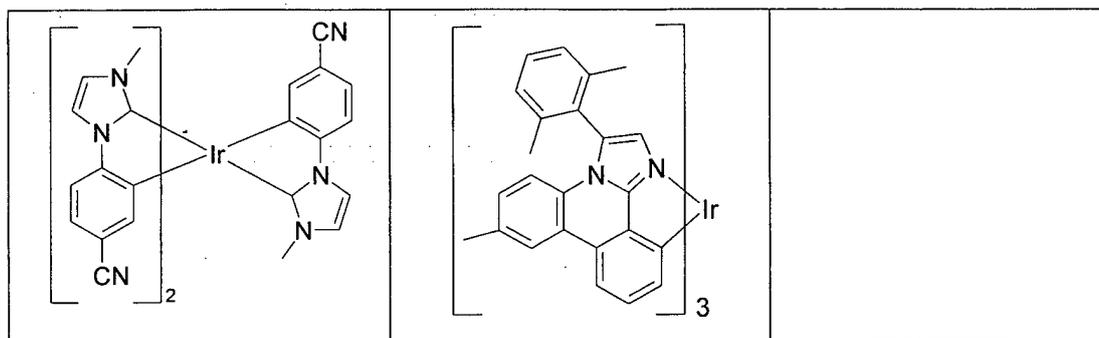












[0085] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochinjektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockierschicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht grenzt direkt an die Lochinjektionsschicht oder die Anode an, und/oder die emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder die Elektroneninjektionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 05/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metallkomplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 09/030981 beschrieben.

[0086] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransport- oder Elektroneninjektionsschicht eingesetzt. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R¹, insbesondere R, ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (32) bis (53). Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein. Wenn die Verbindung als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, kann es bevorzugt sein, wenn sie dotiert ist, beispielsweise mit Alkalimetallkomplexen, wie z. B. Liq (Lithiumhydroxychinolinat).

[0087] In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) in einer Lochblockierschicht eingesetzt. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R¹, insbesondere R, ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (32) bis (53). Unter einer Lochblockierschicht wird eine Schicht verstanden, die auf Kathodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt.

[0088] Es ist weiterhin möglich, die Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) sowohl in einer Lochblockierschicht bzw. Elektronentransportschicht als auch als Matrix in einer emittierenden Schicht zu verwenden. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R¹, insbesondere R, ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (32) bis (53).

[0089] In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (11a) bis (31e) in einer Lochtransportschicht bzw. in einer Elektronenblockierschicht bzw. Exzitationenblockierschicht eingesetzt. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R¹, insbesondere R, ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (54) bis (67).

[0090] In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) bzw. Formel (11a) bis (31e) einsetzen.

[0091] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10⁻⁵ mbar, bevorzugt kleiner 10⁻⁶ mbar aufgedampft. Es ist aber auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer oder höher ist, beispielsweise kleiner 10⁻⁷ mbar.

[0092] 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 Trägerrassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10⁻⁵ mbar

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

[0093] 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. Diese Verfahren eignen sich insbesondere auch für Oligomere, Dendrimere und Polymere.

[0094] 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.

[0095] Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt werden.

[0096] Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) bzw. Formel (8a) bis (31e), eingesetzt als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter führen zu sehr hohen Effizienzen sowie zu langen Lebensdauern. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Verbindungen gemäß Formel (1) bis (31) bzw. (8a) bis (31e) eignen sich nicht nur als Matrix für rot und grün phosphoreszierende Verbindungen, sondern insbesondere auch für blau phosphoreszierende Verbindungen.
3. Im Gegensatz zu vielen Verbindungen gemäß dem Stand der Technik, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung bei Sublimation unterliegen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe thermische Stabilität auf.
4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatzspannungen.
5. Auch bei Verwendung als Elektronentransportmaterial bzw. als Lochtransportmaterial führen die erfindungsgemäßen Verbindungen zu sehr guten Eigenschaften in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die Betriebsspannung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

[0097] Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

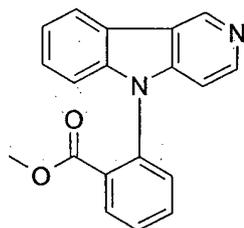
[0098] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen die Erfindung im gesamten offenbarten Bereich ausführen und ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen und diese in elektronischen Vorrichtungen verwenden bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

Beispiele:

[0099] Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR bezogen bzw. nach Literaturvorschriften erhalten werden.

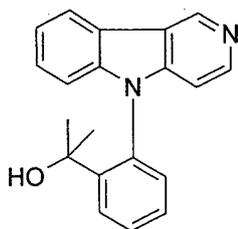
Beispiel 1: 8,8-Dimethyl-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen

A) 2-Pyrido[4,3-b]indol-5-yl-benzoessäuremethylester



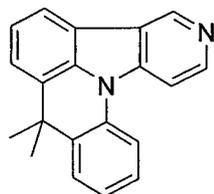
[0100] Ein Gemisch aus 16.8 g (100 mmol) 5H-Pyrido[4,3-b]indol [244-69-9], 28.8 g (110 mmol) 2-Iodbenzoessäuremethylester [610-97-9], 34.6 g (250 mmol) Kaliumcarbonat, 6.4 g (100 mmol) Kupfer-Pulver und 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 300 ml DMF wird 24 h bei 130°C gerührt. Nach Erkalten filtriert man über ein kurzes Celite-Bett ab, wäscht mit DMF nach und entfernt dieses im Vakuum. Der Rückstand wird in 500 ml Dichlormethan gelöst, die Lösung wird dreimal mit je 200 ml 0.5 N Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum wird der Rückstand einmal aus Essigsäureethylester umkristallisiert und im Vakuum ($p = 0.1$ mbar, $T = 60^\circ\text{C}$) getrocknet. Ausbeute: 19.3 g (64 mmol), 64%; Reinheit: 97%ig ($^1\text{H-NMR}$).

B) 2-(2-Pyrido[4,3-b]indol-5-yl-phenyl)-propan-2-ol



[0101] 14.8 g (60 mmol) wasserfreies Cer(III)chlorid werden unter Eiskühlung mit 500 ml THF versetzt. Diese Mischung wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 15.1 g (50 mmol) 2-Pyrido[4,3-b]indol-5-yl-benzoessäuremethylester in 100 ml THF versetzt. Man kühlt die Reaktionsmischung auf -5°C und gibt tropfenweise 150 ml (150 mmol) Methylmagnesiumbromid, 1 N Lösung in THF, zu, rührt 30 min. nach und lässt dann unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend kühlt man die Reaktionsmischung erneut auf -5°C und quencht das überschüssige Grignard-Reagenz durch tropfenweise Zugabe von 100 ml Methanol. Man entfernt das THF-Methanol-Gemisch im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml Dichlormethan auf, gibt 200 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu, rührt 30 min. nach, trennt die organische Phase ab und wäscht einmal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung. Nach Entfernen des Dichlormethans wird der Rückstand im Vakuum ($p = 0.1$ mbar, $T = 30^\circ\text{C}$) getrocknet. Ausbeute: 10.9 g (36 mmol), 72%; Reinheit: 97%ig ($^1\text{H-NMR}$).

C) 8,8-Dimethyl-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen

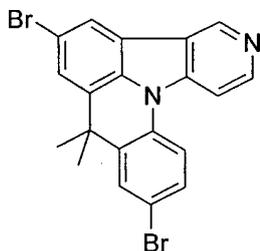


[0102] Ein Gemisch aus 15 ml Methansulfonsäure und 15 g Polyphosphorsäure wird durch Rühren (24 h bei Raumtemperatur) homogenisiert. Dieses Gemisch wird während 30 min. zu einer auf -20°C gekühlten, gut gerührten Lösung von 9.1 g (30 mmol) 2-(2-Pyrido[4,3-b]indol-5-yl-phenyl)-propan-2-ol in 300 ml Dichlormethan getropft. Anschließend rührt man 1 h bei -20°C nach, entfernt das Kältebad, lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, rührt 1 h bei Raumtemperatur nach und gießt die Reaktionsmischung dann auf 500 g Eis. Man stellt durch Zugabe von 2 N Natronlauge auf $\text{pH} = 9$ ein, trennt die organische Phase ab und trocknet

diese über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus Toluol: Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 6.8 g (24 mmol), 80%; Reinheit: 99%ig (¹H-NMR).

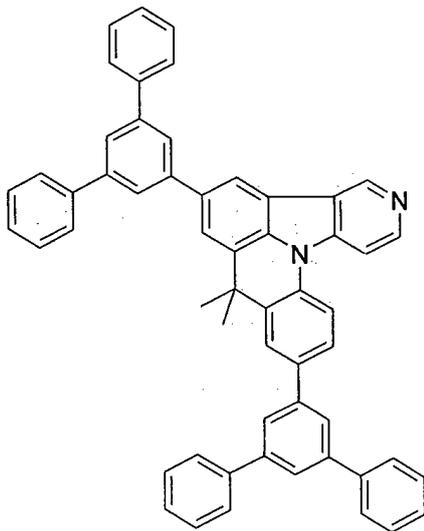
Beispiel 2: 8,8-Dimethyl-6,10-bis-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-8H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen

A) 6,10-Dibrom-8,8-dimethyl-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen



[0103] Ein Gemisch von 28.4 g (100 mmol) 8,8-Dimethyl-H-3,12b-diaza-benzo[a] aceanthrylen und 36.5 g (205 mmol) N-Brom-succinimid in 200 ml DMF wird 16 h bei 80°C gerührt. Nach Erkalten gibt man 100 ml Ethanol zu, saugt den ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit 50 ml Ethanol und trocknet im Vakuum ($p = 0.1$ mbar, $T = 60^\circ\text{C}$). Ausbeute: 16.3 g (77 mmol), 77%; Reinheit: 98%ig (¹H-NMR).

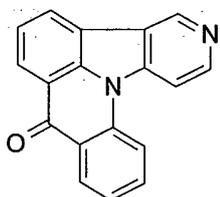
B) 8,8-Dimethyl-6,10-bis-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-8H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen



[0104] Ein Gemisch von 13.3 g (30 mmol) 6,10-Dibrom-8,8-dimethyl-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen, 24.7 g (90 mmol) B-[1,1':3',1'']-terphenyl]-5'-yl-boronsäure [128388-54-5], 34.8 g (180 mmol) Trikaliumphosphat, 67 mg (0.3 mmol) Palladium(II)acetat, 548 mg (1.8 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin, 100 ml Toluol, 30 ml Dioxan und 50 ml Wasser wird unter gutem Rühren 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 400 ml Toluol verdünnt, die wässrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase wird einmal mit 300 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand fünfmal aus DMF umkristallisiert und anschließend im Vakuum sublimiert ($p = 10^{-5}$ mbar, $T = 365^\circ\text{C}$). Ausbeute: 12.8 g (17 mmol), 57%; Reinheit: 99.9%ig (HPLC).

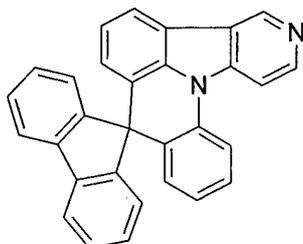
Beispiel 3: Spiro-[fluoren-9,8'-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen]

A) 3,12b-Diaza-benzo[a]aceanthrylen-8-on



[0105] 15.1 g (50 mmol) 2-Pyrido[4,3-b]indol-5-yl-benzoesäuremethylester werden in einem Gemisch aus 200 ml Eisessig und 5 ml konzentrierter Schwefelsäure suspendiert. Die Suspension wird 5 h unter Rückfluss erhitzt, dann wird die Essigsäure im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in 500 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 1 N Natronlauge neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in 30 ml Essigsäureethylester aufgenommen und in der Wärme langsam mit 100 ml Ethanol versetzt. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit 50 ml Ethanol und trocknet im Vakuum ($p = 0.1$ mbar, $T = 60^\circ\text{C}$). Ausbeute: 10.5 g (39 mmol), 78%; Reinheit: 97%ig ($^1\text{H-NMR}$).

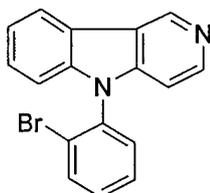
B) Spiro-[fluoren-9,8'-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen]



[0106] Aus 9.3 g (40 mmol) 2-Brombiphenyl in einem Gemisch aus 50 ml THF, 30 ml Toluol und 1 ml 1,2-Dichlorethan wird durch Umsetzung mit 1.3 g (57 mmol) Magnesium das entsprechende Grignard-Reagenz dargestellt. Zu dieser Grignard-Lösung tropft man bei ca. 30°C eine Lösung von 9.5 g (30 mmol) 3,12b-Diaza-benzo[a]aceanthrylen-8-on in 100 ml THF zu und rührt dann 5 h unter Rückfluss nach. Nach Erkalten entfernt man das THF im Vakuum, nimmt den Rückstand in 200 ml Eisessig auf, gibt 5 ml konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt 3 h unter Rückfluss. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, suspendiert diesen in 300 ml Dichlormethan, gibt 100 ml 1 N Natronlauge zu, rührt, bis sich der Feststoff gelöst hat, trennt dann die organische Phase ab, wäscht diese mit 100 ml 1 N Natronlauge und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand fünfmal aus DMF umkristallisiert und anschließend sublimiert ($p = 10^{-5}$ mbar, $T = 300^\circ\text{C}$). Ausbeute: 5.3 g (13 mmol), 43%; Reinheit: 99.9%ig (HPLC).

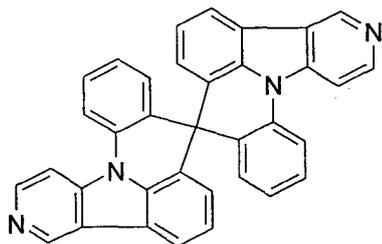
Beispiel 4: 8,8'-[Spiro-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen]

A) 5-(2-Bromphenyl)-5H-pyrido[4,3-b]indol



[0107] Ein Gemisch aus 84.1 g (500 mmol) 5H-Pyrido[4,3-b]indol [244-69-9], 147.1 g (520 mmol) 2-Bromiodbenzol [583-55-1], 103.7 g (750 mmol) Kaliumcarbonat, 31.8 g (500 mmol) Kupfer-Pulver und 300 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 800 ml DMF wird 24 h bei 130°C gerührt. Nach Erkalten filtriert man über ein kurzes Celite-Bett ab, wäscht mit DMF nach und entfernt dieses im Vakuum. Der Rückstand wird in 1500 ml Dichlormethan gelöst, die Lösung wird dreimal mit je 500 ml konzentrierter Ammoniaklösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum wird der ölige Rückstand am Kurzwegverdampfer destilliert ($p = 5 \times 10^{-3}$ mbar, $T = 120^\circ\text{C}$). Ausbeute: 56.1 g (173 mmol), 35%; Reinheit: 98%ig ($^1\text{H-NMR}$).

B) 8,8'-[Spiro-H-3,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen]



[0108] Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 32.3 g (100 mmol) 5-(2-Bromphenyl)-5H-pyrido[4,3-b]indol in 500 ml THF wird tropfenweise mit 62.5 ml (100 mmol) n-Butyllithium, 1.6 M in Hexan, versetzt, 30 min. bei -78°C nachgerührt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 27.0 g (100 mmol) 3,12b-Diaza-benzo[a]aceanthrylen-8-on in 300 ml THF versetzt. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird diese durch Zugabe von 20 ml Methanol gequench und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man nimmt den Rückstand in 500 ml Eisessig auf, gibt 14 ml konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt 3 h unter Rückfluss. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, suspendiert diesen in 1000 ml Dichlormethan, gibt 500 ml 1 N Natronlauge zu, rührt, bis sich der Feststoff gelöst hat, trennt dann die organische Phase ab, wäscht diese mit 100 ml 1 N Natronlauge und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand fünfmal aus DMF umkristallisiert und anschließend im sublimiert ($p = 10^{-5}$ mbar, $T = 340^{\circ}\text{C}$). Ausbeute: 22.8 g (46 mmol), 46%; Reinheit: 99.9%ig (HPLC).

Beispiel 5: Herstellung der OLEDs

[0109] Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, verwendete Materialien) angepasst wird.

[0110] In den folgenden Beispielen 6 bis 17 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 150 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet (Poly(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat/Lochinjektionsschicht (HIL1, mit HIL1, 20 nm)/Lochtransportschicht (HTL, mit HTM1, 20 nm)/Elektronenblockierschicht (EBL, 20 nm)/Emissionsschicht (EML, 40 nm)/Elektronentransportschicht (ETL, mit ETL1, 20 nm)/Elektroneninjektionsschicht (EIL, mit LiF, 1 nm) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs, insbesondere der Aufbau der EML, sowie die mit diesen OLEDs erhaltenen Ergebnisse ist Tabelle 1 für grün emittierende OLEDs und Tabelle 2 für blau emittierende OLEDs zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

[0111] Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird.

[0112] Die noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A) und die Spannung bestimmt. Die in den Tabellen angegebenen Effizienzen und Spannungen beziehen sich auf die entsprechenden Werte bei einer Betriebshelligkeit von 1000 cd/m^2 .

Tabelle 1

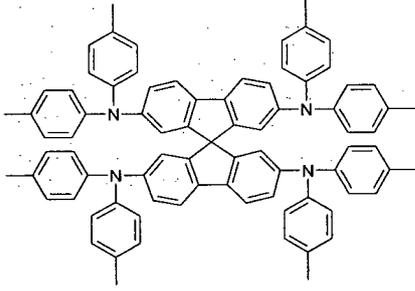
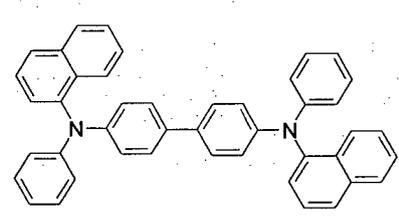
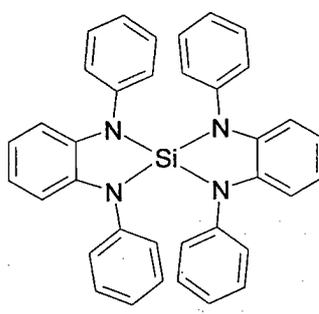
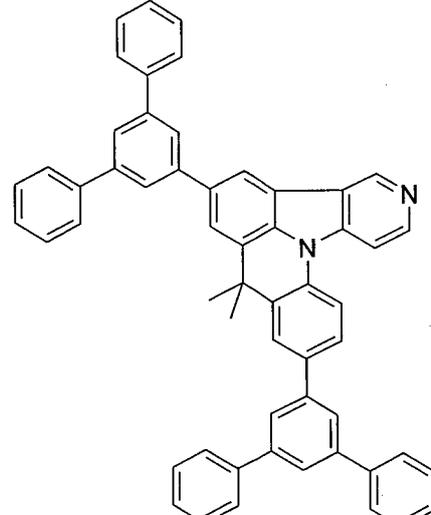
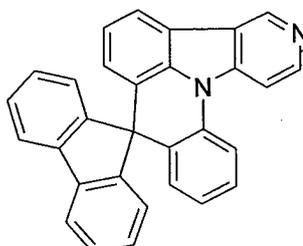
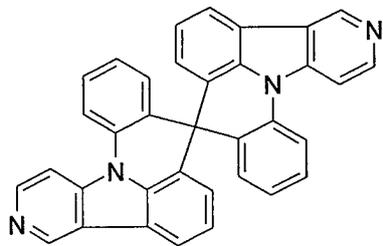
Bsp.	EML	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	CIE, x/y
6	M1:TEG1 (15%)	46.0	4.5	0.33/0.62
7	M2:TEG1 (15%)	39.8	4.5	0.33/0.62
8	M3:TEG1 (15%)	49.0	4.3	0.33/0.61

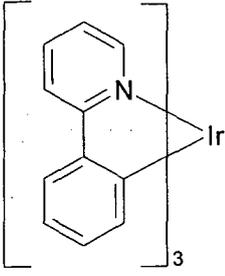
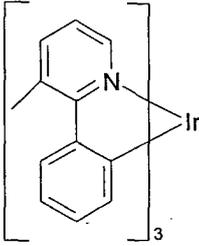
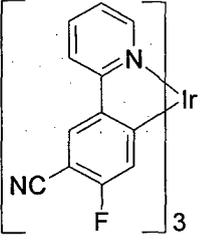
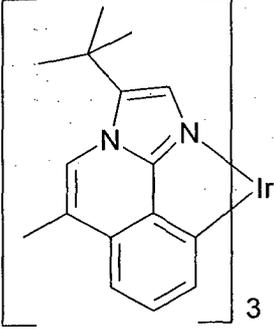
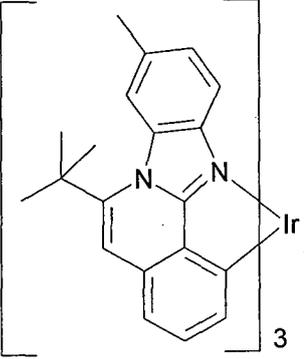
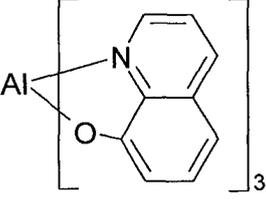
9	M1:TEG2 (15%)	53.9	4.4	0.32/0.61
10	M3:TEG2 (15%)	46.3	4.3	0.32/0.61
11	M3:TEG2 (15%)	51.2	4.3	0.32/0.61

Tabelle 2

Bsp.	EML	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	CIE, x/y
12	M2:TEB1 (15%)	21.3	7.2	0.16/0.26
13	M3:TEB1 (15%)	22.1	6.9	0.16/0.27
14	M2:TEB2 (15%)	24.3	4.7	0.16/0.24
15	M3:TEB2 (15%)	26.1	4.7	0.15/0.25
16	M2:TEB3 (10%)	23.3	4.5	0.16/0.41
17	M3:TEB3 (10%)	28.5	4.7	0.16/0.41

Tabelle 3: Strukturformeln der verwendeten Materialien

 <p>[515834-67-0]</p>	 <p>[123847-85-8]</p>
<p>HIL1</p>	<p>HTM1 (NPB)</p>
 <p>DE 102008056688.8</p>	
<p>EBL</p>	<p>M1</p>
	
<p>M2</p>	<p>M3</p>

 <p>[94928-86-6]</p>	 <p>[359014-71-4]</p>
TEG1	TEG2
 <p>[613682-85-2]</p>	 <p>DE 102009007038.9</p>
TEB1	TEB2
 <p>DE 102009007038.9</p>	 <p>[2085-33-8]</p>
TEB3	ETM1 (Alq)

[0113] Wie aus den oben aufgeführten Beispielen deutlich zu erkennen ist, eignen sich die erfindungsgemäßen Materialien besonders gut für die Verwendung als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter und führen dort zu hohen Effizienzen und niedrigen Betriebsspannungen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

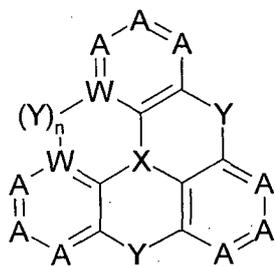
- US 4539507 [0002]
- US 5151629 [0002]
- EP 0676461 [0002]
- WO 98/27136 [0002]
- WO 04/093207 [0004, 0081]
- DE 102008033943 [0004, 0081]
- WO 05/003253 [0004]
- WO 07/031165 [0007]
- US 2009/0136779 [0008, 0081]
- EP 842208 [0067]
- WO 00/22026 [0067]
- EP 707020 [0067]
- EP 894107 [0067]
- WO 06/061181 [0067]
- WO 92/18552 [0067]
- WO 04/070772 [0067]
- WO 04/113468 [0067]
- EP 1028136 [0067]
- WO 05/014689 [0067]
- WO 04/041901 [0067]
- WO 04/113412 [0067]
- WO 05/040302 [0067]
- WO 05/104264 [0067]
- WO 07/017066 [0067]
- WO 02/072714 [0071]
- WO 03/019694 [0071]
- WO 05/011013 [0076]
- WO 04/013080 [0081]
- WO 06/005627 [0081]
- WO 05/039246 [0081]
- US 2005/0069729 [0081]
- JP 2004/288381 [0081]
- EP 1205527 [0081]
- WO 08/086851 [0081]
- WO 07/063754 [0081, 0081]
- WO 08/056746 [0081, 0081]
- DE 102009023155 [0081]
- DE 102009031021 [0081]
- EP 1617710 [0081]
- EP 1617711 [0081]
- EP 1731584 [0081]
- JP 2005/347160 [0081]
- WO 07/137725 [0081]
- WO 05/111172 [0081]
- WO 06/117052 [0081]
- DE 102008036982 [0081]
- EP 652273 [0081]
- WO 09/062578 [0081]
- DE 102008056688 [0081]
- DE 102009022858 [0081]
- DE 102009048791 [0081]
- WO 00/70655 [0083]
- WO 01/41512 [0083]
- WO 02/02714 [0083]
- WO 02/15645 [0083]
- EP 1191613 [0083]
- EP 1191612 [0083]
- EP 1191614 [0083]
- WO 05/033244 [0083]
- WO 05/019373 [0083]
- US 2005/0258742 [0083]
- DE 102008027005 [0083]
- DE 102008036247 [0083]
- DE 102008048336 [0083]
- DE 102008057050 [0083]
- DE 102008057051 [0083]
- DE 102009007038 [0083]
- DE 102009011223 [0083]
- DE 102009013041 [0083]
- WO 05/053051 [0085]
- WO 09/030981 [0085]
- WO 04/058911 [0109]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

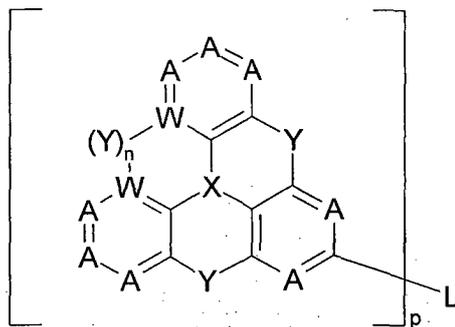
- M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6 [0002]
- D. M. Koller et al., Nature Photonics 2008, 1-4 [0075]
- M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301 [0092]

Patentansprüche

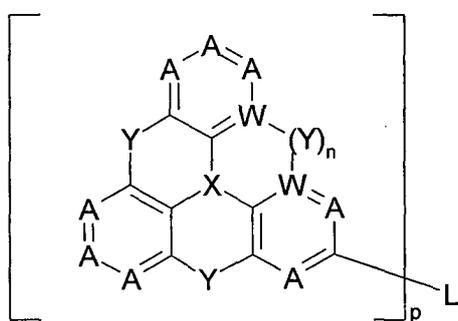
1. Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3) oder Formel (4),



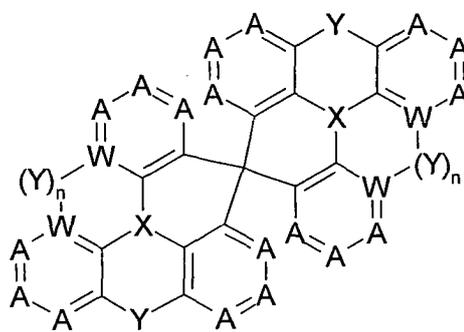
Formel (1)



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

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

W ist C, wenn an dieser Gruppe W eine Gruppe Y gebunden ist, und ist CR oder N, wenn an dieser Gruppe W keine Gruppe Y gebunden ist;

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Symbol A und/oder mindestens ein Symbol W für N steht;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, P oder P=O;

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $C(R^1)_2$, NR^1 , O, S, C=O, C=S, C=NR¹, C=C(R¹)₂, Si(R¹)₂, BR¹, PR¹, AsR¹, SbR¹, BiR¹, P(=O)R¹, As(=O)R¹, Bi(=O)R¹, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂, TeO₂ oder eine Kombination aus zwei dieser Gruppen, die gleich oder verschieden sein können, oder eine chemische Bindung mit der Maßgabe, dass nicht alle drei Gruppen Y in einer Einheit gleichzeitig für eine Einfachbindung stehen;

R, R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R²)₂, C(=O)Ar, C(=O)R¹, P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² 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 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R oder zwei Substituenten R¹, die in derselben Gruppe Y gebunden sind, miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann;

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R³)₂, C(=O)Ar, C(=O)R³, P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkyl-

gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO , SO_2 , NR^3 , O , S oder $CONR^3$ 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 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann; R^3 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H , D , F , CN , einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem 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, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

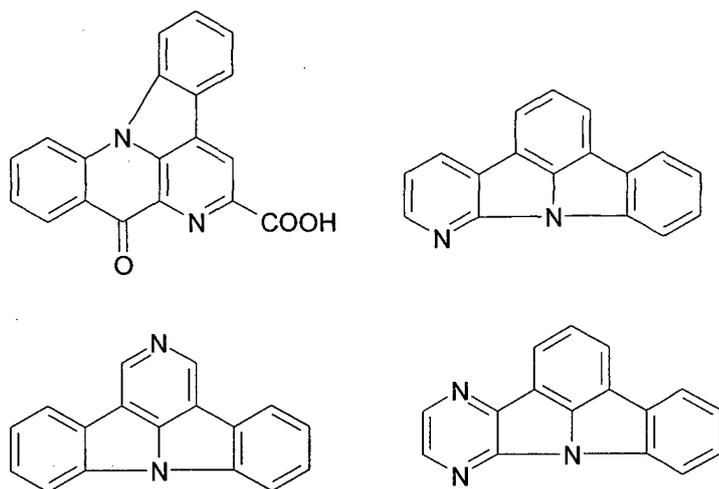
Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5–30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^3 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar , welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^3)$, $C(R^3)_2$, O oder S , miteinander verbrückt sein;

L ist eine bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexavalente geradkettige Alkyl-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylengruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)R^2$, $S=O$, SO_2 , $-O-$, $-S-$ oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D , F , Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexavalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 40, aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder $P(R^2)_{3-p}$, $P(=O)(R^2)_{3-p}$, $C(R^2)_{4-p}$, $Si(R^2)_{4-p}$, $N(Ar)_{3-p}$ oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; oder L ist eine chemische Bindung;

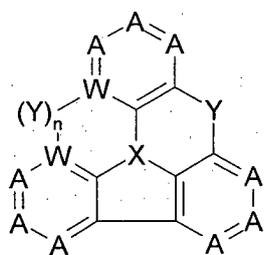
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

p ist 2, 3, 4, 5 oder 6, mit der Maßgabe, dass p nicht größer ist als die maximale Valenz von L ;

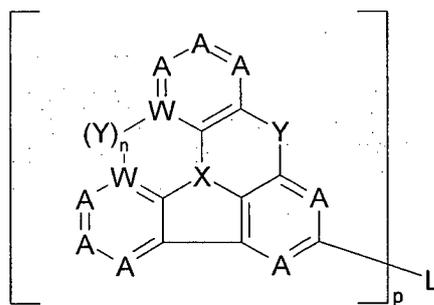
dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:



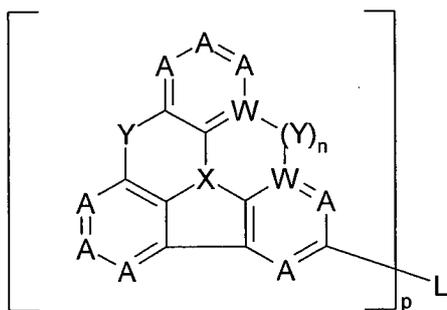
2. Verbindung nach Anspruch 1, ausgewählt aus den Verbindungen der Formel (5) bis (10),



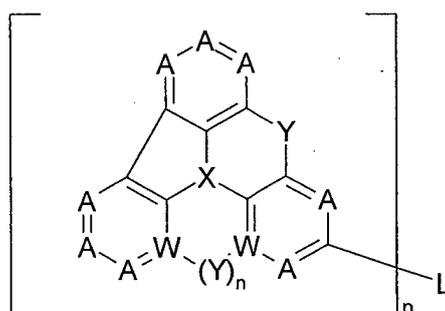
Formel (5)



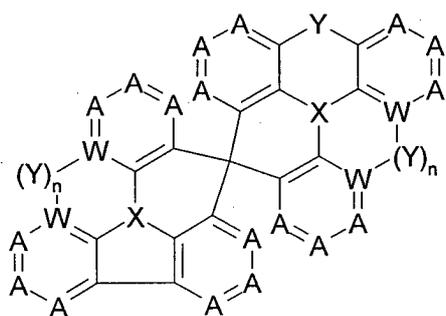
Formel (6)



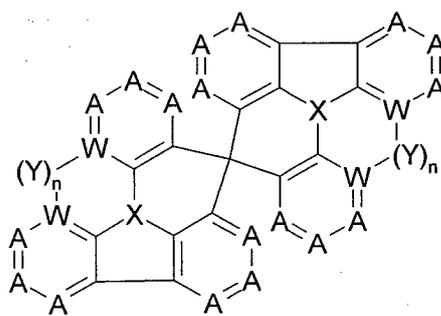
Formel (7)



Formel (8)



Formel (9)



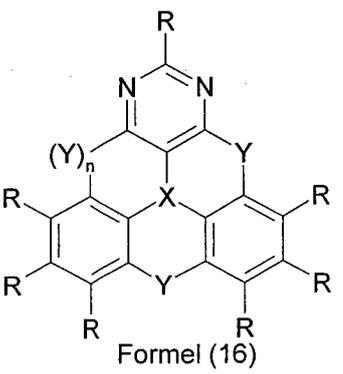
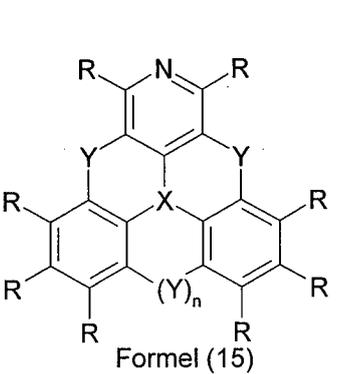
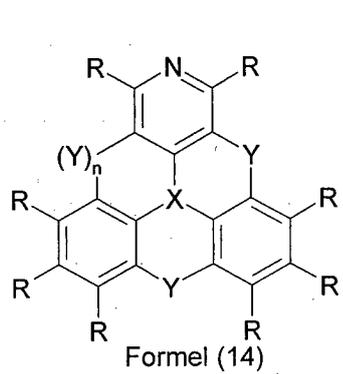
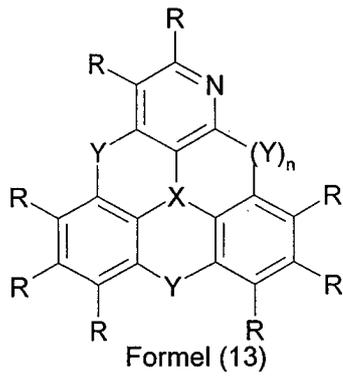
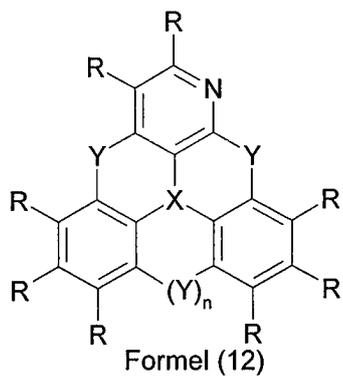
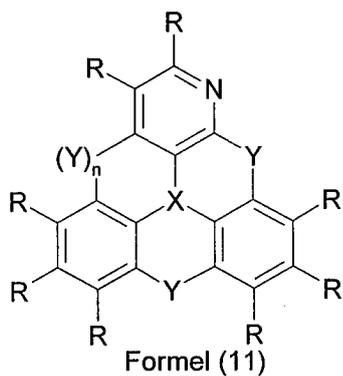
Formel (10)

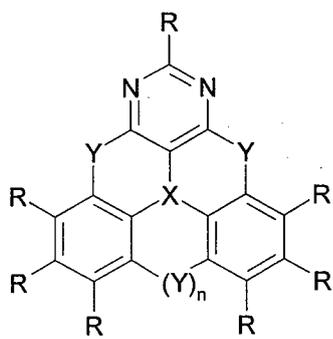
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass pro Einheit insgesamt ein, zwei oder drei Symbole A bzw. W für N und die anderen Symbole A und W für CR bzw. C stehen.

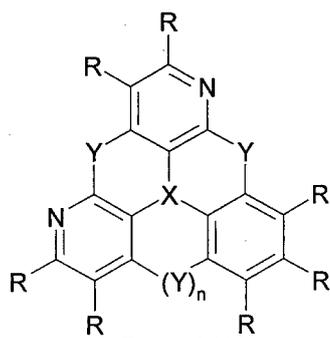
4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Symbol A für N steht und die Symbole W für CR bzw. C stehen.

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (11) bis (31),

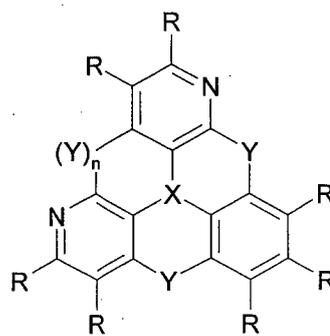




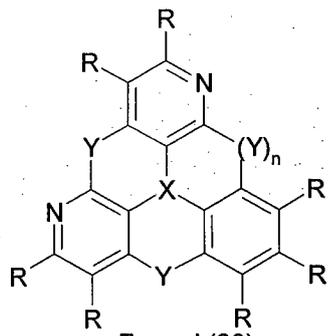
Formel (17)



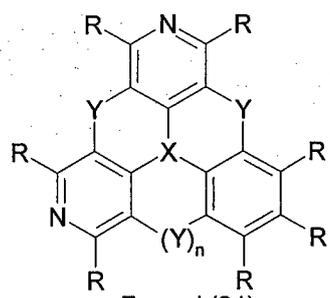
Formel (18)



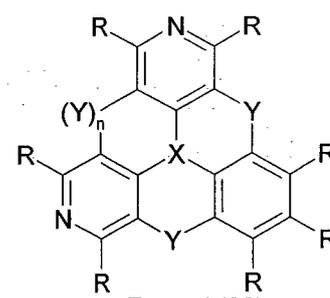
Formel (19)



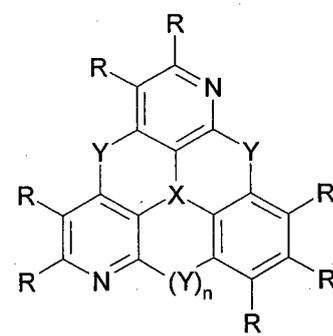
Formel (20)



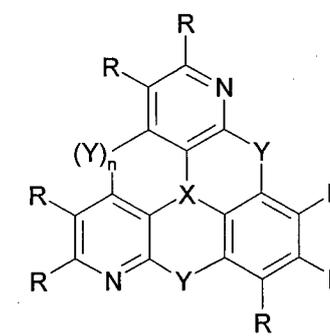
Formel (21)



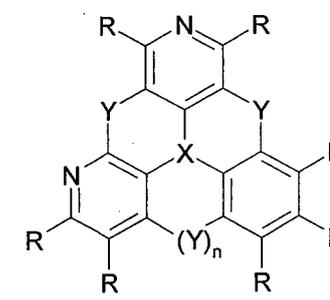
Formel (22)



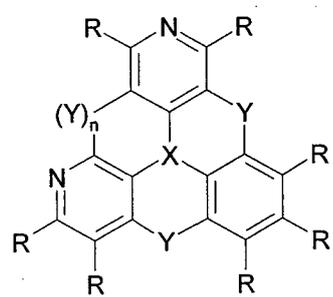
Formel (23)



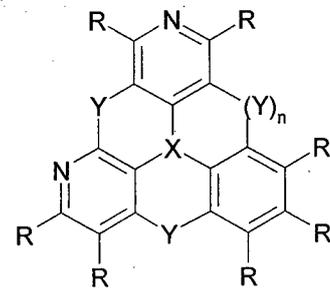
Formel (24)



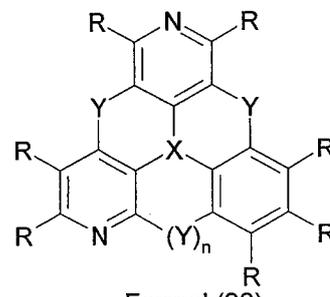
Formel (25)



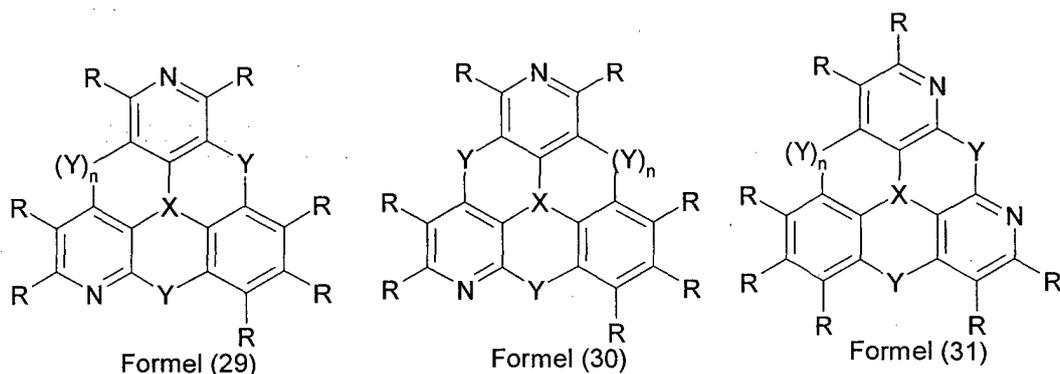
Formel (26)



Formel (27)

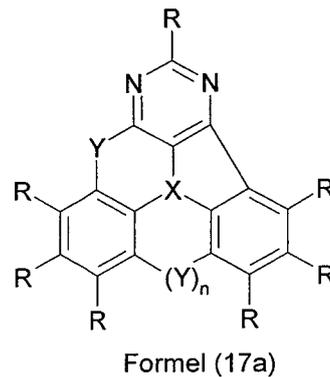
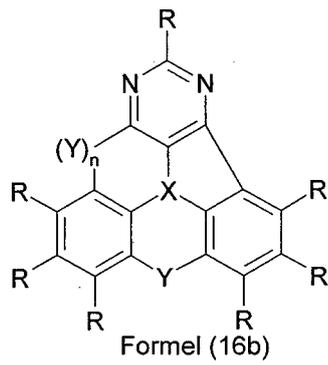
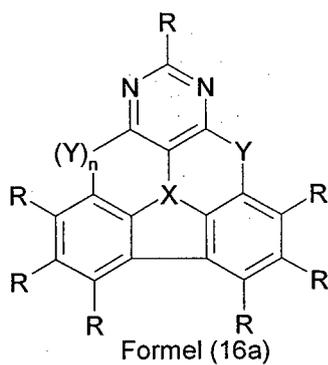
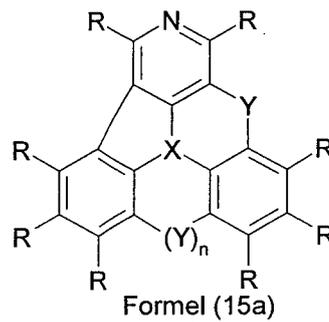
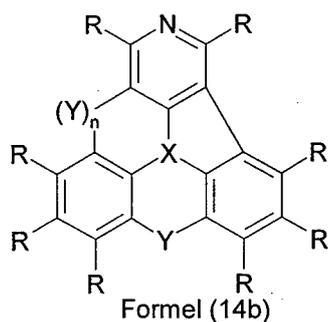
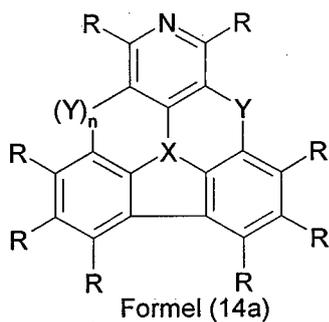
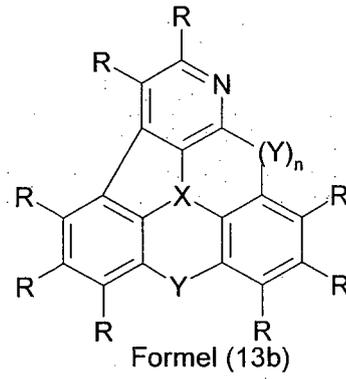
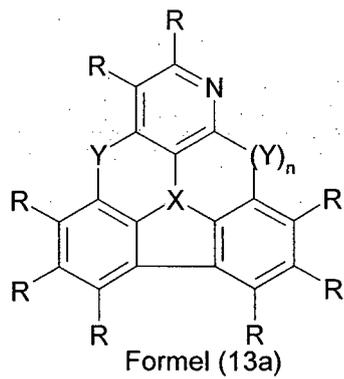
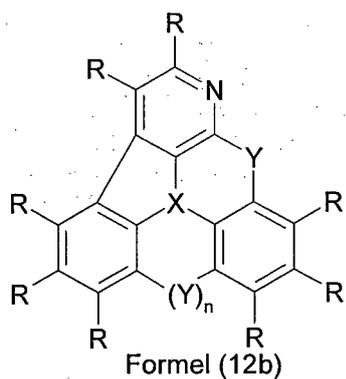
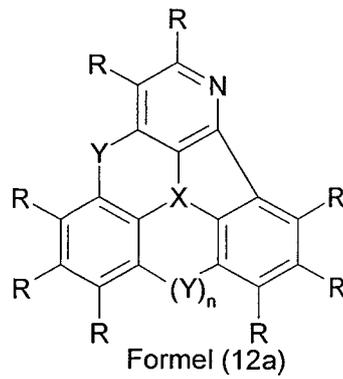
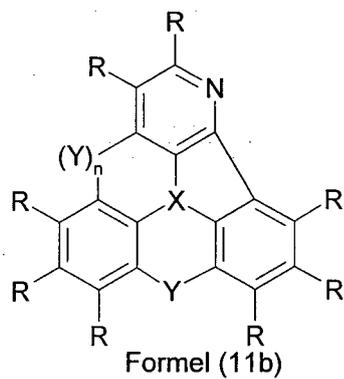
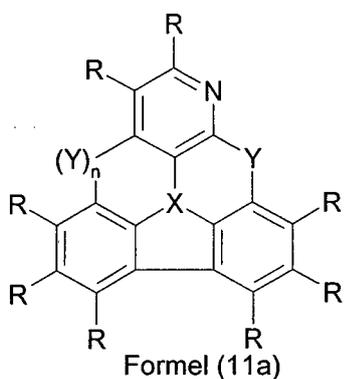


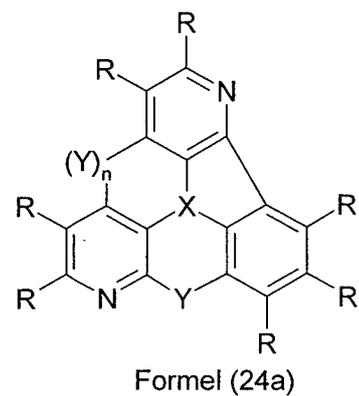
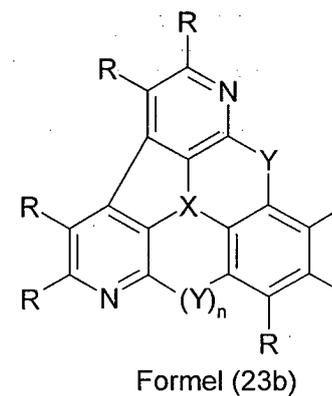
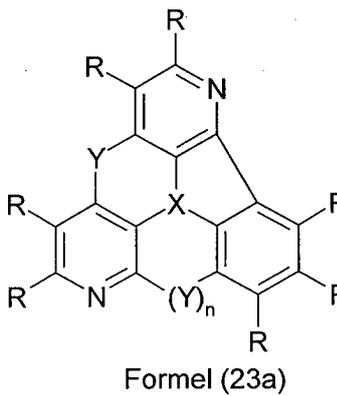
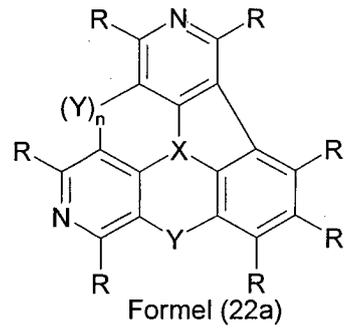
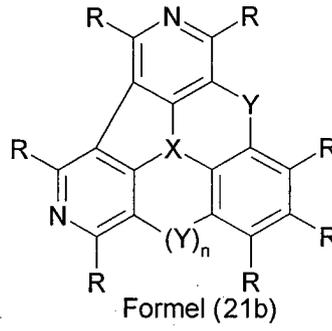
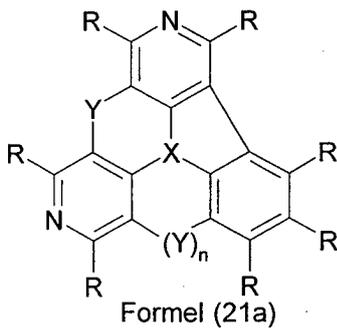
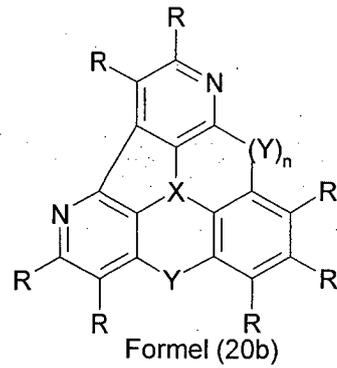
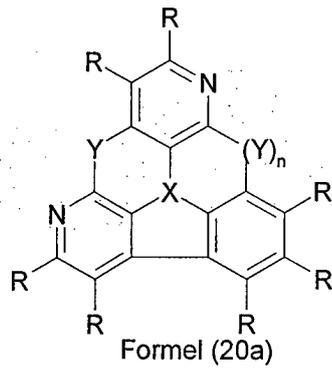
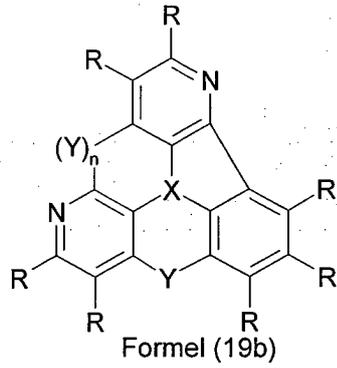
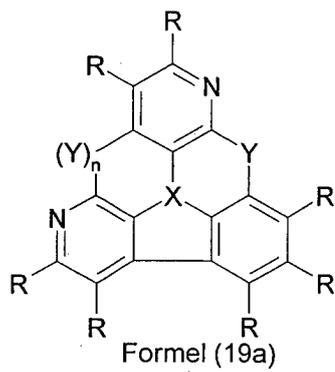
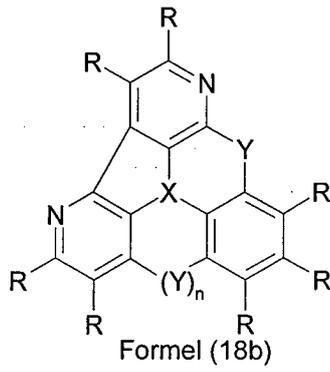
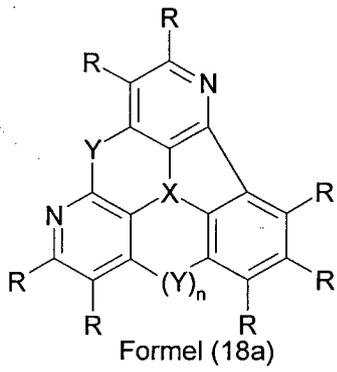
Formel (28)

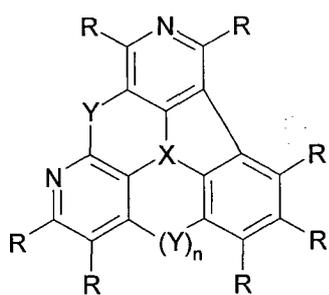


wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen;
 oder dass die Verbindungen der Formeln (2) und (3) Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11) bis (31) sind, bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, durch eine bivalente Gruppe L, die jeweils statt einem Substituenten R in para-Position zu X gebunden ist, miteinander verbrückt sind;
 oder dass die Verbindungen der Formel (4) Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11) bis (31) sind, bei denen jeweils zwei dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind.

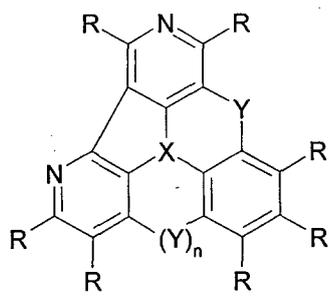
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß Formel (1) ausgewählt sind aus Verbindungen der folgenden Formeln (11a) bis (31b),



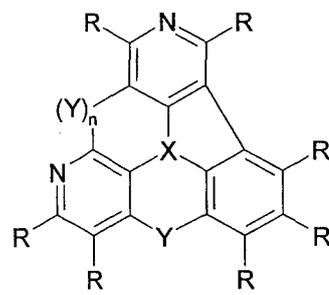




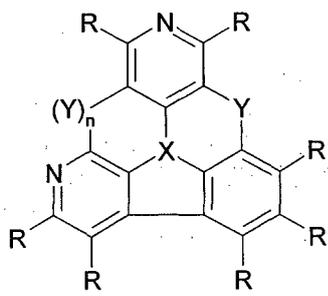
Formel (25a)



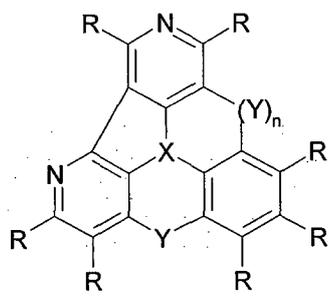
Formel (25b)



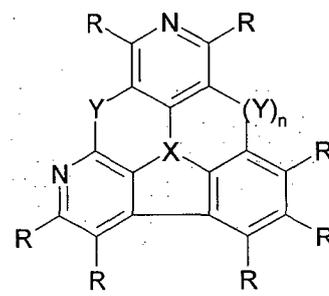
Formel (26a)



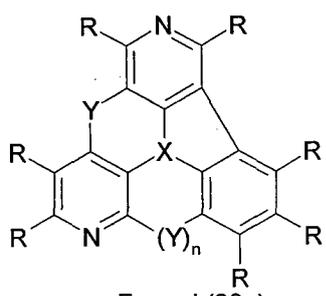
Formel (26b)



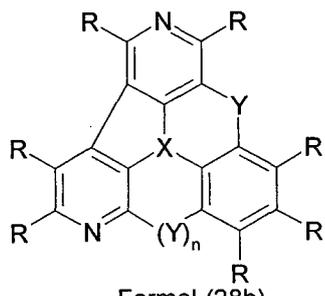
Formel (27a)



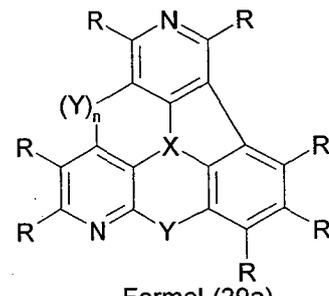
Formel (27a)



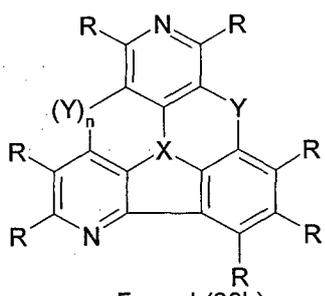
Formel (28a)



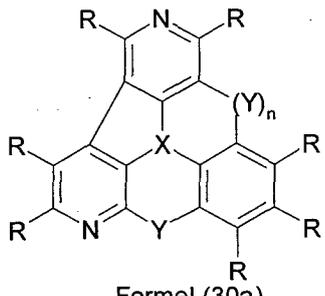
Formel (28b)



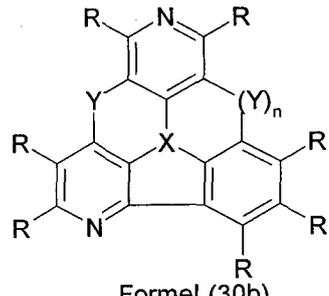
Formel (29a)



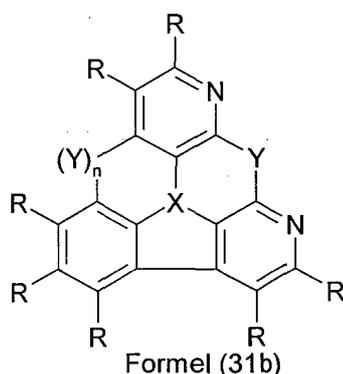
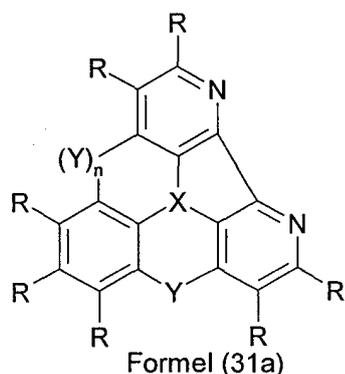
Formel (29b)



Formel (30a)



Formel (30b)

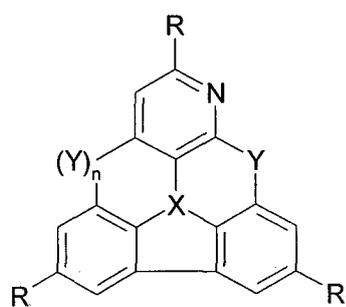


wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselben Bedeutungen haben, wie in Anspruch 1 aufgeführt;
 oder dass die Verbindungen der Formeln (2) und (3) Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11a) bis (31b) sind, bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, durch eine bivalente Gruppe L, die jeweils statt einem Substituenten R in para-Position zu X gebunden ist, miteinander verbrückt sind;
 oder dass die Verbindungen der Formel (4) Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11a) bis (31b) sind, bei denen jeweils zwei dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind.

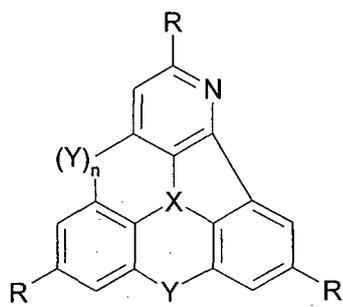
7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für N oder P steht, bevorzugt für N.

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C(R)₂, NR, O, S, C=O oder eine chemische Bindung steht.

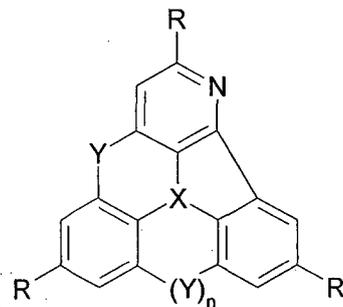
9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) ausgewählt ist aus Verbindungen gemäß Formel (11d) bis (31e),



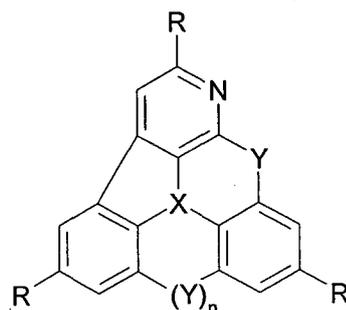
Formel (11d)



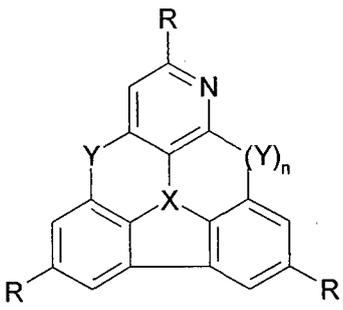
Formel (11e)



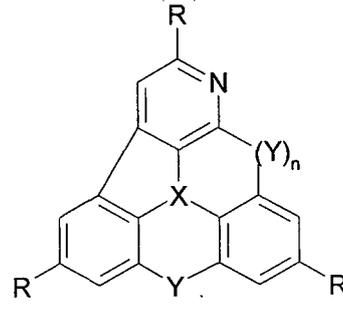
Formel (12d)



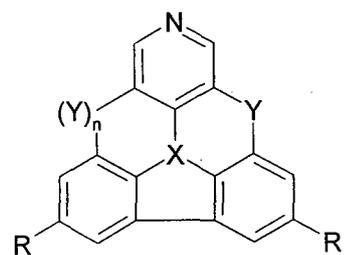
Formel (12e)



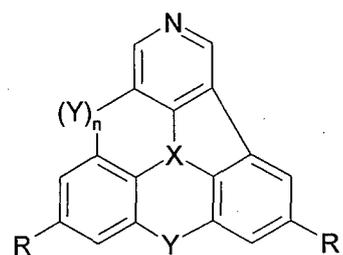
Formel (13d)



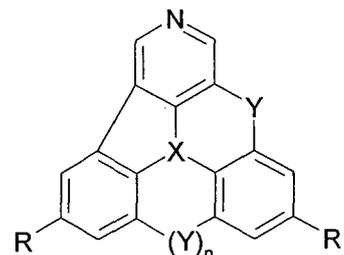
Formel (13e)



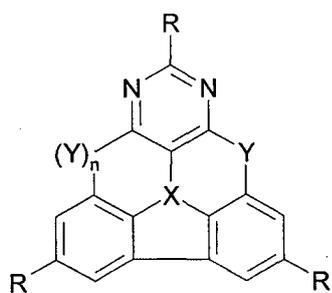
Formel (14d)



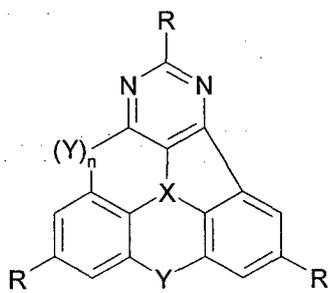
Formel (14e)



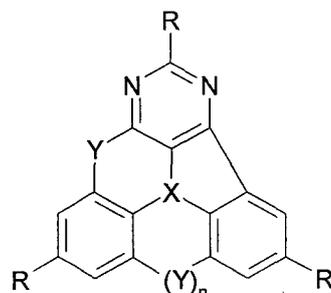
Formel (15d)



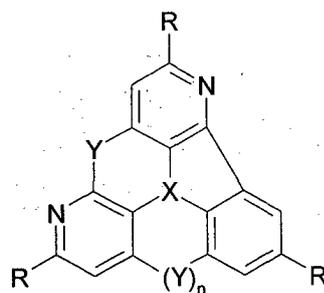
Formel (16e)



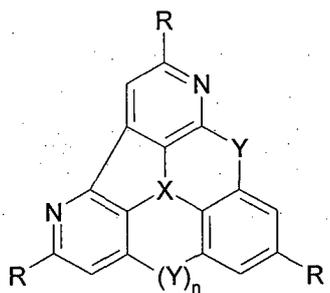
Formel (16d)



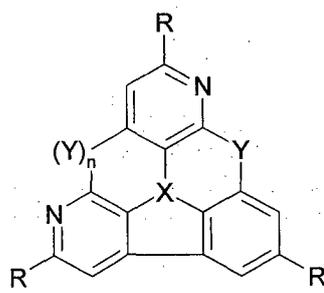
Formel (17e)



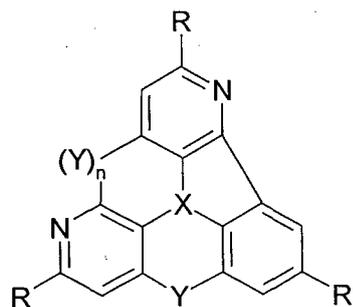
Formel (18d)



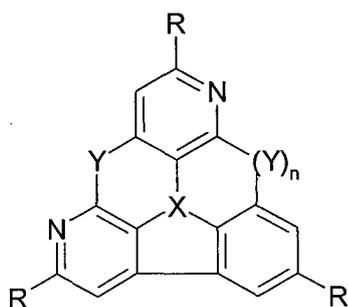
Formel (18e)



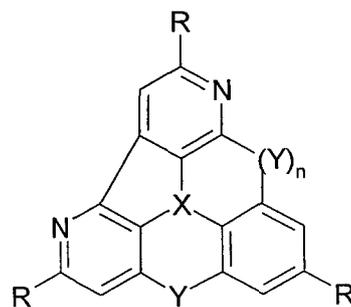
Formel (19d)



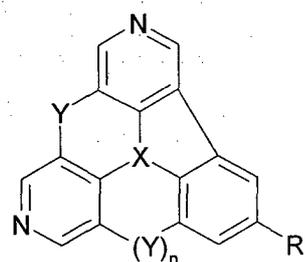
Formel (19e)



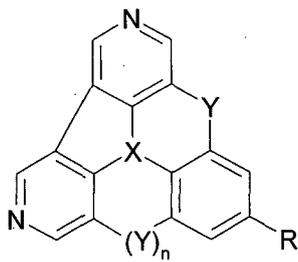
Formel (20d)



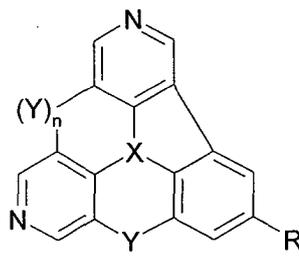
Formel (20e)



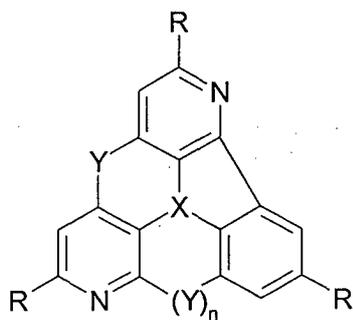
Formel (21d)



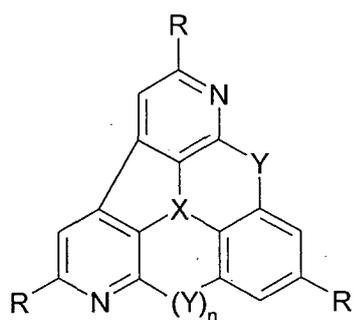
Formel (21e)



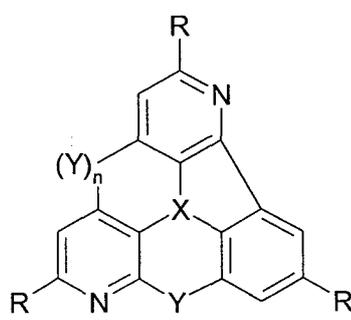
Formel (22d)



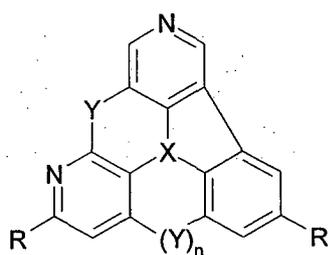
Formel (23d)



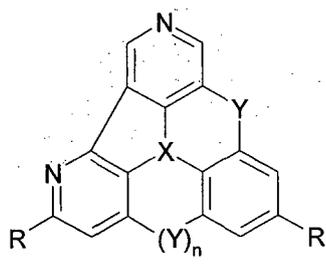
Formel (23e)



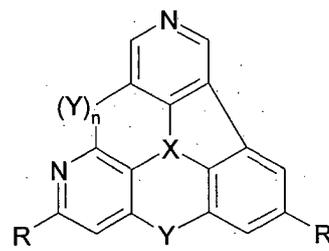
Formel (24d)



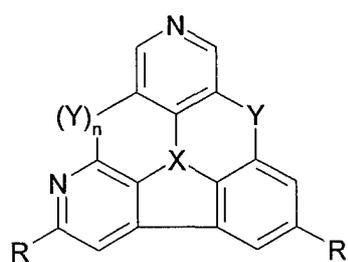
Formel (25d)



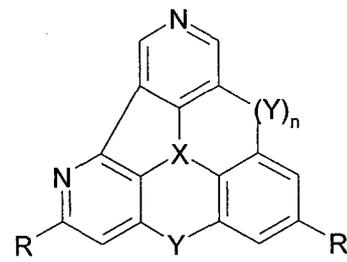
Formel (25e)



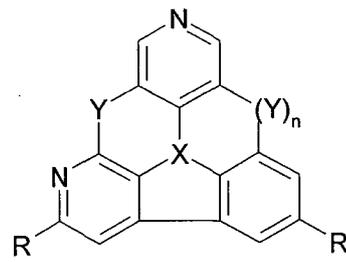
Formel (26d)



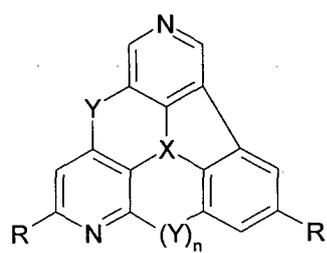
Formel (26e)



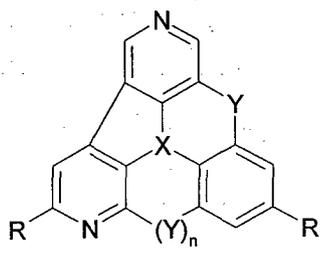
Formel (27d)



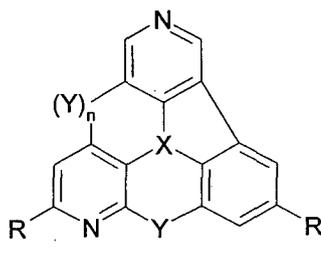
Formel (27e)



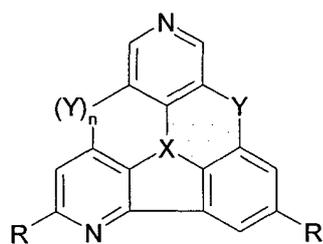
Formel (28d)



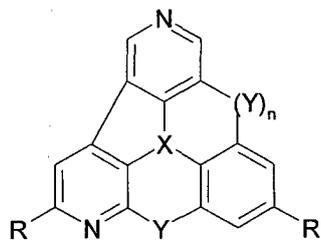
Formel (28e)



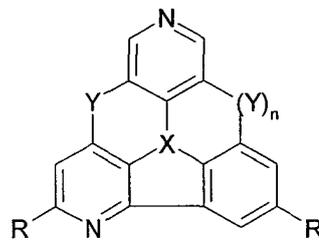
Formel (29d)



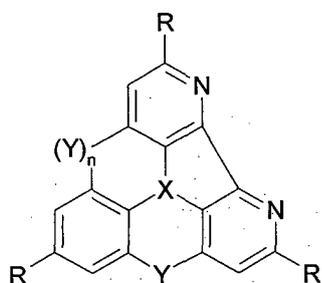
Formel (29e)



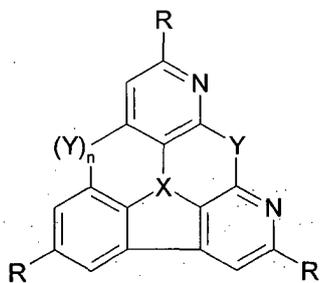
Formel (30d)



Formel (30e)



Formel (31d)

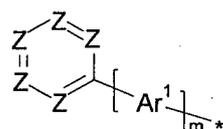


Formel (31e)

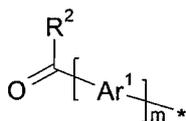
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und wobei die als unsubstituiert eingezeichneten Positionen auch ein Deuterium statt des Wasserstoffs tragen können; oder dass die Verbindungen der Formeln (2) und (3) Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11d) bis (31e) sind, bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, durch eine bivalente Gruppe L, die jeweils statt einem Substituenten R in para-Position zu X gebunden ist, miteinander verbrückt sind;

oder dass die Verbindungen der Formel (4) Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (11d) bis (31e) sind, bei denen jeweils zwei dieser Einheiten, die gleich oder verschieden sein können, durch ein Spiro-Kohlenstoffatom, das statt einer Gruppe Y vorhanden ist, miteinander verbrückt sind.

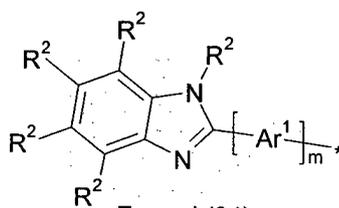
10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Substituent R, R¹ und/oder R², bevorzugt R, ausgewählt ist aus Strukturen gemäß den folgenden Formeln (32) bis (35),



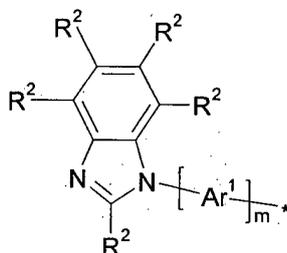
Formel (32)



Formel (33)

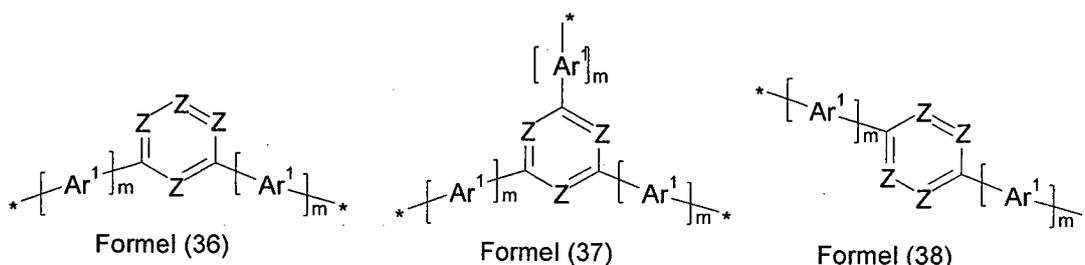


Formel (34)



Formel (35)

und/oder mindestens eine Gruppe L steht bevorzugt für eine Gruppe der folgenden Formeln (36) bis (38),



wobei R^2 jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, * die Position der Bindung der Gruppe gemäß Formel (32) bis (38) andeutet und weiterhin gilt:

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen CR^2 oder N, mit der Maßgabe, dass eine Gruppe Z, zwei Gruppen Z oder drei Gruppen Z für N stehen;

Ar^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 16 C-Atomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

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

und/oder dass mindestens ein Substituent R oder R^1 , bevorzugt R, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-NAr_2$, Carbazolderivaten, Indenocarbazolderivaten, Indolocarbazolderivaten, Azacarbazolderivaten, Indolderivaten, Furanderivaten, Benzofuranderivaten, Dibenzofuranderivaten, Thiophenderivaten, Benzothio-phenderivaten oder Dibenzothiophenderivaten, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein können.

11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, umfassend die Reaktionsschritte:

- a) Synthese des Grundgerüsts, welches nur durch eine Brücke Y verbrückt ist;
- b) Einführung der zweiten und gegebenenfalls dritten Gruppe Y, beispielsweise durch eine intramolekulare Ringschlussreaktion;
- c) optional Einführung des oder der Reste R.

12. Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei statt einem oder mehreren Resten R, R^1 und/oder R^2 ein oder mehrere Bindungen zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind.

13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder eines Oligomers, Polymers bzw. Dendrimers nach Anspruch 12 in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

14. Elektronische Vorrichtung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“, enthaltend mindestens Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 12.

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, in einer emittierenden Schicht und/oder als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht und/oder als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht und/oder als Elektronen- bzw. Exzitonenblockiermaterial in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder als Lochtransportmaterial in einer Lochtransport-schicht enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen