

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. September 2024 (12.09.2024)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2024/184050 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 471/04 (2006.01) C07F 7/30 (2006.01)  
C07D 487/04 (2006.01) H10K 50/00 (2023.01)  
C07F 7/08 (2006.01)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- in Schwarz-Weiss; die internationale Anmeldung enthielt in ihrer eingereichten Fassung Farbe oder Graustufen und kann von PATENTSCOPE heruntergeladen werden.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2024/054151

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Februar 2024 (19.02.2024)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
23160430.7 07. März 2023 (07.03.2023) EP

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

(72) Erfinder: STOESSEL, Philipp; c/o Merck Electronics KGaA, Frankfurter Strasse 250, 64823 Darmstadt (DE).

(74) Anwalt: MERCK PATENT ASSOCIATION; c/o Merck Patent GmbH, 64271 Darmstadt (DE).

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

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



WO 2024/184050 A1

(54) Title: CYCLIC NITROGEN COMPOUNDS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung: CYCLISCHE STICKSTOFFVERBINDUNGEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

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

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

## CYCLISCHE STICKSTOFFVERBINDUNGEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

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

10 Elektronischen Vorrichtungen, die organische Verbindungen enthalten, sind weithin bekannt und kommerziell erhältlich. Diese Vorrichtungen können beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) umfassen. Generell gibt es hinsichtlich der Eigenschaften dieser Vorrichtungen einen Verbesserungsbedarf, wobei insbesondere die in den zuvor dargelegten Schichten eingesetzten Verbindungen einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Vorrichtungen aufweisen.

20 Weiterhin werden in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen als emittierende Materialien häufig phosphoreszierende metallorganische Komplexe eingesetzt. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter 25 eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere auch bei Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Triplettemission (Phosphoreszenz) zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf. Die Eigenschaften phosphoreszierender Elektrolumineszenzvorrichtungen werden nicht nur 30 von den eingesetzten Triplettemittern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien, wie Matrixmaterialien, von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der Eigenschaften der Elektrolumineszenzvorrichtungen führen.

35

- 2 -

Ähnliche Aussagen treffen auch auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen zu, die auf fluoreszierenden Emittlern oder Emittlern, die TADF (thermally activated delayed fluorescence) zeigen, basieren.

5 Aus den Dokumenten WO 2021/230653 A1, EP 3885350 A1, EP 4123735 A1 und WO 2021/230653 A1 sind Heterocyclen bekannt, die in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt werden können. Als Matrixmaterialien oder als Lochtransportmaterialien einsetzbare Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung sind nicht  
10 offenbart.

Generell besteht bei diesen Materialien, beispielsweise für die Verwendung als Matrixmaterialien und/oder Lochtransportmaterialien noch Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Effizienz und die  
15 Betriebsspannung, aber auch in Bezug auf die Lebensdauer der Vorrichtung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer organischen elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen  
20 Elektrolumineszenzvorrichtung eignen, und welche bei Verwendung in dieser Vorrichtung zu guten Device-Eigenschaften führen, sowie die Bereitstellung der entsprechenden elektronischen Vorrichtung.

Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die zu hoher Lebensdauer, guter Effizienz und geringer Betriebsspannung führen. Gerade auch die Eigenschaften der Matrixmaterialien haben einen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer und die Effizienz der organischen Elektrolumineszenz-  
25 vorrichtung.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung kann darin gesehen werden, Verbindungen bereitzustellen, welche sich für den Einsatz in einer phosphoreszierenden oder fluoreszierenden Elektrolumineszenz-  
30 vorrichtungen eignen, insbesondere als Matrixmaterial. Insbesondere ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzu-  
35

- 3 -

stellen, welche sich für blau, grün, gelb und rot phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere für blau phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen.

5 Weiterhin sollten die Verbindungen, insbesondere bei ihrem Einsatz als Matrixmaterialien oder als Lochtransportmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtung zu Vorrichtungen führen, die eine ausgezeichnete Lebensdauer und Effizienz aufweisen.

10 Eine weitere Aufgabe kann darin gesehen werden, elektronische Vorrichtungen mit einer ausgezeichneten Leistungsfähigkeit möglichst kostengünstig und in konstanter Qualität bereitzustellen

15 Weiterhin sollten die elektronischen Vorrichtungen für viele Zwecke eingesetzt oder angepasst werden können. Insbesondere sollte die Leistungsfähigkeit der elektronischen Vorrichtungen über einen breiten Temperaturbereich erhalten bleiben.

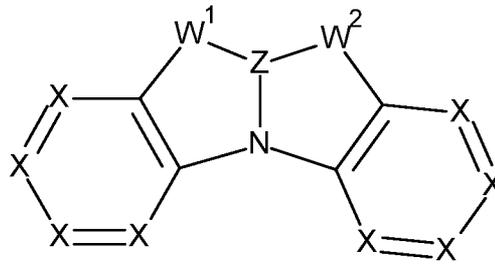
20 Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Verbindungen diese Aufgabe lösen, sich gut für die Verwendung in Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen und zu organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen führen, die insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer, der Farbreinheit und der Effizienz, der Betriebs-  
spannung sehr gute Eigenschaften vorweisen. Diese Verbindungen sowie  
25 elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung umfassend mindestens eine Struktur der Formel (I), vorzugsweise Verbindung gemäß der Formel (I),

35

- 4 -

5



Formel (I)

wobei für die Symbole gilt:

10

Z steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für  $C(R^a)$ ,  $Si(R^b)$  oder  $Ge(R^b)$ , vorzugsweise für  $C(R^a)$  oder  $Si(R^b)$  und besonders bevorzugt für  $C(R^a)$ ;

15

$W^1$  steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für eine Gruppe  $-C(R^c)_2-$ ,  $-C(R^c)_2-C(R^c)_2-$  oder  $-C(R^c)_2-C(R^c)_2-C(R^c)_2-$ ;

$W^2$  steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für eine Gruppe  $-C(R^d)_2-$ ,  $-C(R^d)_2-C(R^d)_2-$  oder  $-C(R^d)_2-C(R^c)_2-C(R^d)_2-$ ;

20

X steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für N oder C(R), vorzugsweise für C(R), mit der Maßgabe, dass nicht mehr als zwei der Gruppen X in einem Cyclus für N stehen;

25

R H, D, OH, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(Ar)<sub>2</sub>, N(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)N(Ar)<sub>2</sub>, C(=O)N(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, C(Ar)<sub>3</sub>, C(R<sup>e</sup>)<sub>3</sub>, Si(Ar)<sub>3</sub>, Si(R<sup>e</sup>)<sub>3</sub>, Ge(Ar)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>e</sup>)<sub>3</sub>, B(Ar)<sub>2</sub>, B(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar, C(=O)R<sup>e</sup>, P(=O)(Ar)<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, P(Ar)<sub>2</sub>, P(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)Ar, S(=O)R<sup>e</sup>, S(=O)<sub>2</sub>Ar, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>e</sup>, OSO<sub>2</sub>Ar, OSO<sub>2</sub>R<sup>e</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>e</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>e</sup>C=CR<sup>e</sup>, C≡C, Si(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>e</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>e</sup>-, NR<sup>e</sup>,

35

- 5 -

- 5 P(=O)(R<sup>e</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>e</sup> substituiert sein kann, oder eine Arylalkyl- oder Heteroarylalkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen und 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>e</sup> substituiert sein kann; zwei Reste R auch miteinander oder mindestens ein Rest R mit einer weiteren Gruppe, vorzugsweise R<sup>c</sup> oder R<sup>d</sup> ein Ringsystem bilden;
- 10 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>e</sup> substituiert sein kann, dabei können zwei Reste Ar, welche an dasselbe C-Atom, Si-Atom, N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch  
15 eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R<sup>e</sup>), C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>e</sup>, C=C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>e</sup>), P(R<sup>e</sup>) und P(=O)R<sup>e</sup>, miteinander verbrückt sein;
- 20 R<sup>a</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem  
25 oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>, C≡C, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, NR<sup>1</sup>, -O- oder -S-, ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei kann ein Rest R<sup>a</sup> mit einer weiteren  
30 Gruppe, vorzugsweise R<sup>c</sup> oder R<sup>d</sup> ein aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden;
- 35 R<sup>b</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder

- 6 -

5 cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^1C=CR^1$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , -O- oder -S-, ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei kann ein Rest  $R^b$  mit einer weiteren Gruppe, vorzugsweise  $R^c$  oder  $R^d$  ein aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden;

10

$R^c$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^1C=CR^1$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , -O- oder -S-, ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei können zwei Reste  $R^c$  auch miteinander oder mindestens ein Rest  $R^c$  mit einer weiteren Gruppe, vorzugsweise R oder  $R^e$  ein aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden;

15

20

25

$R^d$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^1C=CR^1$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , -O- oder -S-, ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste

30

35

- 7 -

R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R<sup>d</sup> auch miteinander oder mindestens ein Rest R<sup>d</sup> mit einer weiteren Gruppe, vorzugsweise R oder R<sup>e</sup> ein aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden;

5 R<sup>e</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, OH, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(Ar')<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)N(Ar')<sub>2</sub>, C(=O)N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(Ar')<sub>3</sub>, C(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, Si(Ar')<sub>3</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, Ge(Ar')<sub>3</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, B(Ar')<sub>2</sub>, B(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar', C(=O)R<sup>1</sup>, P(=O)(Ar')<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, P(Ar')<sub>2</sub>, P(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)Ar', S(=O)R<sup>1</sup>, S(=O)<sub>2</sub>Ar', S(=O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, OSO<sub>2</sub>Ar', OSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, eine  
10 geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder  
15 mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>, C≡C, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>1</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>1</sup>-, NR<sup>1</sup>, P(=O)(R<sup>1</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder  
20 ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryl-oxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei  
25 Reste R<sup>e</sup> auch miteinander oder mindestens ein Rest R<sup>e</sup> mit einer weiteren Gruppe, vorzugsweise R<sup>c</sup> oder R<sup>d</sup> ein Ringsystem bilden;

Ar' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert  
30 sein kann, dabei können zwei Reste Ar', welche an dasselbe C-Atom, Si-Atom, N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>1</sup>, C=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>), P(R<sup>1</sup>) und P(=O)R<sup>1</sup>, miteinander verbrückt sein;

35

- 8 -

- 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35
- $R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(Ar''), N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar'', C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)(Ar'')<sub>2</sub>, P(Ar'')<sub>2</sub>, B(Ar'')<sub>2</sub>, B(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(Ar'')<sub>3</sub>, C(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, Si(Ar'')<sub>3</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, Ge(Ar'')<sub>3</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>2</sup>-, NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere, vorzugsweise benachbarte Reste R<sup>1</sup> miteinander ein Ringsystem bilden, dabei können einer oder mehrere Reste R<sup>1</sup> mit einem weiteren Teil der Verbindung ein Ringsystem bilden;
- $Ar''$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, dabei können zwei Reste Ar'', welche an dasselbe C-Atom, Si-Atom, N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R<sup>2</sup>), C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>2</sup>, C=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>), P(R<sup>2</sup>) und P(=O)R<sup>2</sup>, miteinander verbrückt sein;
- $R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlen-

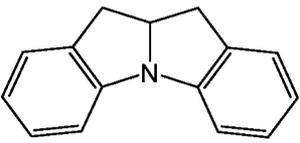
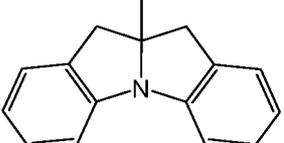
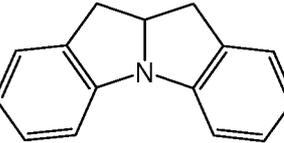
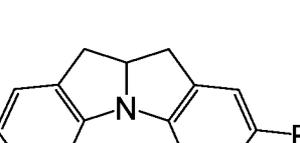
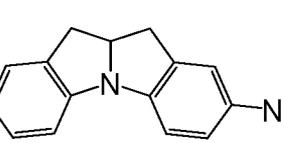
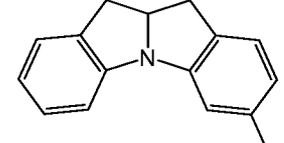
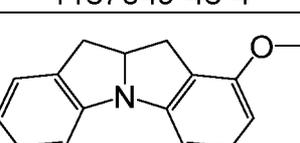
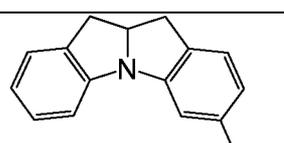
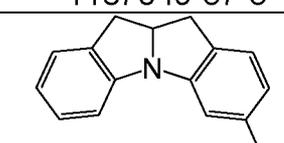
- 9 -

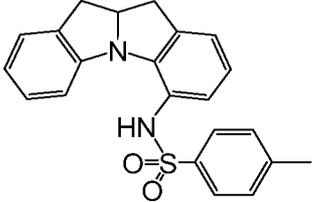
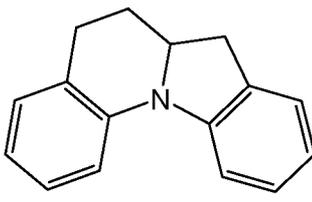
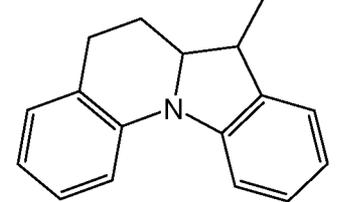
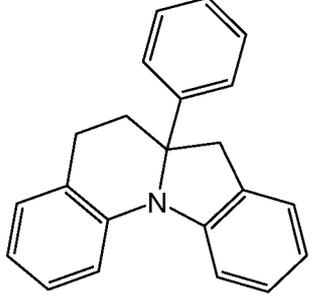
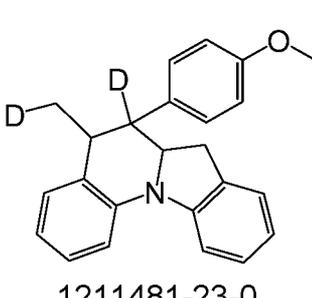
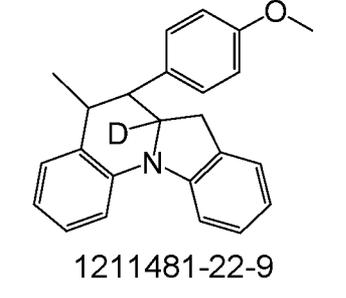
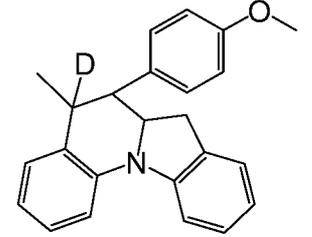
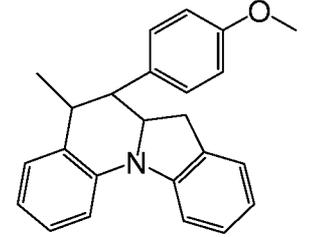
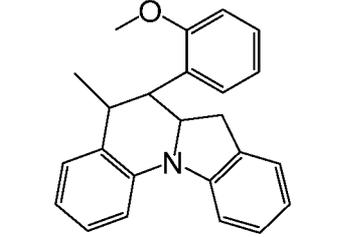
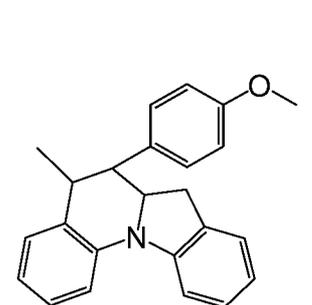
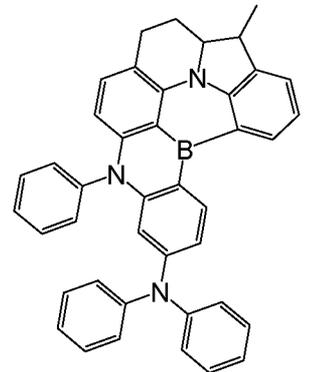
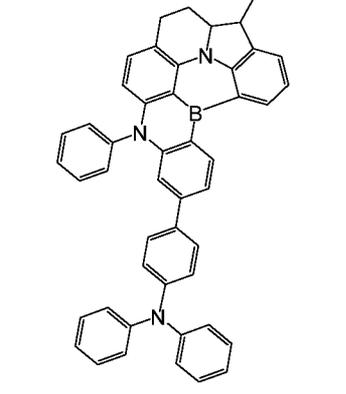
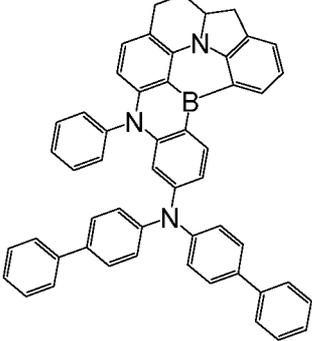
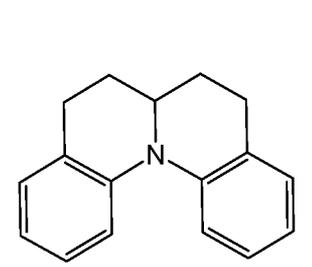
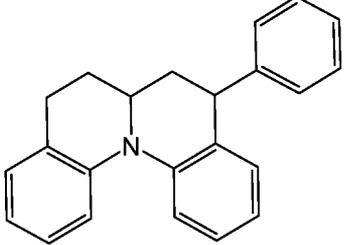
5 wasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können und das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, dabei können zwei oder mehrere, vorzugsweise benachbarte Substituenten R<sup>2</sup> miteinander ein Ringsystem bilden;

10 wobei die Struktur der Formel (I) keinen Sechsring umfasst, in welchem ein Bor-Atom in para-Stellung zu einem Stickstoffatom angeordnet ist,

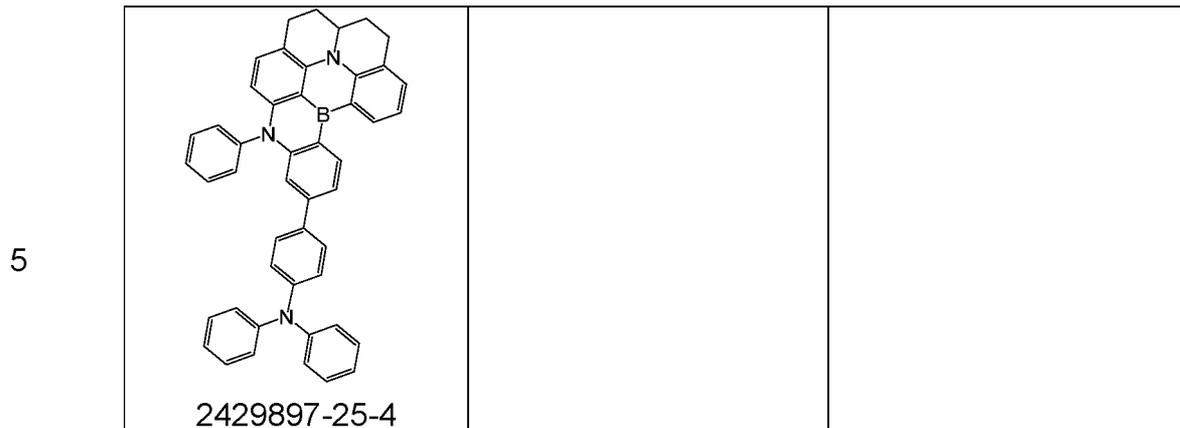
und Verbindungen mit den CAS-Nummern CAS 1187049-34-8, CAS 1644382-05-7, CAS 1187049-50-8, CAS 1187049-48-4, CAS 1187049-54-2, CAS 1187049-57-5, CAS 1187049-56-4, CAS 1187049-46-2, CAS 15 1187049-52-0, CAS 941598-79-4, CAS 136638-71-6, CAS 2576721-78-1, CAS 2241934-41-6, CAS 1211481-23-0, CAS 1211481-22-9, CAS 1211481-21-8, CAS 1211481-11-6, CAS 1211481-14-9, CAS 1211481-13-8, CAS 2429897-27-6, CAS 2738960-82-0, CAS 2429897-26-5, CAS 2576721-65-6 CAS 2290579-28-9 und CAS 2429897-25-4 vom Schutz 20 ausgenommen sind.

Die Verbindungen mit den zuvor genannten CAS-Nummern, die vom Schutz ausgenommen sind, haben folgende chemische Strukturen:

25	 1187049-34-8	 1644382-05-7	 1187049-50-8
30	 1187049-48-4	 1187049-54-2	 1187049-57-5
35	 1187049-56-4	 1187049-46-2	 1187049-52-0

 <p>941598-79-4</p>	 <p>136638-71-6</p>	 <p>2576721-78-1</p>
 <p>2241934-41-6</p>	 <p>1211481-23-0</p>	 <p>1211481-22-9</p>
 <p>1211481-21-8</p>	 <p>1211481-11-6</p>	 <p>1211481-14-9</p>
 <p>1211481-13-8</p>	 <p>2429897-27-6</p>	 <p>2738960-82-0</p>
 <p>2429897-26-5</p>	 <p>2576721-65-6</p>	 <p>2290579-28-9</p>

- 11 -



10 Weiterhin kann in einer bevorzugten Ausführungsform vorgesehen sein, dass die Verbindung kein Bor-Atom umfasst. Ferner kann vorgesehen sein, dass die Verbindung nicht ionisch geladen ist und/oder kein Salz darstellt.

15 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 3 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Aryl-

20 gruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel

25 Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

30 Eine elektronenarme Heteroarylgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Heteroarylgruppe, die mindestens einen heteroaromatischen Sechsring mit mindestens einem Stickstoffatom aufweist. An diesen Sechsring können noch weitere aromatische oder heteroaromatische Fünfringe oder Sechsringe ankondensiert sein. Beispiele für elektronen-

35 arme Heteroarylgruppen sind Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Chinazolin oder Chinoxalin.

- 12 -

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 3 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit, wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind. Bevorzugt ist das aromatische Ringsystem gewählt aus Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylamin oder Gruppen, in denen zwei oder mehr Aryl- und/oder Heteroarylgruppen durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die 1 bis 20 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclo-

5 octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy ver-  
standen. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden ins-  
besondere 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,  
10 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethyl-  
thio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenyl-  
thio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio,  
Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio,  
15 Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allge-  
mein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegen-  
den Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder  
mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten  
Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-  
Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub>, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter  
bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

20 Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 –  
60 bzw. 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den  
oben genannten Resten substituiert sein kann und welches über beliebige  
Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, wer-  
den insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol,  
Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen,  
Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl,  
25 Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydro-  
phenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indeno-  
fluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol,  
Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Iso-  
benzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen,  
Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Iso-  
30 chinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin,  
Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol,  
Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazin-  
imidazol, Chinoxalimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol,  
Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzo-  
35 thiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benz-

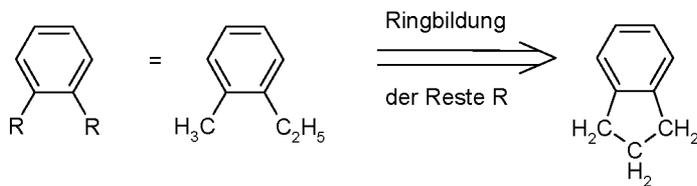
5 pyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombinationen dieser Systeme.

10

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

15

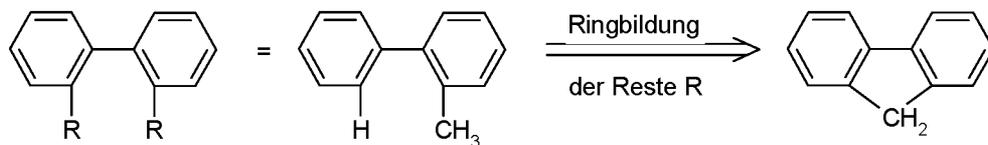
20



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

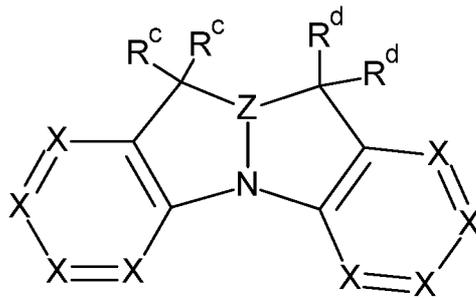
30

35

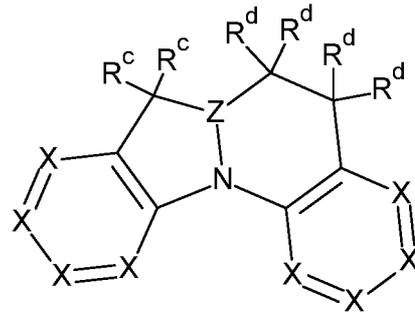


In einer bevorzugten Ausgestaltung können die erfindungsgemäßen Verbindungen vorzugsweise mindestens eine Struktur der Formeln (I-1) bis (I-6) umfassen, und sind besonders bevorzugt ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-6),

5

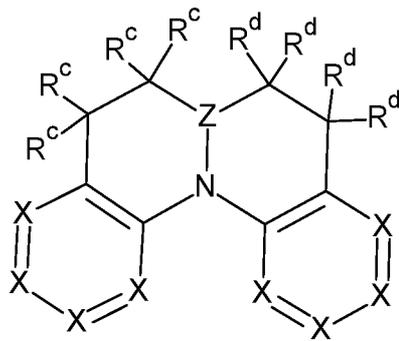


Formel (I-1)

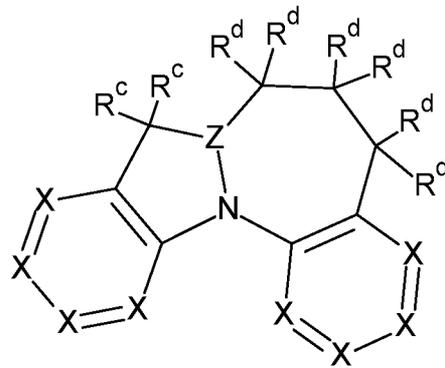


Formel (I-2)

10

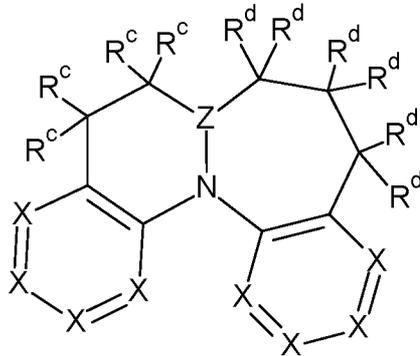


Formel (I-3)

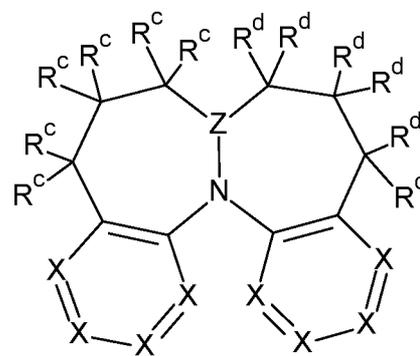


Formel (I-4)

20



Formel (I-5)



Formel (I-6)

30

wobei die Symbole X, Z, R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> die zuvor, insbesondere für Formel (I) genannten Bedeutungen aufweisen.

35

Hierbei sind Strukturen/Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-4) bevorzugt und Strukturen/Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-3) besonders

bevorzugt und Strukturen/Verbindungen der Formel (I-1) ganz besonders bevorzugt.

5  
10  
15  
20  
Vorzugsweise kann vorgesehen sein, dass der Rest R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus H, D, C(Ar)<sub>3</sub>, C(R<sup>e</sup>)<sub>3</sub>, Si(Ar)<sub>3</sub>, Si(R<sup>e</sup>)<sub>3</sub>, Ge(Ar)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>e</sup>)<sub>3</sub>, , einer geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>e</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>e</sup>C=CR<sup>e</sup>, C≡C, Si(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, NR<sup>e</sup>, -O-, oder -S- ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>e</sup> substituiert sein kann, oder eine Arylalkyl- oder Heteroarylalkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen und 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>e</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander oder mindestens ein Rest R mit einer weiteren Gruppe, vorzugsweise R<sup>c</sup> oder R<sup>d</sup> ein Ringsystem bilden.

25  
30  
35  
Vorzugsweise kann vorgesehen sein, dass der Rest Ar beziehungsweise mindestens ein Rest R ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18, vorzugsweise 5 bis 13, besonders bevorzugt 6 bis 13 aromatischen Ringatomen darstellt, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>e</sup> substituiert sein kann.

30  
35  
Ferner kann vorgesehen sein, dass der Rest Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Naphthalin, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Isochinolin, Chinazolin, Chinoxalin, Phenanthren oder Triphenylen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>e</sup> substituiert sein können, vorzugsweise Phenyl, Biphenyl, Fluoren, Dibenzofuran, Triphenylen, Carbazol, Indolocarbazol. In einer bevorzugten

- 17 -

5 Ausführungsform kann vorgesehen sein, dass mindestens ein Rest R gewählt ist aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Naphthalin, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Isochinolin, Chinazolin, Chinoxalin, Phenanthren oder Triphenylen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>e</sup> substituiert sein können, vorzugsweise Phenyl, Biphenyl, Fluoren, Dibenzofuran, Triphenylen, Carbazol, Indolocarbazol.

10 Der Rest Ar beziehungsweise R kann vorzugsweise eine Phenylgruppe darstellen, die mit mindestens einem Rest R<sup>e</sup> substituiert ist, wobei sich der Substituent in ortho-, meta-, para-Stellung befindet, bezogen auf die Bindungsstelle an das Stickstoffatom. Beispielsweise kann für den Fall, dass der Rest R<sup>e</sup> eine Phenylgruppe ist, eine ortho-, meta-, para-Biphenylgruppe gebildet werden.

15 Für den Fall, dass der Rest Ar beziehungsweise R eine Triazingruppe darstellt, kann vorzugsweise vorgesehen sein, dass die Triazingruppe zwei Reste R<sup>e</sup> aufweist, die ungleich H oder D sind, wobei die zwei Reste R<sup>e</sup> vorzugsweise ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60, vorzugsweise 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, ist.

20 Ferner kann der Rest Ar beziehungsweise R kann vorzugsweise eine Phenylgruppe darstellen, die mit mindestens einem Rest R<sup>e</sup> substituiert ist, wobei der Substituten zusammen mit der Phenylgruppe, die durch die Gruppe Ar dargestellt wird, ein Fluoren-Rest, welcher über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, ein Spirobifluoren-Rest, welcher über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, ein Indol-Rest, ein Benzofuran-Rest, ein Benzothiophen-Rest, ein Carbazol-Rest, welche über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein können, ein Dibenzofuran-Rest, welcher über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, ein Dibenzothiophen-Rest, welcher über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, ein Indenocarbazol-Rest oder ein Indolocarbazol-Rest gebildet wird.

35

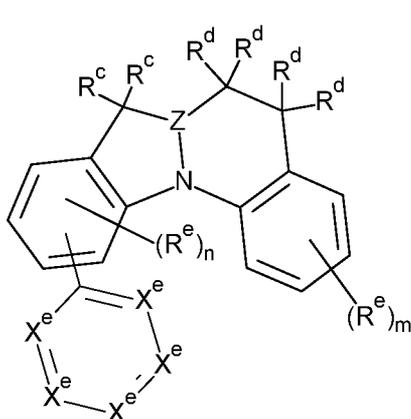
In einer weiteren Ausgestaltung kann vorgesehen sein, dass die Struktur/  
Verbindung gemäß der vorliegenden Erfindung mindestens eine  
Elektronentransportgruppe umfasst, vorzugsweise eine Triazingruppe  
umfasst. Elektronentransportgruppen sind in der Fachwelt weithin bekannt  
und fördern die Fähigkeit von Verbindungen Elektronen zu transportieren  
5 und/oder zu leiten. Beispiele für Elektronentransportgruppen sind Pyridin-,  
Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Triazin-, Chinazolin-, Chinoxalin-,  
Chinolin-, Isochinolin-, Imidazol- und/oder Benzimidazol-Gruppen wobei  
Triazin-Gruppen besonders bevorzugt sind.

10 Ferner kann vorgesehen sein, dass die Struktur/ Verbindung gemäß der  
vorliegenden Erfindung keinen Phospinoxid-Rest, vorzugsweise keinen  
elektronenziehenden Rest umfasst. Zu den elektronenziehenden Resten  
zählen insbesondere  $S(=O)_2Ar'$ ,  $S(=O)_2R^e$ ,  $B(R^e)$ ,  $B(Ar')$ ,  $P(R^e)O$ ,  $P(Ar')O$ ,  
15 die beispielsweise als Substituent der Gruppen Ar oder R gegenwärtig  
sein können. Ferner können diese elektronenziehende Reste auch als  
Substituent  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$  in der Struktur/ Verbindung gemäß Formel  
(I) und/oder Formeln (I-1) bis (I-6) enthalten sein, beispielsweise als  
Substituenten  $B(Ar')_2$ ,  $B(R^1)_2$ ,  $P(=O)(Ar')_2$ ,  $P(=O)(R^1)_2$ ,  $S(=O)_2Ar'$ ,  
20  $S(=O)_2R^1$ . Ferner umfassen elektronenziehende Reste beispielsweise  
auch C=O-Gruppen oder CN-Reste, die als Substituent in den Strukturen  
enthalten sein können, beispielsweise als Substituent  $C(=O)Ar$ ,  $C(=O)Ar'$ ,  
 $C(=O)R^e$ ,  $C(=O)R^e$  oder  $C(=O)R^1$ .

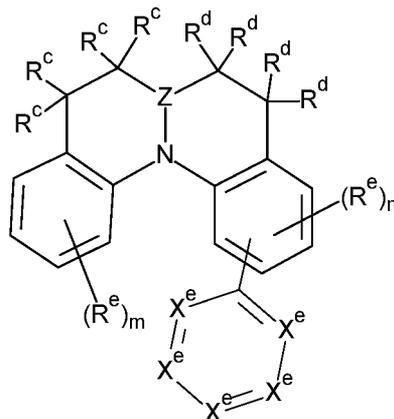
25 In einer weiteren Ausgestaltung kann vorgesehen sein, dass die Struktur/  
Verbindung gemäß der vorliegenden Erfindung mindestens eine  
Lochtransportgruppe. Lochtransportgruppen sind in der Fachwelt ebenfalls  
bekannt, wobei diese vorzugsweise Triarylamin- oder Carbazolgruppen  
umfassen.

30 Die vorliegenden Verbindungen eignen sich insbesondere als  
Hostmaterial für Emitter, vorzugsweise als Hostmaterial für Singulett-,  
Triplett- und TADF Emitter, Elektronentransportmaterial,  
Elektroneninjektionsmaterial, Lochleitermaterial, Loch-injektionsmaterial,  
Elektronenblockiermaterial, Lochblockiermaterial in einer elektronischen  
35 Vorrichtung. Die spezifischen Eigenschaften der Verbindungen sind dabei

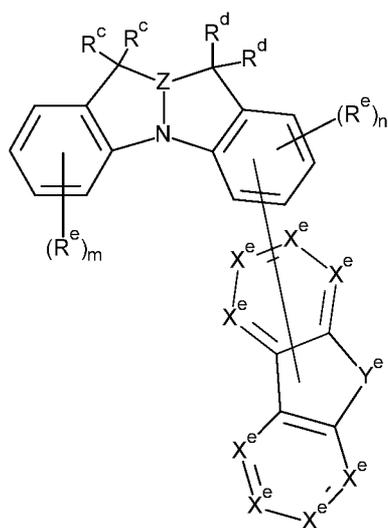




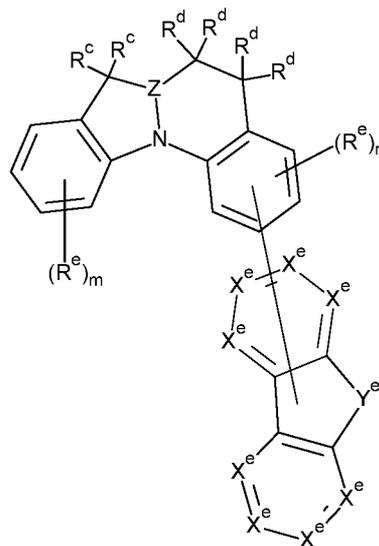
Formel (II-3)



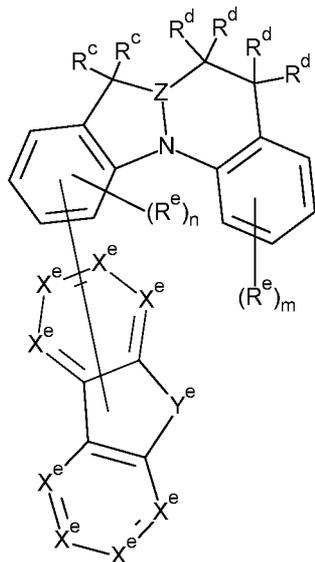
Formel (II-4)



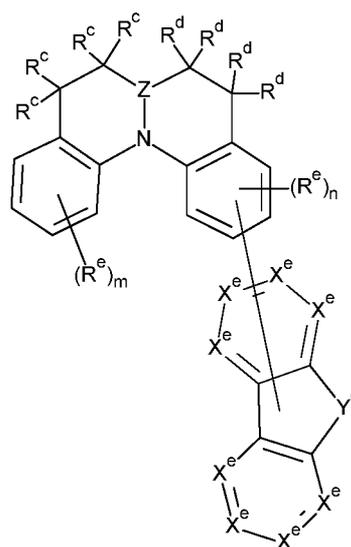
Formel (II-5)



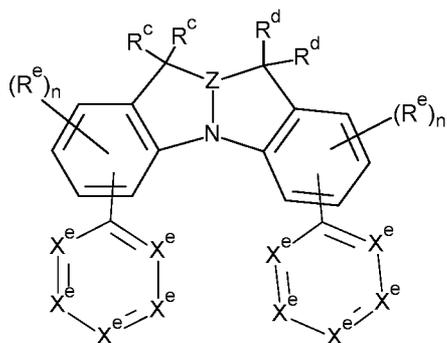
Formel (II-6)



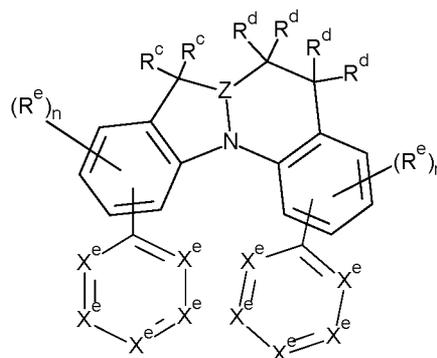
Formel (II-7)



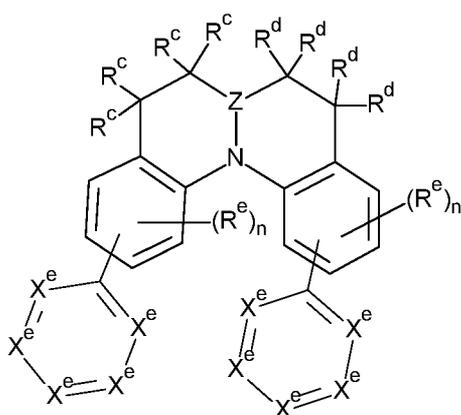
Formel (II-8)



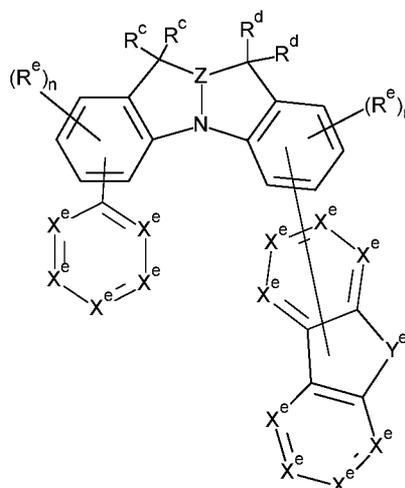
Formel (II-9)



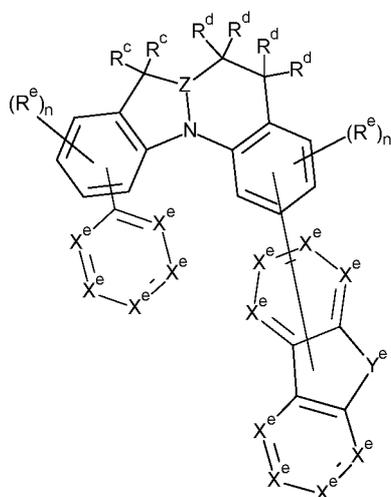
Formel (II-10)



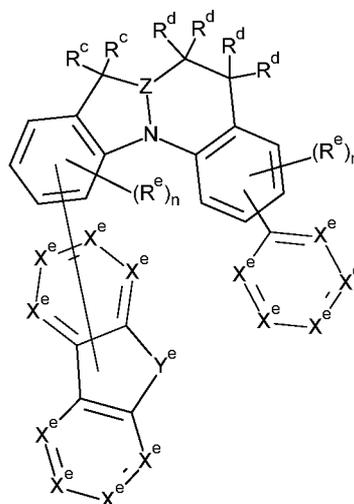
Formel (II-11)



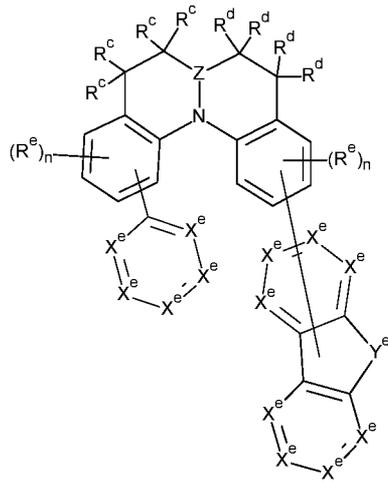
Formel (II-12)



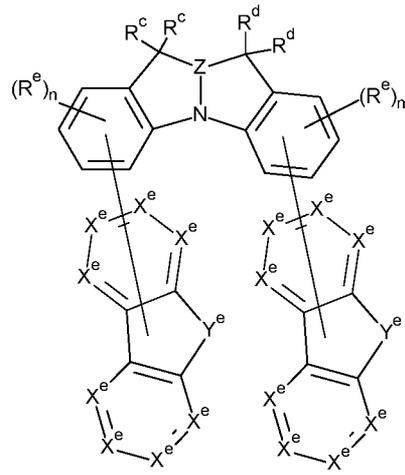
Formel (II-13)



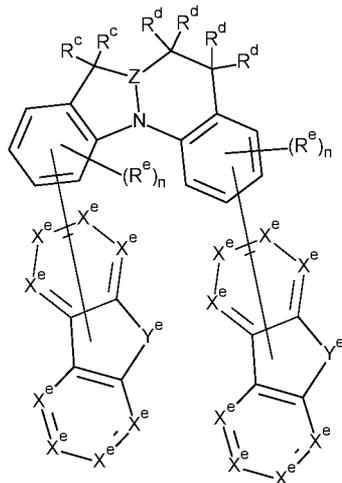
Formel (II-14)



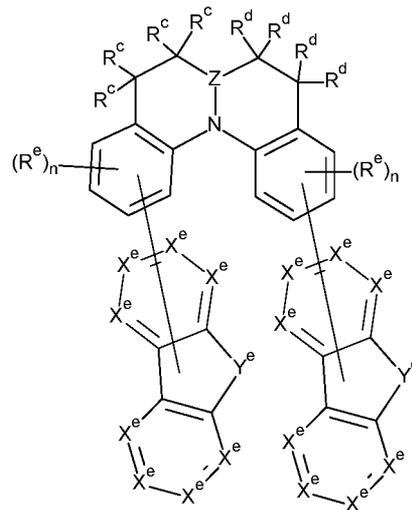
Formel (II-15)



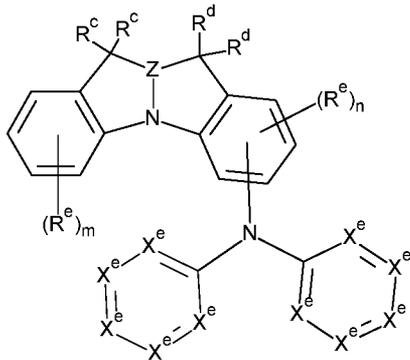
Formel (II-16)



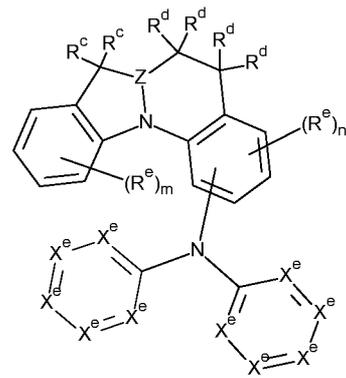
Formel (II-17)



Formel (II-18)

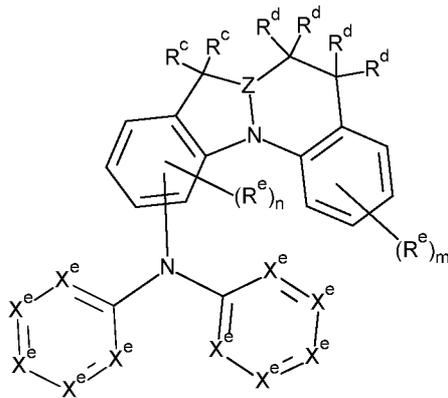


Formel (II-19)

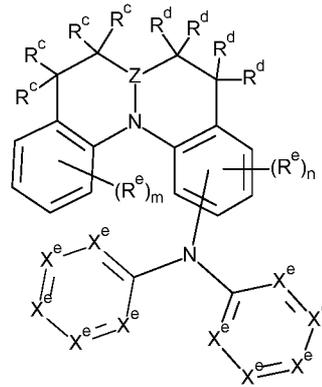


Formel (II-20)

5

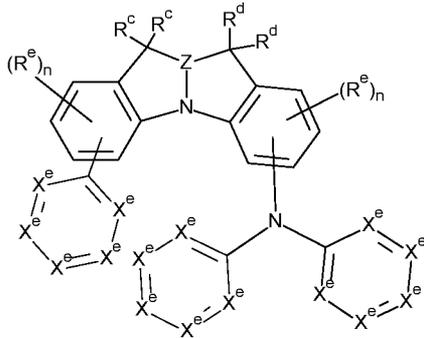


Formel (II-21)

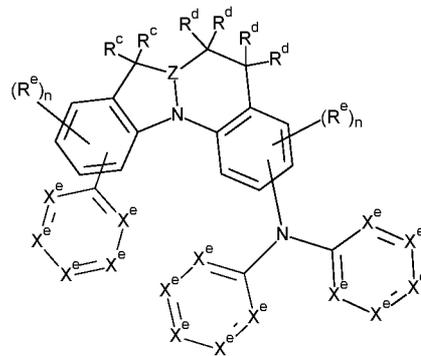


Formel (II-22)

10

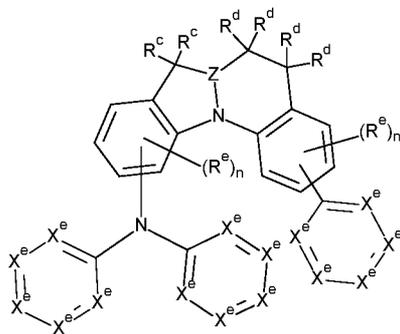


Formel (II-23)

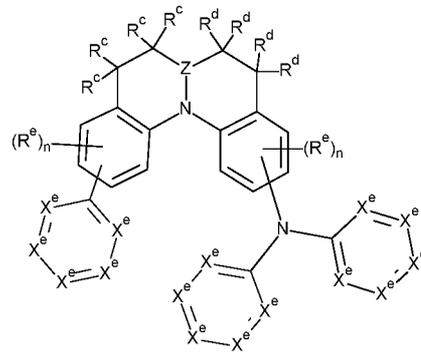


Formel (II-24)

20



Formel (II-25)



Formel (II-26)

30

wobei die Symbole Z, R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> die zuvor, insbesondere für Formel (I) genannten Bedeutungen aufweisen und für die weiteren Symbole gilt:

35

Y<sup>e</sup> steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>e</sup>, C=C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>e</sup>), P(R<sup>e</sup>) oder P(=O)R<sup>e</sup>, vorzugsweise für N(R<sup>e</sup>), O, S, C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub> oder Si(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, besonders bevorzugt für N(R<sup>e</sup>), O oder S, wobei R<sup>e</sup> die in Anspruch 1

- 24 -

genannte Bedeutung aufweist, oder für den Fall, dass eine Gruppe an die Struktur bindet, für N-, C(R<sup>e</sup>)-, Si(R<sup>e</sup>)- oder Ge(R<sup>e</sup>)-;

5 X<sup>e</sup> steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für N, CR<sup>e</sup> oder C, für den Fall, dass eine Gruppe an die Struktur bindet, vorzugsweise für CR<sup>e</sup> oder C, mit der Maßgabe, dass nicht mehr als drei der Gruppen X<sup>e</sup> in einem Cyclus für N stehen, wobei R<sup>e</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung aufweist;

10 n ist 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2,

m ist 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 0, 1 oder 2.

15 Hierbei sind Strukturen/Verbindungen der Formeln (II-1) bis (II-5), (II-9), (II-11), (II-12), (II-16), (II-19) und (II-23) bevorzugt und Strukturen/Verbindungen der Formeln (II-1), (II-5), (II-9), (II-12) und (II-16) besonders bevorzugt.

20 In Formeln (II-1) bis (II-26) kann vorgesehen sein, dass X<sup>e</sup> für C steht, falls eine Gruppe an die jeweilige Struktur bindet. Diese Gruppe ist insbesondere die in Formeln (II-5) bis (II-8) und Formeln (II-12) bis (II-18) dargestellte, mit einem Rest Y<sup>e</sup> versehene Ringstruktur. Diese Ringstruktur kann hier über einen Rest X<sup>e</sup> oder über Y<sup>e</sup> binden, wobei in letzterem Fall Y<sup>e</sup> für N-, C(R<sup>e</sup>)-, Si(R<sup>e</sup>)- oder Ge(R<sup>e</sup>)- steht.

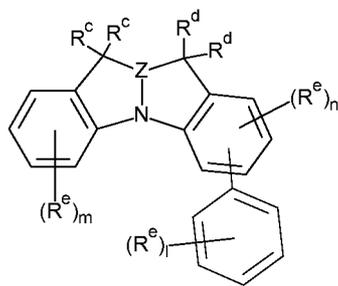
25 In einer Ausführungsform kann vorgesehen sein, dass in Strukturen/Verbindungen der Formeln (II-1) bis (II-26) höchstens drei, vorzugsweise zwei Gruppen X<sup>e</sup> pro Ring für N stehen, bevorzugt alle X<sup>e</sup> für CR<sup>e</sup> stehen, bevorzugt mindestens eine, besonders bevorzugt mindestens zwei der Gruppen X<sup>e</sup> pro Ring ausgewählt sind aus C-H und  
30 C-D.

Weiterhin kann vorgesehen sein, dass mindestens eine, vorzugsweise  
35 mindestens zwei und besonders bevorzugt drei Gruppen X<sup>e</sup> pro Ring für N stehen, wobei diese Gruppen vorzugsweise nicht benachbart sind. Diese Strukturen/Verbindungen umfassen vorzugsweise

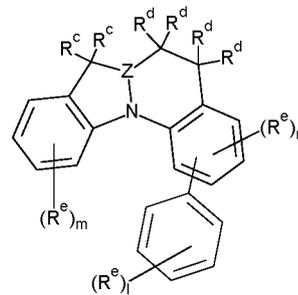
Elektronentransportgruppen und sind daher als Matrixmaterialien besonders geeignet.

In einer weiterhin bevorzugten Ausgestaltung kann vorgesehen sein, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine Struktur der Formeln (III-1) bis (III-34) umfassen, wobei die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders bevorzugt ausgewählt sein können aus den Verbindungen der Formeln (III-1) bis (III-34),

10

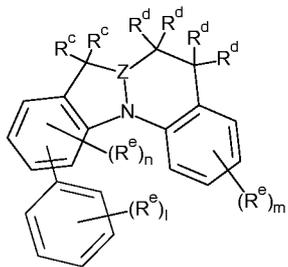


Formel (III-1)

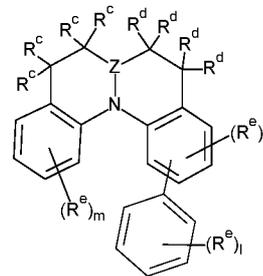


Formel (III-2)

15



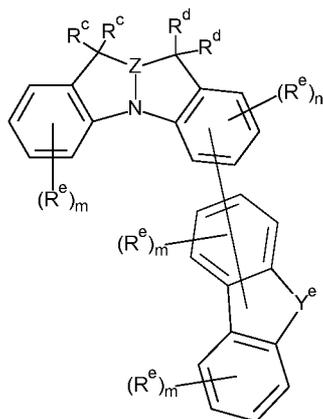
Formel (III-3)



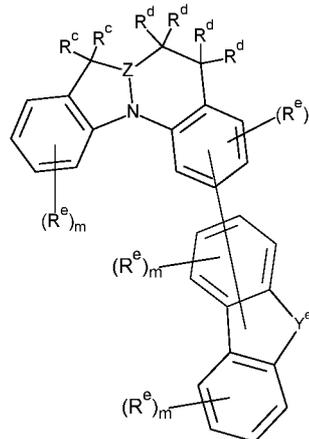
Formel (III-4)

20

25



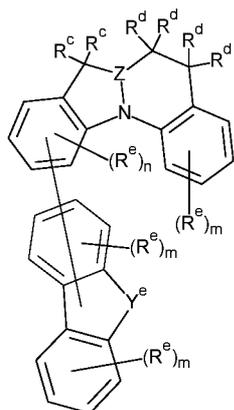
Formel (III-5)



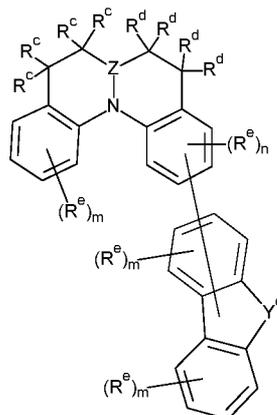
Formel (III-6)

30

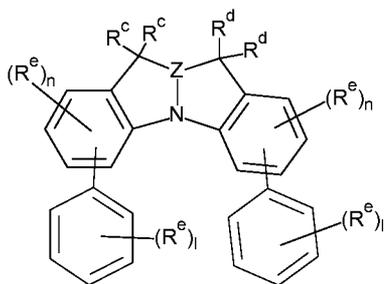
35



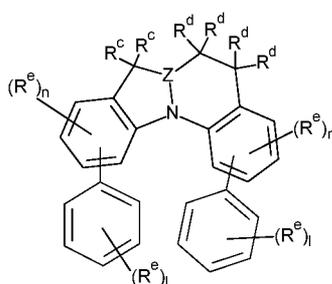
Formel (III-7)



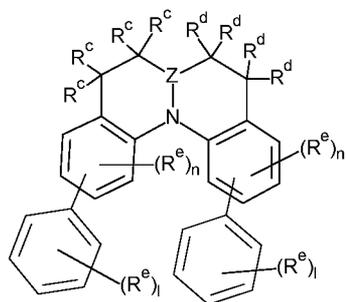
Formel (III-8)



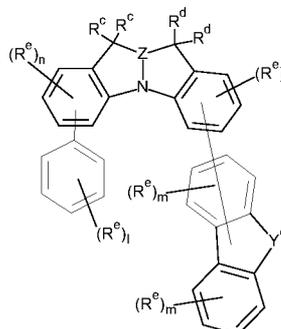
Formel (III-9)



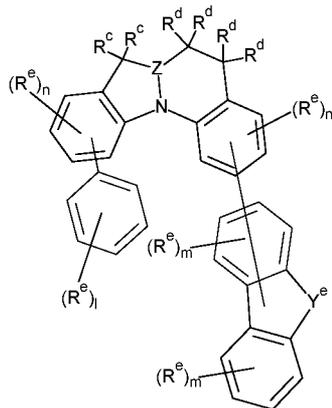
Formel (III-10)



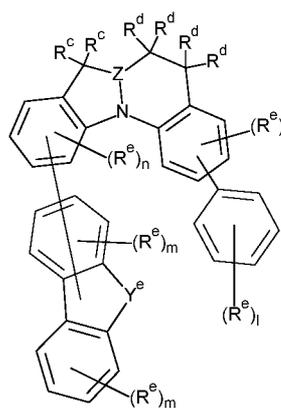
Formel (III-11)



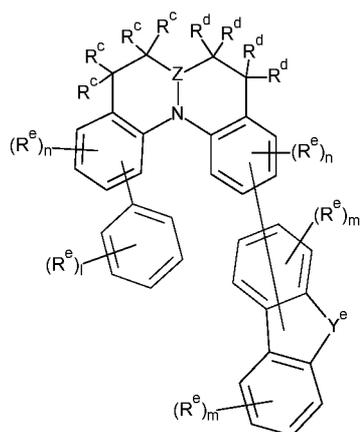
Formel (III-12)



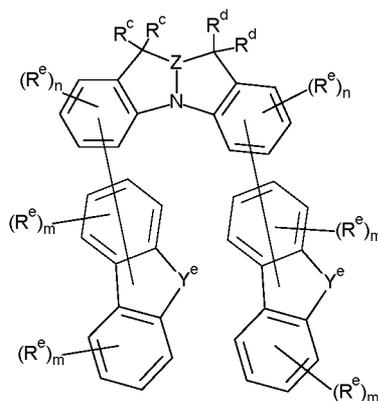
Formel (III-13)



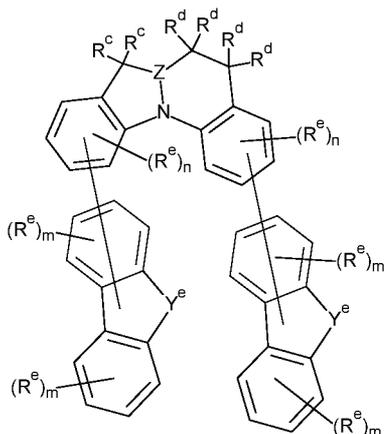
Formel (III-14)



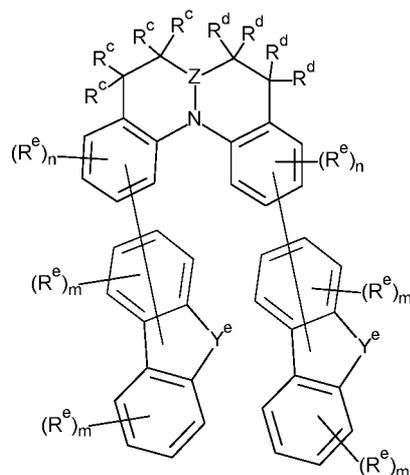
Formel (III-15)



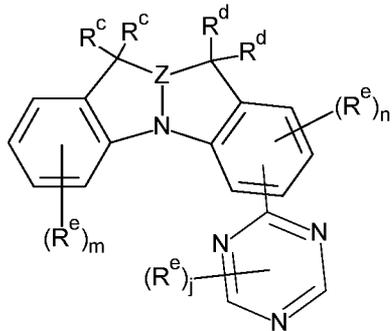
Formel (III-16)



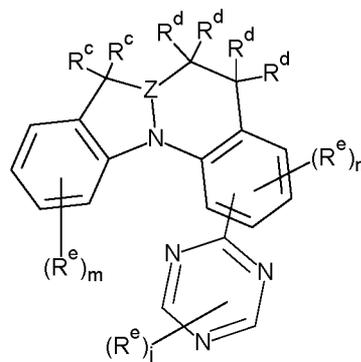
Formel (III-17)



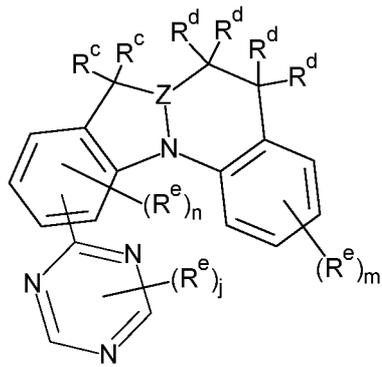
Formel (III-18)



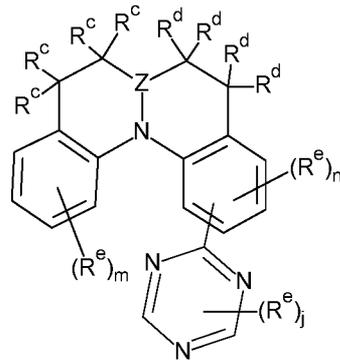
Formel (III-19)



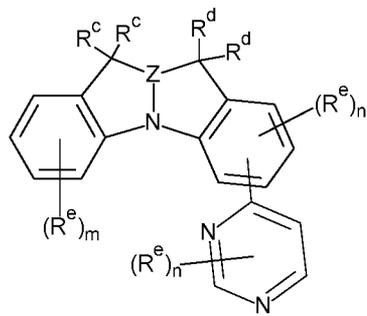
Formel (III-20)



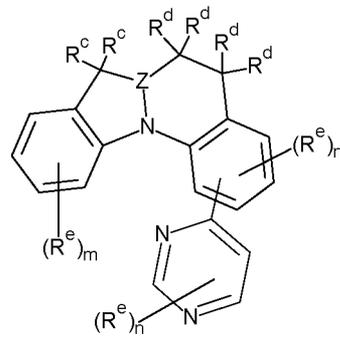
Formel (III-21)



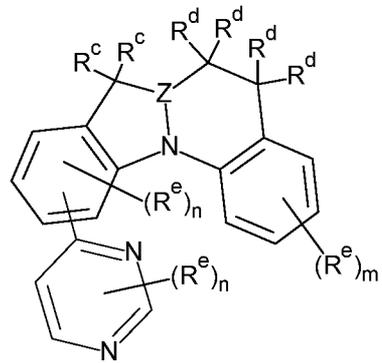
Formel (III-22)



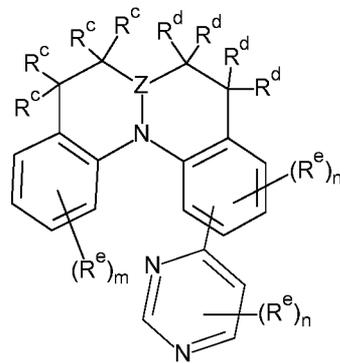
Formel (III-23)



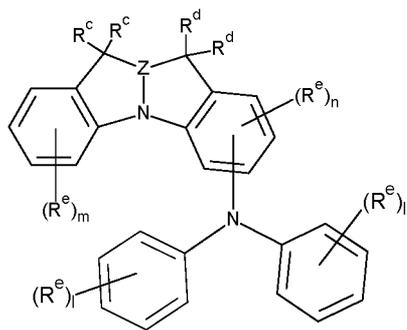
Formel (III-24)



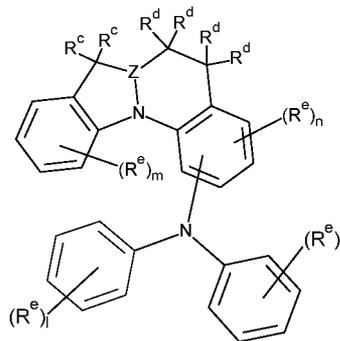
Formel (III-25)



Formel (III-26)

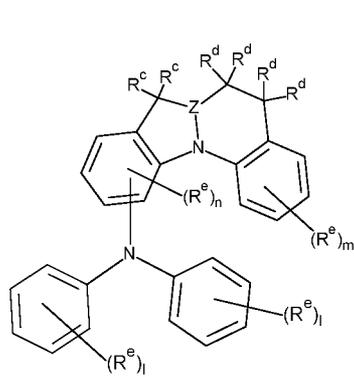


Formel (III-27)

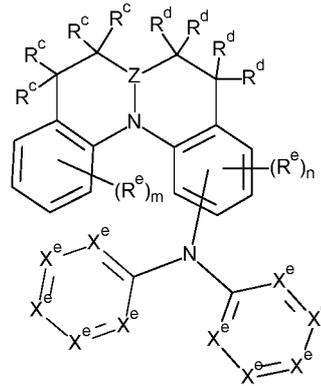


Formel (III-28)

5

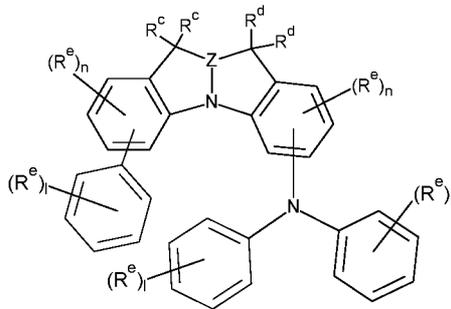


Formel (III-29)

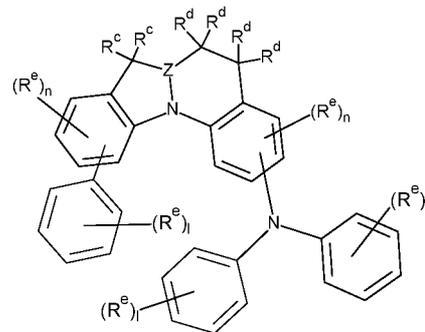


Formel (III-30)

10



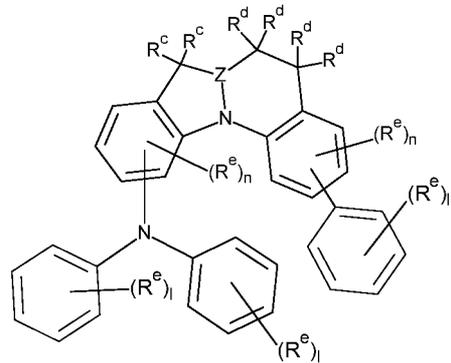
Formel (III-31)



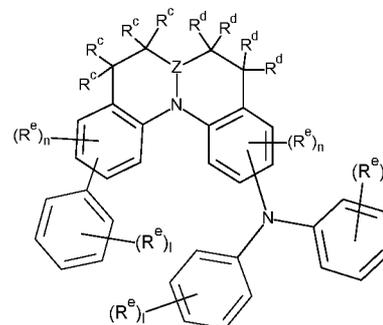
Formel (III-32)

15

20



Formel (III-33)



Formel (III-34)

25

30

wobei die Symbole Z, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> und R<sup>e</sup> die zuvor, insbesondere für Formel (I) genannten Bedeutungen aufweisen und für die weiteren Symbole gilt:

Y<sup>e</sup> steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>e</sup>, C=C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>e</sup>), P(R<sup>e</sup>) oder P(=O)R<sup>e</sup>, vorzugsweise für N(R<sup>e</sup>), O, S, C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub> oder Si(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, besonders bevorzugt für N(R<sup>e</sup>), O oder S, wobei R<sup>e</sup> die in Anspruch 1

35

- 30 -

genannte Bedeutung aufweist, oder für den Fall, dass eine Gruppe an die Struktur bindet, für N-, C(R<sup>e</sup>)-, Si(R<sup>e</sup>)- oder Ge(R<sup>e</sup>)-;

j ist 0, 1 oder 2;

5 n ist 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2;

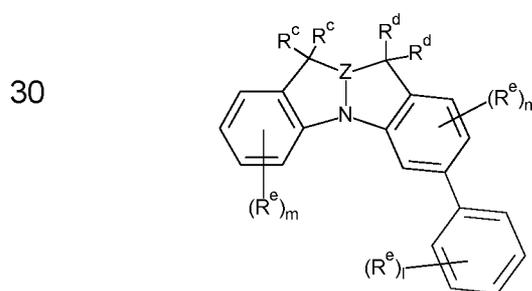
m ist 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 0, 1 oder 2;

10 l ist 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 0, 1 oder 2.

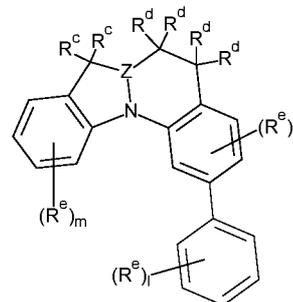
Hierbei sind Strukturen/Verbindungen der Formeln (III-1) bis (III-5), (III-9), (III-11), (III-12), (III-16), (III-19) und (III-23) bevorzugt und Strukturen/Verbindungen der Formeln (III-1) bis (III-5), (III-9), (III-11), (III-12), (III-16) und (III-19) besonders bevorzugt und Strukturen/  
15 Verbindungen der Formeln (III-9), (III-12) und (III-19) ganz besonders bevorzugt.

Die Summe der Indices j, m, n und l in Strukturen/Verbindungen der Formeln (III-1) bis (III-34) beträgt vorzugsweise höchstens 6, insbesondere  
20 bevorzugt höchstens 4 und besonders bevorzugt höchstens 2.

Ferner kann vorgesehen sein in einer besonders bevorzugten Ausgestaltung, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine Struktur der Formeln (IV-1) bis (IV-48) umfassen, wobei die erfindungsgemäßen  
25 Verbindungen besonders bevorzugt ausgewählt sein können aus den Verbindungen der Formeln (IV-1) bis (IV-48),

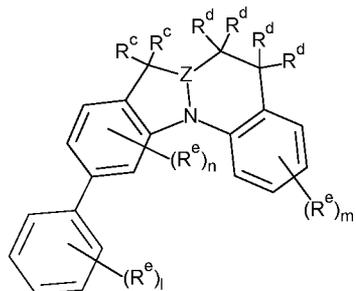


Formel (IV-1)

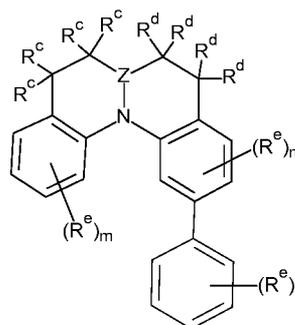


Formel (IV-2)

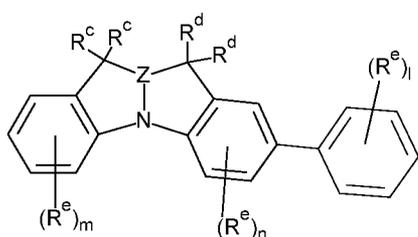
35



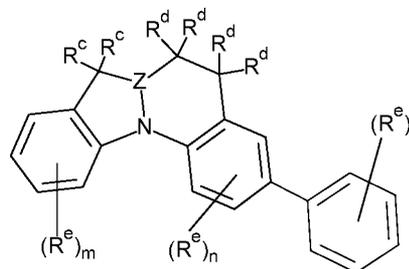
Formel (IV-3)



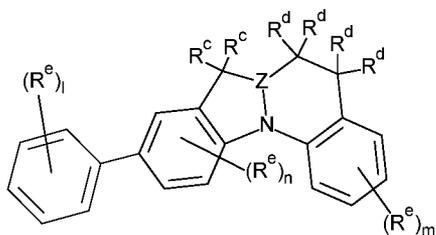
Formel (IV-4)



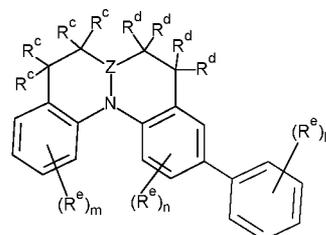
Formel (IV-5)



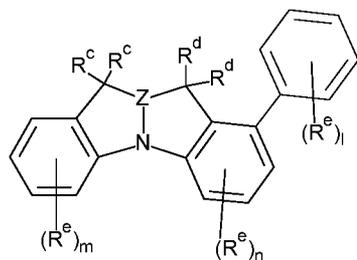
Formel (IV-6)



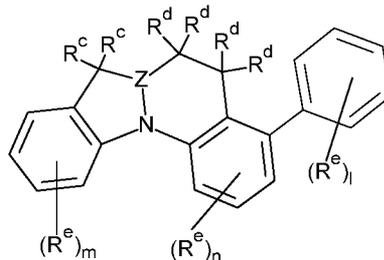
Formel (IV-7)



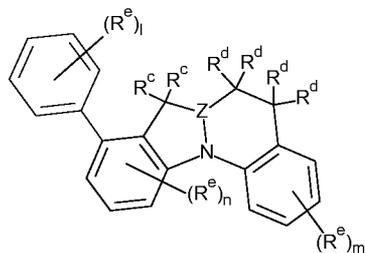
Formel (IV-8)



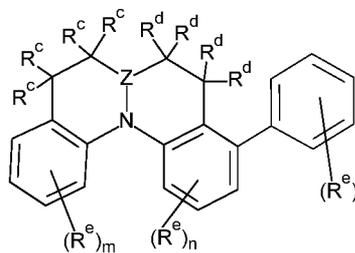
Formel (IV-9)



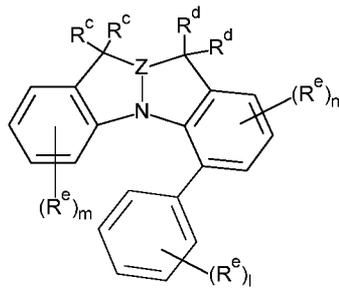
Formel (IV-10)



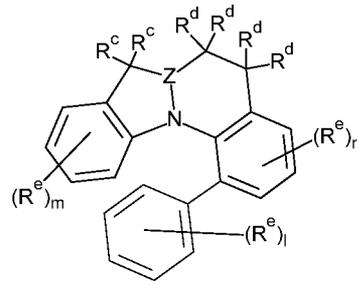
Formel (IV-11)



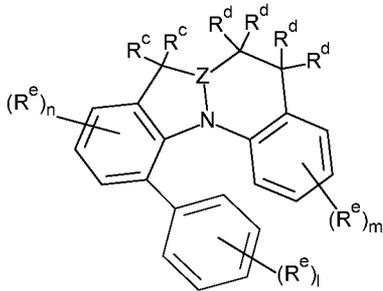
Formel (IV-12)



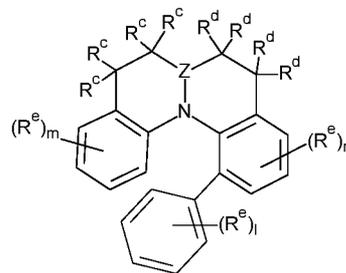
Formel (IV-13)



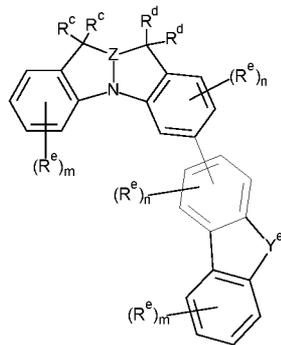
Formel (IV-14)



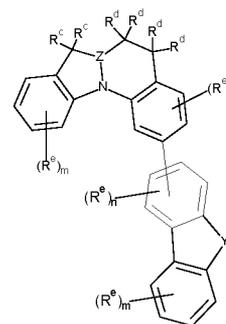
Formel (IV-15)



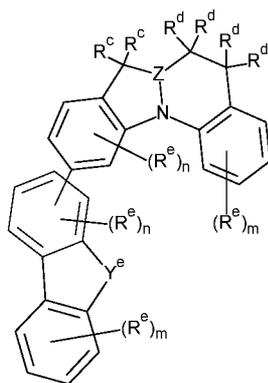
Formel (IV-16)



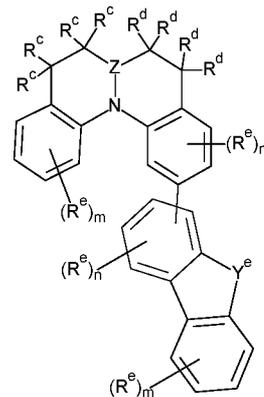
Formel (IV-17)



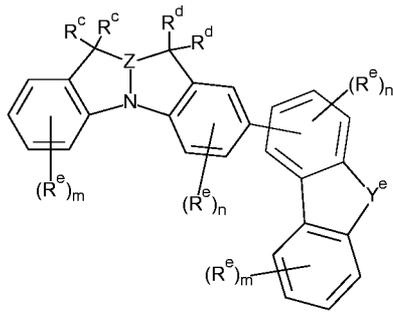
Formel (IV-18)



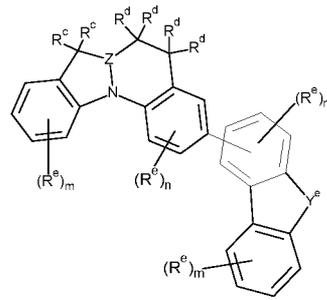
Formel (IV-19)



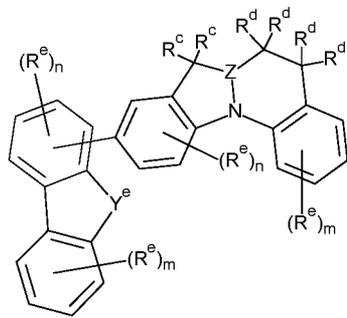
Formel (IV-20)



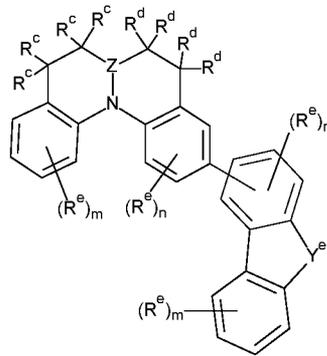
Formel (IV-21)



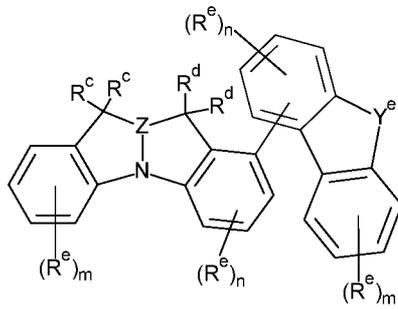
Formel (IV-22)



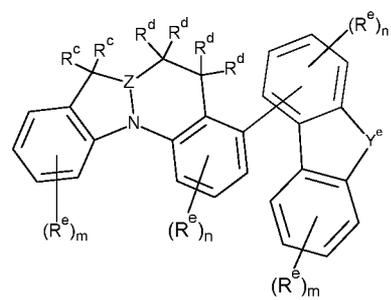
Formel (IV-23)



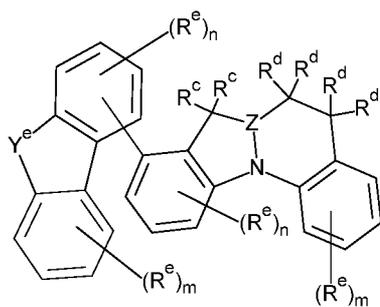
Formel (IV-24)



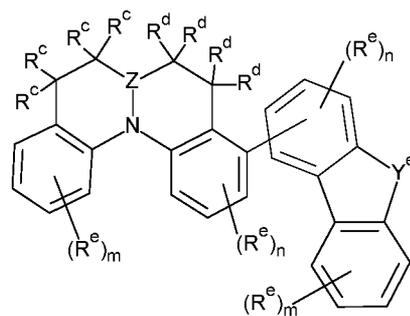
Formel (IV-25)



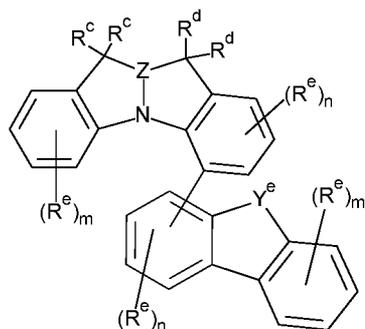
Formel (IV-26)



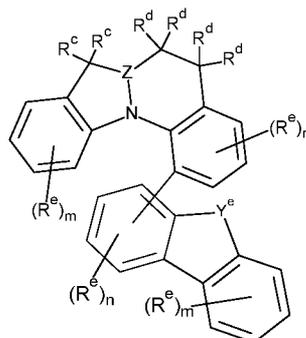
Formel (IV-27)



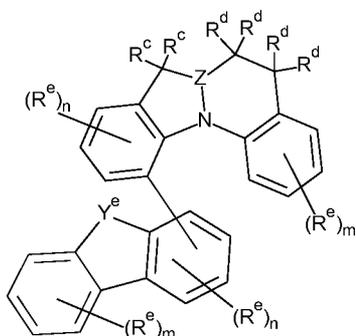
Formel (IV-28)



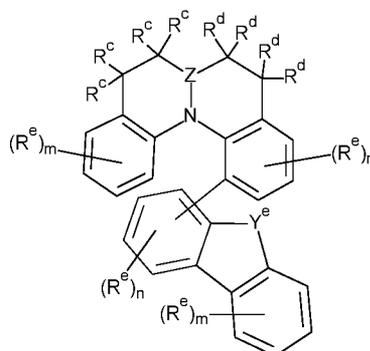
Formel (IV-29)



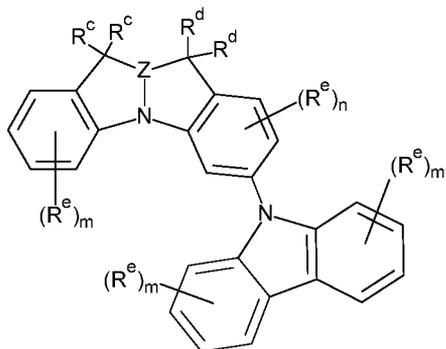
Formel (IV-30)



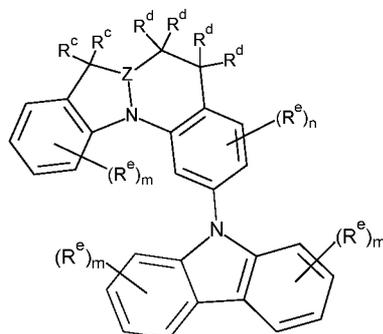
Formel (IV-31)



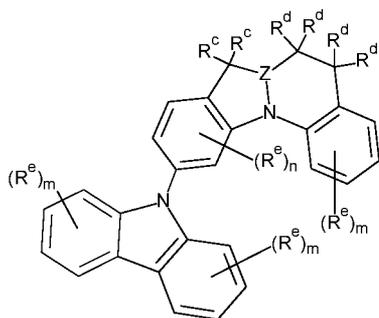
Formel (IV-32)



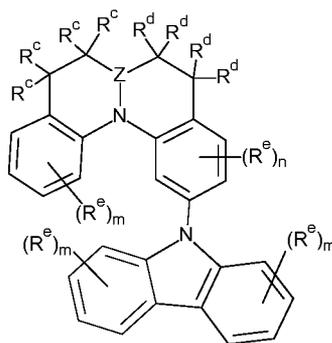
Formel (IV-33)



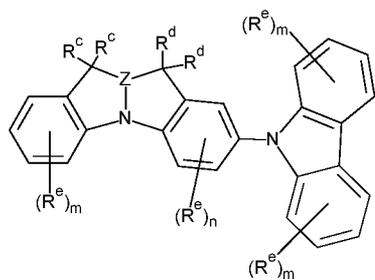
Formel (IV-34)



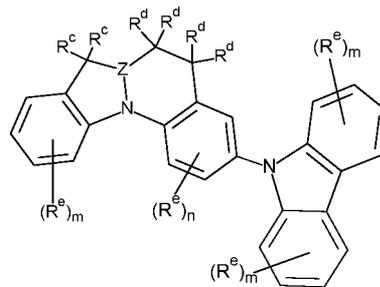
Formel (IV-35)



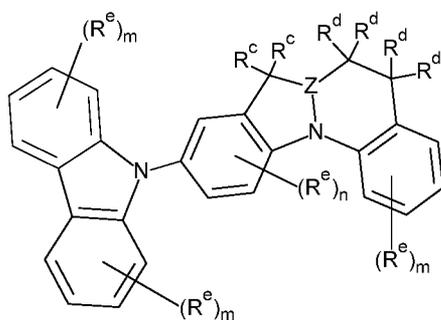
Formel (IV-36)



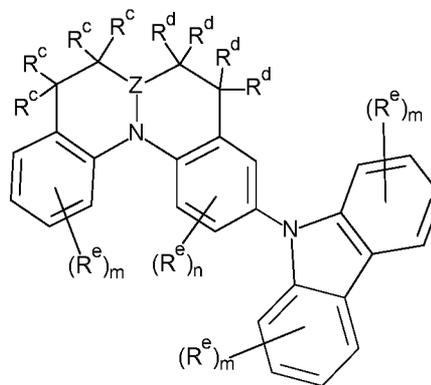
Formel (IV-37)



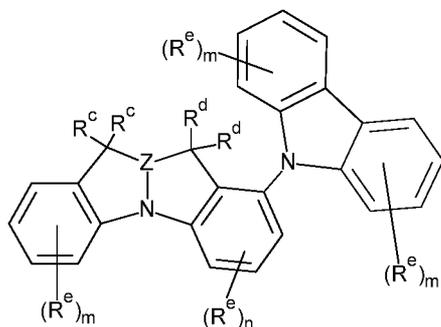
Formel (IV-38)



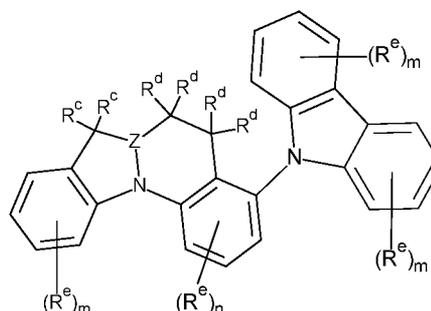
Formel (IV-39)



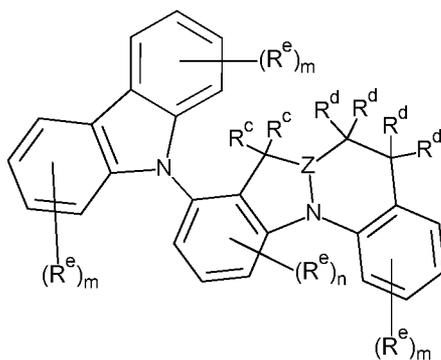
Formel (IV-40)



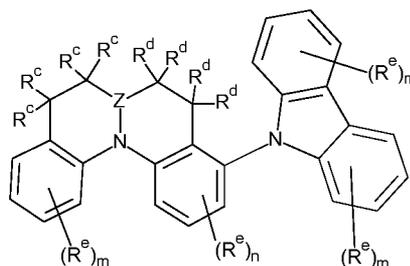
Formel (IV-41)



Formel (IV-42)

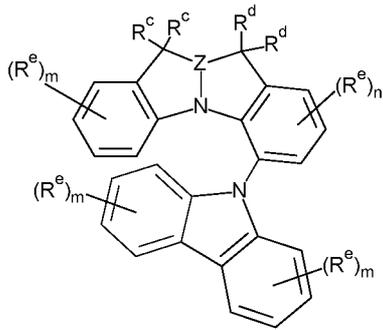


Formel (IV-43)

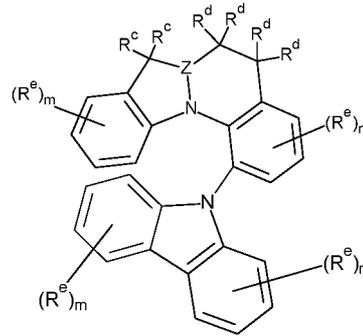


Formel (IV-44)

5

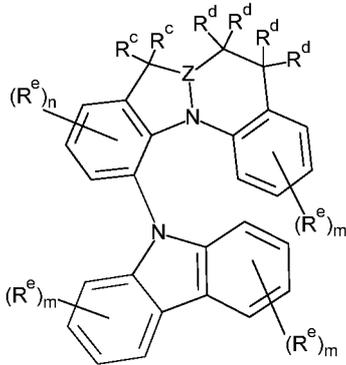


Formel (IV-45)

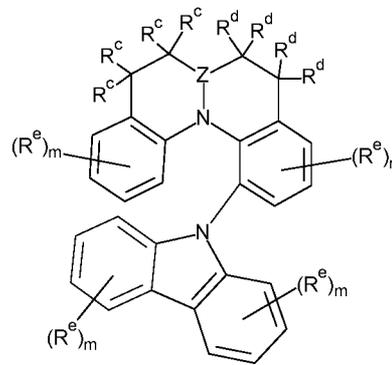


Formel (IV-46)

10



Formel (IV-47)



Formel (IV-48)

15

20

wobei die Symbole Z, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> und R<sup>e</sup> die zuvor, insbesondere für Formel (I) genannten Bedeutungen aufweisen und für die weiteren Symbole gilt:

25

Y<sup>e</sup> steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>e</sup>, C=C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>e</sup>), P(R<sup>e</sup>) oder P(=O)R<sup>e</sup>, vorzugsweise für N(R<sup>e</sup>), O, S, C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub> oder Si(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, besonders bevorzugt für N(R<sup>e</sup>), O oder S;

30

n ist 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2;

m ist 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 0, 1 oder 2;

l ist 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 0, 1 oder 2.

35

Hierbei sind Strukturen/Verbindungen der Formeln (IV-1) bis (IV-8), (IV-17) bis (IV-24) und (IV-33) bis (IV-40) bevorzugt, Strukturen/Verbindungen der Formeln (IV-1), (IV-4), (IV-5), (IV-8), (IV-17), (IV-20), (IV-21), (IV-24),

- 37 -

(IV-33), (IV-36), (IV-37) und (IV-40) besonders bevorzugt und Strukturen/Verbindungen der Formeln IV-1), (IV-5), (IV-17), (IV-21), (IV-33) und (IV-37) ganz besonders bevorzugt.

5 Die Summe der Indices m, n und l in Strukturen/Verbindungen der Formeln (IV-1) bis (IV-48) beträgt vorzugsweise höchstens 6, insbesondere bevorzugt höchstens 4 und besonders bevorzugt höchstens 2.

10 Wenn zwei Reste, die insbesondere ausgewählt sein können aus R, R<sup>e</sup>, R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup>, miteinander ein Ringsystem bilden, so kann dieses mono- oder polycyclisch, aliphatisch, heteroaliphatisch, aromatisch oder heteroaromatisch sein. Für den Fall, dass Reste mit einer Gruppe R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> und/oder R<sup>d</sup> ein Ringsystem bilden, so kann dieses mono- oder polycyclisch, aliphatisch oder heteroaliphatisch sein. Hierbei können zwei  
15 Reste R<sup>c</sup> und/oder R<sup>d</sup> ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem darstellen, welches verknüpft ist, beispielsweise können zwei Reste R<sup>c</sup> und/oder R<sup>d</sup> eine Fluorengruppe oder eine Phenanthrenylgruppe etc. bilden. Dabei können die Reste, die miteinander ein  
20 Ringsystem bilden, benachbart sein, d.h. dass diese Reste an dasselbe Kohlenstoffatom oder an Kohlenstoffatome, die direkt aneinander gebunden sind, gebunden sind, oder sie können weiter voneinander entfernt sein.

25 In einer bevorzugten Weiterbildung der vorliegenden Erfindung kann vorgesehen sein, dass mindestens zwei, vorzugsweise benachbarte Reste R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup> mit den weiteren Gruppen, an die die zwei Reste R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup> binden, einen kondensierten Ring bilden. In einer bevorzugten  
Ausgestaltung kann vorgesehen sein, dass sich Ringstrukturen bilden, die in der Druckschrift WO 2022/079068 A1, eingereicht am 13.10.2021 beim  
30 Europäischen Patentamt unter der Anmeldenummer PCT/EP2021/078240 beschrieben sind, wobei zu Offenbarungszwecken die Beschreibung der in diesen Druckschriften dargelegten kondensierten Ringstrukturen, die durch die Ringelemente der Formeln (RA-1) bis (RA-12), (RA-1a) bis  
(RA-4f) und/oder (RB) auf Seiten 37 bis 40 der Druckschrift  
35 WO 2022/079068 A1 beschrieben werden, durch Referenz hierauf in die

- 38 -

vorliegende Anmeldung eingefügt werden. Die zuvor dargelegten und in der Druckschrift WO 2022/079068 A1 näher ausgeführten Ringstrukturen, die vorzugsweise die Ringelemente der Formeln (RA-1) bis (RA-12) und (RA-1a) bis (RA-4f) umfassen, führen insbesondere zu

5 erfindungsgemäßen Strukturen/Verbindungen, die einen überraschend niedrigen Brechungsindex aufweisen.

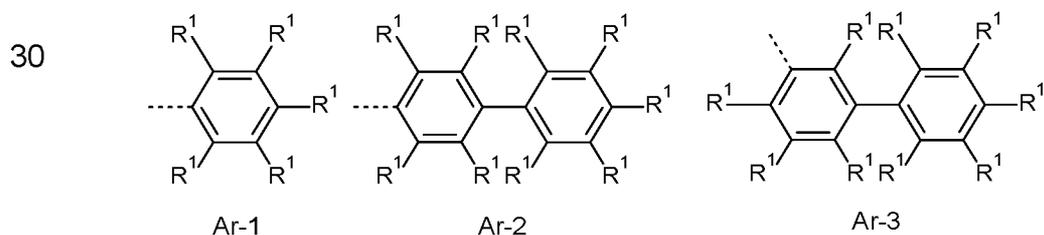
Weiterhin kann vorgesehen sein, dass die Substituenten R, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemäß obigen Formeln mit den Ringatomen des Ringsystems, an das die Substituenten R, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

10 binden, kein kondensiertes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, besonders bevorzugt kein Ringsystem. Dies schließt die Bildung eines kondensierten aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystems mit möglichen Substituenten R<sup>2</sup> ein, die an die Substituenten R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup> und R<sup>1</sup> gebunden sein können.

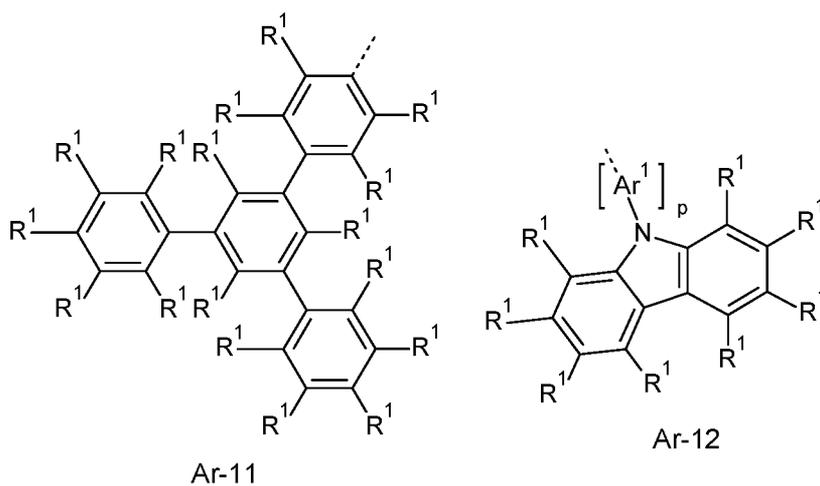
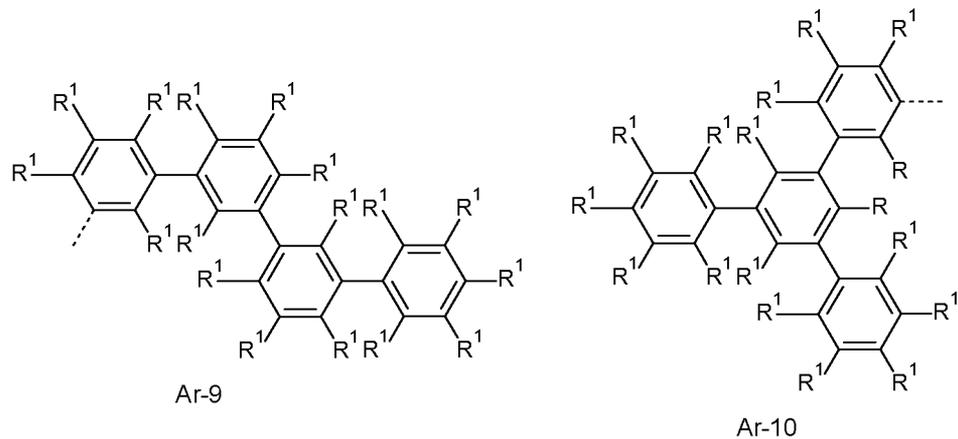
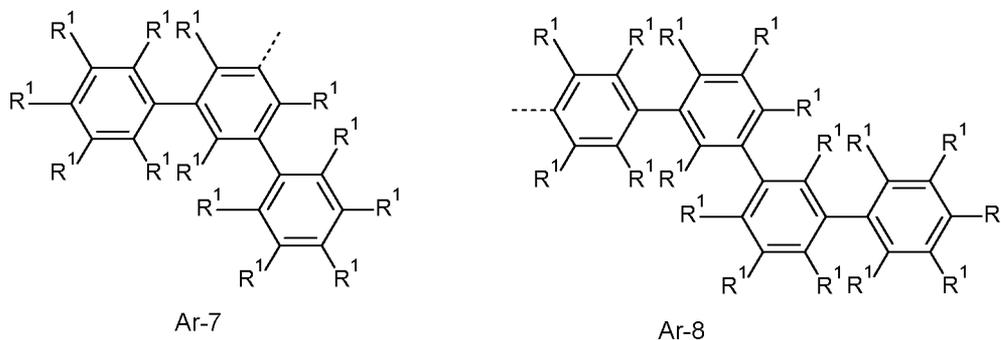
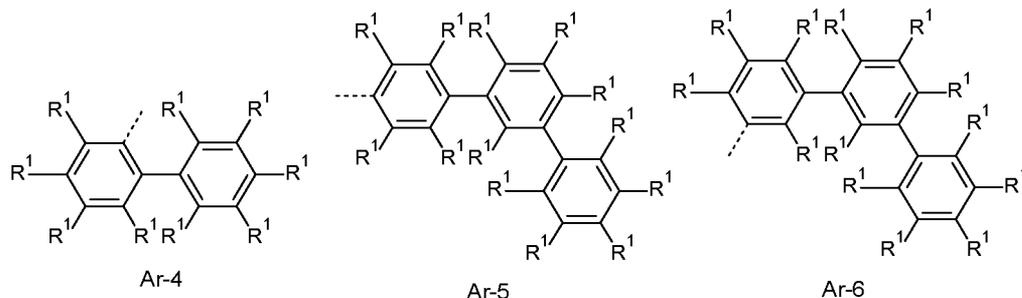
15 Ferner kann vorgesehen sein, dass mindestens ein Rest R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einem

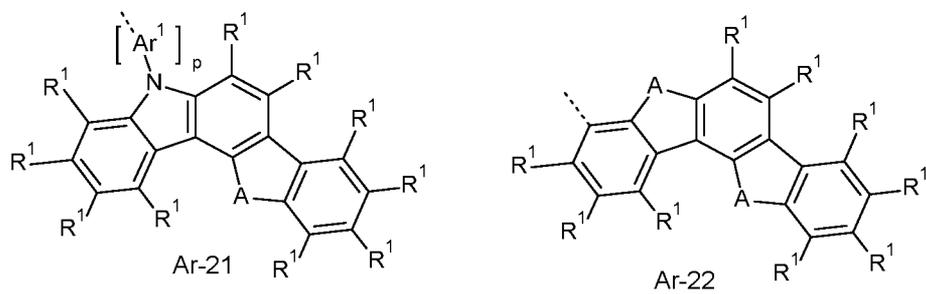
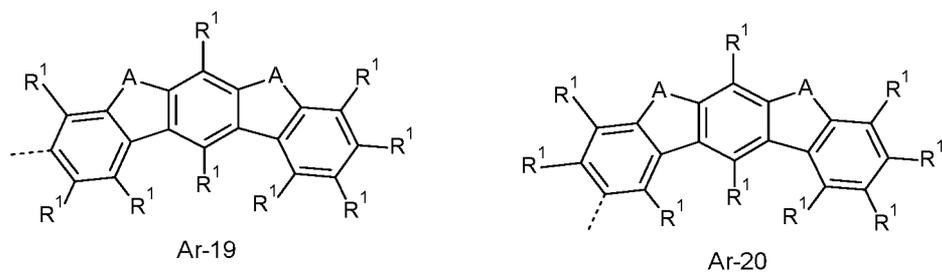
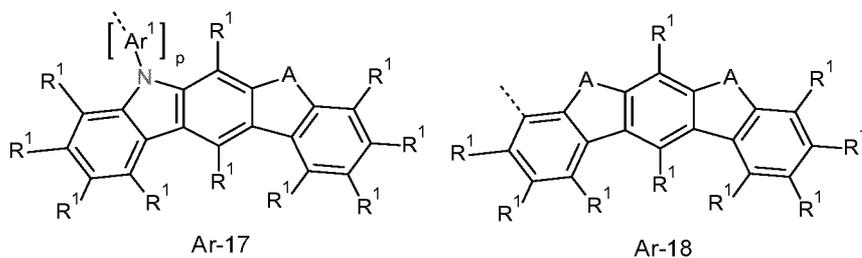
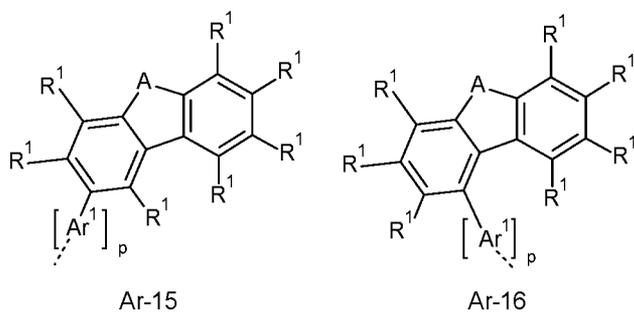
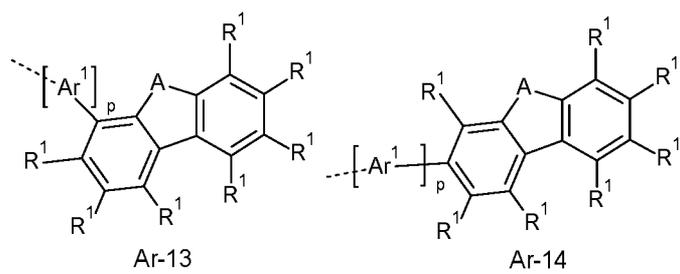
20 aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem ausgewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln Ar-1 bis Ar-76, vorzugsweise der Rest R<sup>e</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D oder einem aromatischen oder

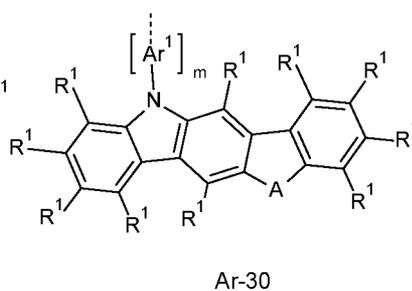
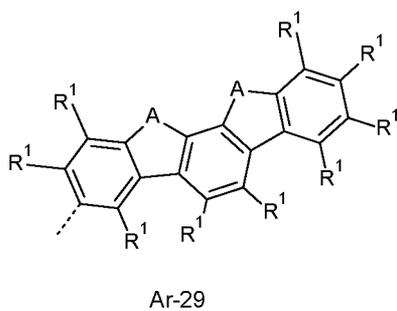
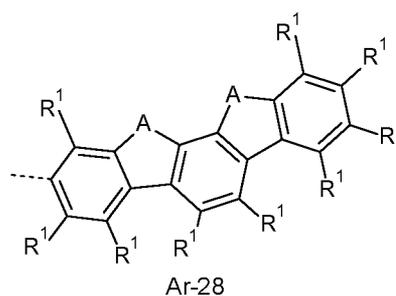
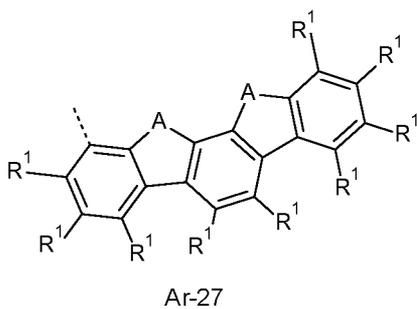
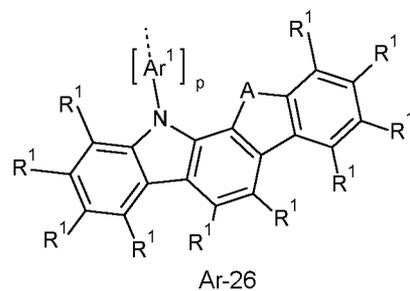
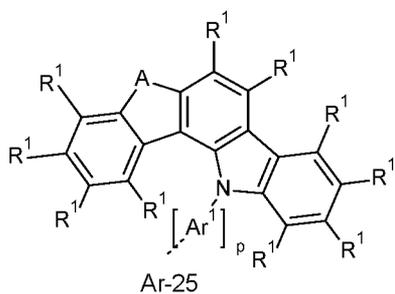
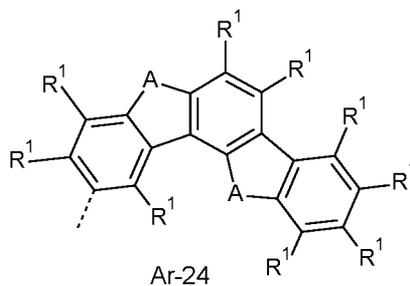
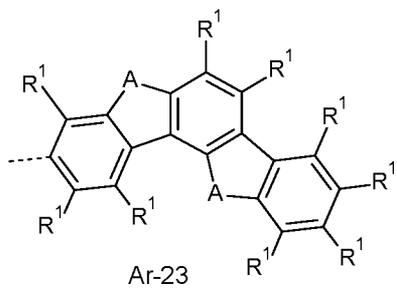
25 heteroaromatischen Ringsystem ausgewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln Ar-1 bis Ar-76, und/oder die Gruppe Ar' gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus den Gruppen der folgenden Formeln Ar-1 bis Ar-76,

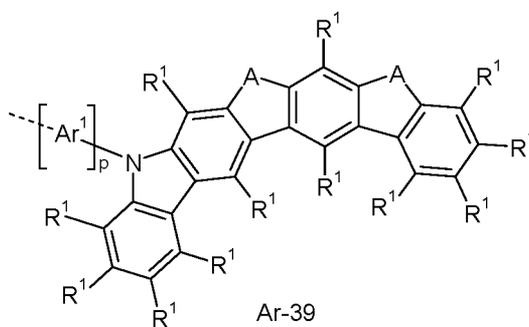
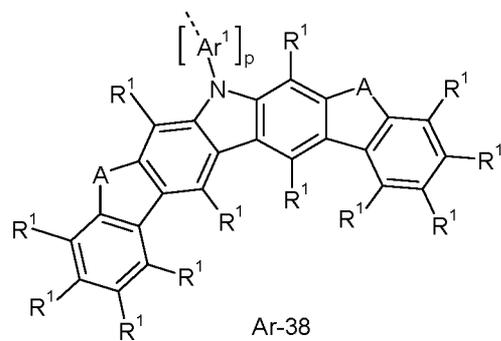
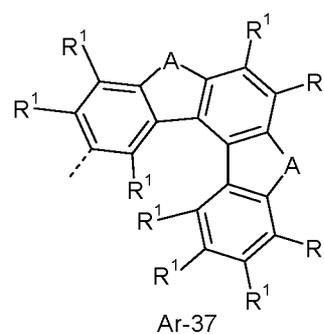
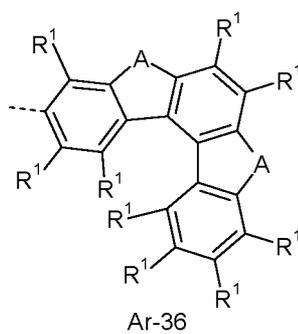
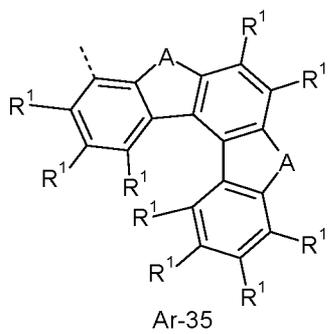
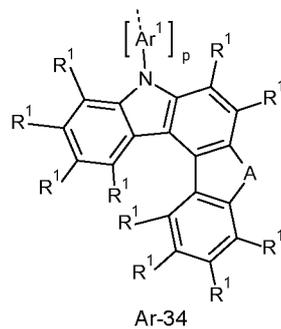
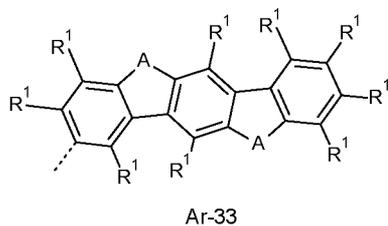
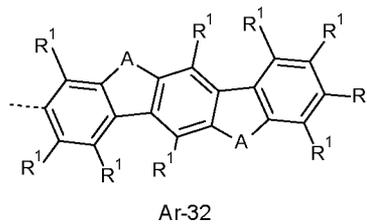
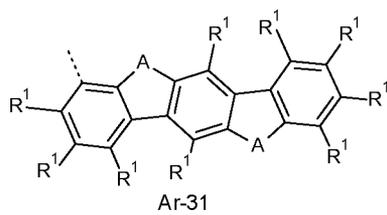


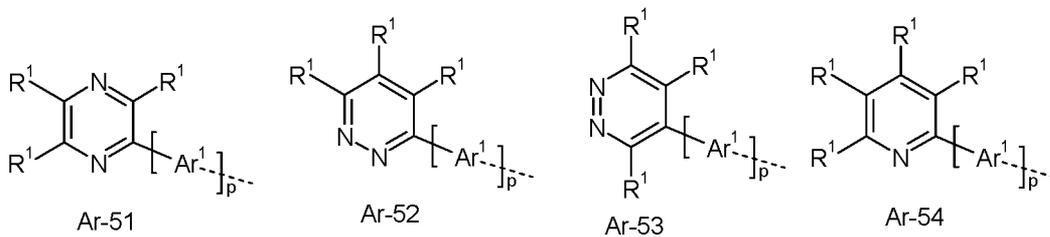
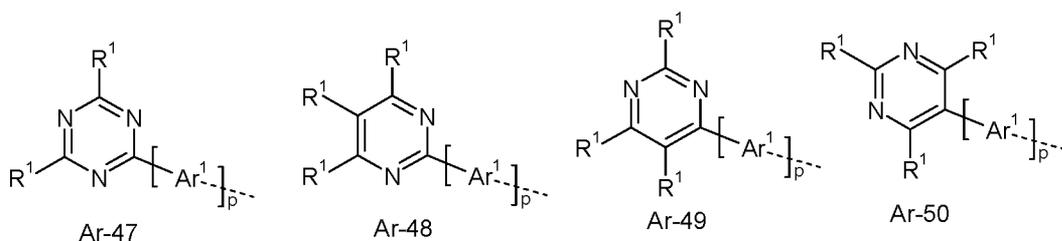
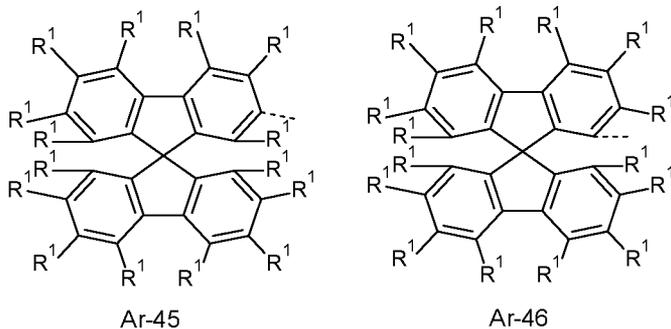
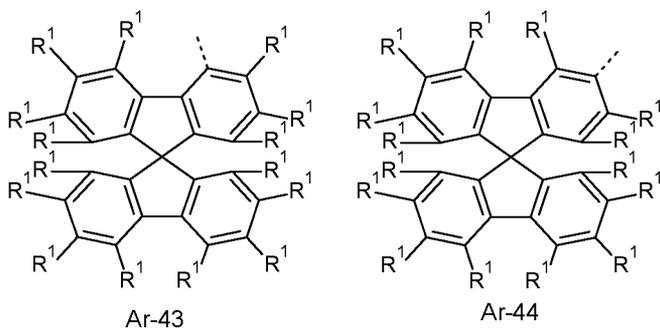
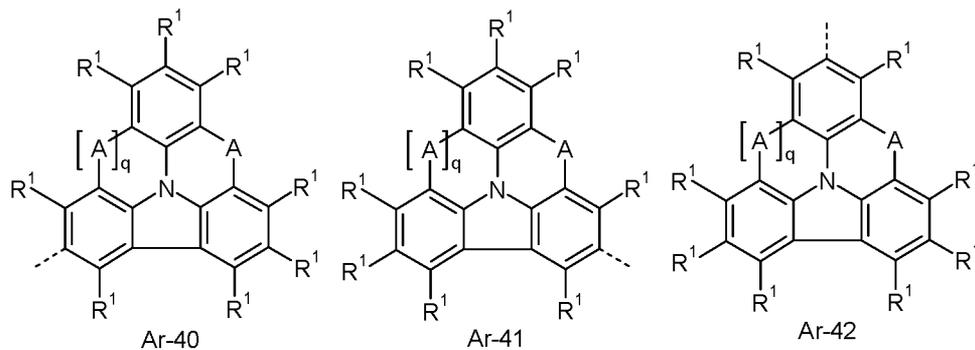
35

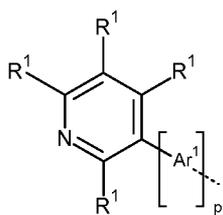




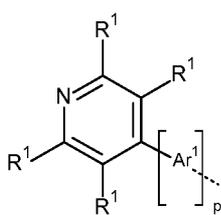




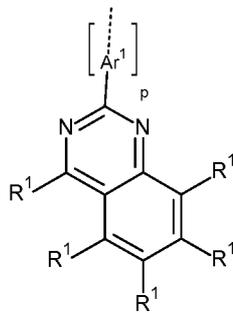




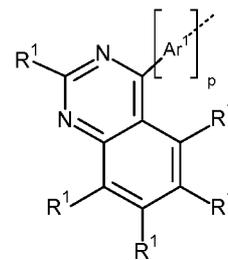
Ar-55



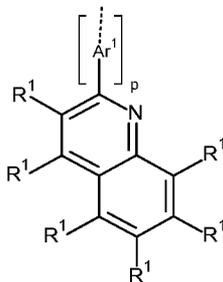
Ar-56



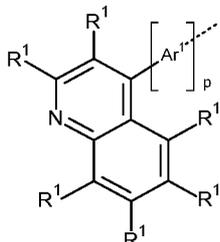
Ar-57



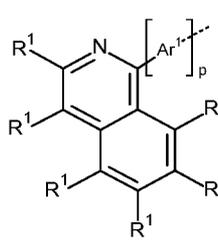
Ar-58



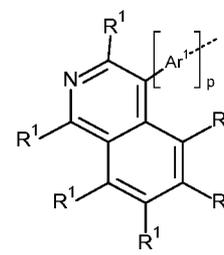
Ar-59



Ar-60



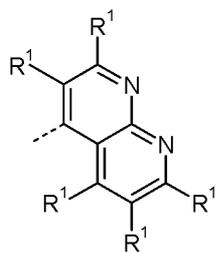
Ar-61



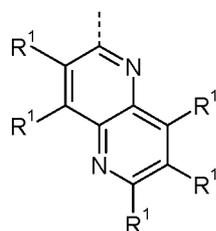
Ar-62



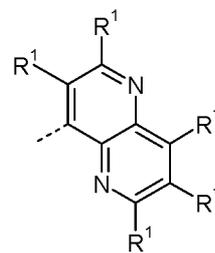
Ar-63



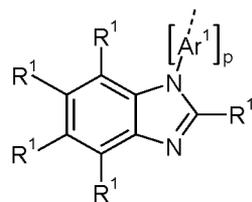
Ar-64



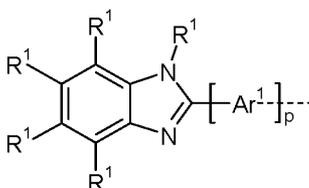
Ar-65



Ar-66

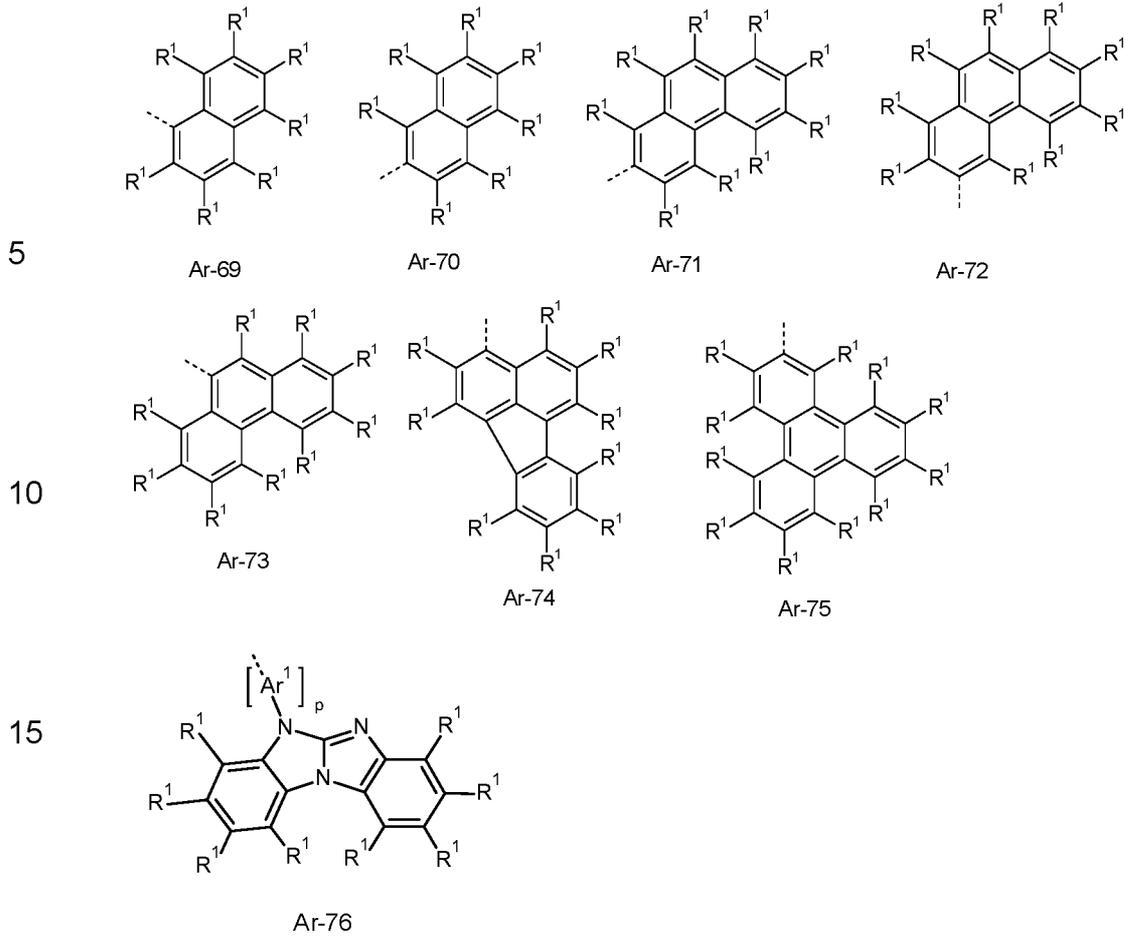


Ar-67



Ar-68

- 45 -



20

wobei  $R^1$  die oben genannten Bedeutungen aufweist, die gestrichelte Bindung die Bindung an die entsprechende Gruppe darstellt und weiterhin gilt:

25

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

30

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

p ist 0 oder 1, wobei  $p = 0$  bedeutet, dass die Gruppe  $Ar^1$  nicht vorhanden ist und dass die entsprechende aromatische bzw. heteroaromatische Gruppe direkt an den entsprechenden Rest gebunden ist;

35

- 46 -

q ist 0 oder 1, wobei  $q = 0$  bedeutet, dass an dieser Position keine Gruppe A gebunden ist und an die entsprechenden Kohlenstoffatome statt dessen Reste  $R^1$  gebunden sind.

5 Hierbei sind Strukturen der Formeln (Ar-1), (Ar-2), (Ar-3), (Ar-12), (Ar-13), (Ar-14), (Ar-15), (Ar-16), (Ar-40), (Ar-41), (Ar-42), (Ar-43), (Ar-44), (Ar-45), (Ar-46), (Ar-69), (Ar-70), (Ar-76), bevorzugt und Strukturen der Formeln (Ar-1), (Ar-2), (Ar-3), (Ar-12), (Ar-13), (Ar-14), (Ar-15), (Ar-16) besonders bevorzugt.

10 Wenn die oben genannten Gruppen für Strukturen der Formeln (Ar-1) bis (Ar-76) mehrere Gruppen A aufweisen, so kommen hierfür alle Kombinationen aus der Definition von A in Frage. Bevorzugte Ausführungsformen sind dann solche, in denen eine Gruppe A für  $NR^1$  und die andere Gruppe A für  $C(R^1)_2$  steht oder in denen beide Gruppen A für  $NR^1$  stehen oder in denen beide Gruppen A für O stehen.

15 Wenn A für  $NR^1$  steht, steht der Substituent  $R^1$ , der an das Stickstoffatom gebunden ist, bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch  
20 einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht dieser Substituent  $R^1$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches keine kondensierten Arylgruppen aufweist und welches keine kondensierten Heteroarylgruppen, in  
25 denen zwei oder mehr aromatische bzw. heteroaromatische 6-Ring-Gruppen direkt aneinander ankondensiert sind, aufweist, und welches jeweils auch durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann. Bevorzugt sind Phenyl, Biphenyl, Terphenyl und Quaterphenyl. Bevorzugt  
30 sind weiterhin Triazin, Pyrimidin und Chinazolin, wie vorne für Ar-47 bis Ar-50, Ar-57 und Ar-58 aufgeführt, wobei diese Strukturen statt durch  $R^1$  durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein können.

35 Wenn A für  $C(R^1)_2$  steht, stehen die Substituenten  $R^1$ , die an dieses Kohlenstoffatom gebunden sind, bevorzugt gleich oder verschieden bei

- 47 -

5 jedem Auftreten für eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder für eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt steht  $R^1$  für eine Methylgruppe oder für eine Phenylgruppe. Dabei können die Reste  $R^1$  auch miteinander ein Ringsystem bilden, was zu einem Spirosystem führt.

10 In einer bevorzugten Ausgestaltung kann vorgesehen sein, die Gruppe Z für  $C(R^a)$  steht und die Gruppe  $R^a$  gewählt ist aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 15 C-Atomen, wobei die Alkylgruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen steht, das jeweils durch einen oder mehrere  
15 Reste  $R^1$  substituiert sein kann, vorzugsweise H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 15 C-Atomen oder einer Phenylgruppe, die jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein können, vorzugsweise deuteriert sein können.  
20

Weiterhin kann vorgesehen sein, dass die Gruppe Z für  $Si(R^b)$  oder  $Ge(R^b)$ , vorzugsweise für  $Si(R^b)$  steht und die Gruppe  $R^b$  gewählt ist aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 15 C-Atomen, wobei die  
25 Alkylgruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen steht, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann, vorzugsweise einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder  
30 cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 15 C-Atomen oder einer Phenylgruppe, die jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein können, vorzugsweise deuteriert sein können.

35 Im Folgenden werden bevorzugte Reste  $R^c$  und  $R^d$  beschrieben.

- 48 -

Vorzugsweise kann vorgesehen sein, dass die an ein C-Atom gebundenen Gruppen  $R^c$  gleich sind.

5 Weiterhin kann vorgesehen sein, dass die an verschiedene C-Atome gebundenen Gruppen  $R^c$  gleich sind.

Ferner kann bevorzugt vorgesehen sein, dass die an ein C-Atom gebundenen Gruppen  $R^d$  gleich sind.

10 Weiterhin kann vorgesehen sein, dass die an verschiedene C-Atome gebundenen Gruppen  $R^d$  gleich sind.

Darüber hinaus kann vorgesehen sein, dass die an verschiedene C-Atome gebundenen Gruppen  $R^c$  oder  $R^d$  verschieden sind.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform kann vorgesehen sein, dass die Gruppen  $R^c$ ,  $R^d$  für H oder D stehen.

20 Weiterhin kann vorgesehen sein, dass die an ein C-Atom gebundenen Gruppen  $R^c$  oder die an ein C-Atom gebundenen Gruppen  $R^d$  ausgewählt sind aus geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein können, vorzugsweise deuteriert sein können, dabei können zwei oder mehrere, vorzugsweise benachbarte Substituenten  $R^c$ ,  $R^d$  miteinander ein Ringsystem bilden.

25  
30  
35 Darüber hinaus kann vorgesehen sein, dass die an ein C-Atom gebundenen Gruppen  $R^c$ ,  $R^d$  ausgewählt sind aus aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein können, vorzugsweise Phenylgruppen darstellen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein können, vorzugsweise deuteriert sein können, dabei können zwei oder mehrere, vorzugsweise benachbarte Substituenten  $R^c$ ,  $R^d$  miteinander ein Ringsystem bilden.

- 49 -

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $R^c$  und  $R^d$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann.

10 Ferner kann vorgesehen sein, dass mindestens ein Rest  $R^c$  und/oder  $R^d$ , vorzugsweise ein Substituent  $R^c$  und/oder  $R^d$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, oder einer Gruppe  $N(Ar')_2$ , besonders bevorzugt ist  
15 mindestens ein Substituent  $R^c$  und/oder  $R^d$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann. In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bilden die Substituenten  $R^c$  und/oder  $R^d$  entweder einen kondensierten Ring oder der Rest  $R^c$  und/oder  $R^d$  ist gleich oder  
20 verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, oder einer Gruppe  $N(Ar')_2$ . Besonders bevorzugt ist der Rest  $R^c$  und/oder  $R^d$ , vorzugsweise der Substituent  $R^c$  und/oder  $R^d$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann.

35 Im Folgenden werden bevorzugte Reste  $R^e$  beschrieben.

- 50 -

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $R^e$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN,  $Si(R^1)_3$ ,  $Ge(R^1)_3$ , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann.

10

15 In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Rest  $R^e$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann.

20

25 Ferner kann vorgesehen sein, dass mindestens ein Rest  $R^e$ , vorzugsweise ein Substituent  $R^e$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, oder einer Gruppe  $N(Ar^i)_2$ , besonders bevorzugt ist mindestens ein Substituent  $R^e$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann. In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bilden die Substituenten  $R^e$  entweder einen kondensierten Ring oder der Rest  $R^e$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches mit einem

30  
35

- 51 -

oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, oder einer Gruppe  $N(Ar')_2$ . Besonders bevorzugt ist der Rest  $R^e$ , vorzugsweise der Substituent  $R^e$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann.

Ferner kann vorgesehen sein, dass mindestens ein Rest  $R^c$ ,  $R^d$  und/oder  $R^e$ , vorzugsweise mindestens ein Rest  $R^e$ , ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen darstellt, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann.

Bevorzugt kann vorgesehen sein, dass mindestens ein Rest, vorzugsweise ein Substituent  $R^c$ ,  $R^d$  und/oder  $R^e$ , besonders bevorzugt mindestens ein Rest  $R^e$ , ausgewählt ist aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Naphthalin, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Isochinolin, Chinazolin, Chinoxalin, Phenanthren oder Triphenylen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein können. Hierbei bedeutet der Ausdruck Substituent insbesondere, dass  $R^c$ ,  $R^d$  und/oder  $R^e$  ungleich H, vorzugsweise ungleich H und ungleich D sind. Ferner können die Substituenten  $R^c$ ,  $R^d$  und/oder  $R^e$  gleich oder verschieden sein, falls zwei oder mehr Substituenten vorhanden sind, die aus den genannten aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe ausgewählt sind.

Bevorzugte aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme, für die die Reste  $R$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  und  $R^e$  beziehungsweise  $Ar$  oder  $Ar'$  stehen, sind ausgewählt aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, Fluoren, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Spirobifluoren, welches über die 1-, 2-, 3-

- 52 -

oder 4-Position verknüpft sein kann, Naphthalin, insbesondere 1- oder 2-  
verknüpftem Naphthalin, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol,  
welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzofuran,  
welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann,  
5 Dibenzothiophen, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft  
sein kann, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin,  
Pyridazin, Triazin, Chinolin, Isochinolin, Chinazolin, Chinoxalin,  
Phenanthren oder Triphenylen, welche jeweils mit einem oder mehreren  
Resten  $R^e$ ,  $R^1$  beziehungsweise  $R^2$  substituiert sein können. Besonders  
bevorzugte aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme, für die die  
10 Reste  $R$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  und  $R^e$  beziehungsweise  $Ar$  oder  $Ar'$  stehen  
können, sind die oben aufgeführten Strukturen (Ar-1) bis (Ar-76), wobei  
Strukturen der Formeln (Ar-1), (Ar-2), (Ar-3), (Ar-12), (Ar-13), (Ar-14), (Ar-  
15), (Ar-16), (Ar-69), (Ar-70), (Ar-76) bevorzugt und Strukturen der  
Formeln (Ar-1), (Ar-2), (Ar-3), (Ar-12), (Ar-13), (Ar-14), (Ar-15), (Ar-16)  
15 besonders bevorzugt sind. Hinsichtlich der Strukturen (Ar-1) bis (Ar-76) ist  
festzuhalten, dass diese mit einem möglichen Substituenten  $R^1$  dargestellt  
sind. Im Falle der Ringsysteme  $Ar$  oder  $R$  sind diese möglichen  
Substituenten  $R^1$  durch  $R^e$  zu ersetzen.

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

Dabei können  $Ar^4$  und  $Ar^2$  miteinander und/oder  $Ar^2$  und  $Ar^3$  miteinander  
auch durch eine Einfachbindung oder eine Gruppe ausgewählt aus  $C(R^1)_2$ ,  
30  $NR^1$ , O oder S verbunden sein. Bevorzugt erfolgt die Verknüpfung von  $Ar^4$   
und  $Ar^2$  miteinander bzw. von  $Ar^2$  und  $Ar^3$  miteinander jeweils ortho zur  
Position der Verknüpfung mit dem Stickstoffatom. In einer weiteren  
Ausführungsform der Erfindung sind keine der Gruppen  $Ar^2$ ,  $Ar^3$  bzw.  $Ar^4$   
miteinander verbunden.  
35

- 53 -

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

10 Bevorzugt sind Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann. Besonders bevorzugte Gruppen Ar<sup>2</sup> bzw. Ar<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spiro-  
15 bifluorenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazol, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuran, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothiophen, Indenocarbazol, Indolocarbazol, 2-, 3- oder 4-Pyridin, 2-, 4- oder 5-Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Phenanthren oder Triphenylen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können. Ganz besonders bevorzugt sind Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, Fluoren, insbesondere 1-, 2-, 3- oder 4-Fluoren, oder Spirobifluoren, insbesondere 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluoren.

30 Mit den in Anspruch 1 dargelegten Einschränkungen gelten die für die Reste R<sup>e</sup> dargelegten Bevorzugungen auch die Reste R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup>.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R<sup>1</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10

- 54 -

5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $R^1$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $R^2$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

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

30 In einer bevorzugten Ausgestaltung weisen die erfindungsgemäßen Strukturen/Verbindungen einen hohen Deuterierungsgrad auf. Vorzugsweise kann vorgesehen sein, dass der Deuterierungsgrad mindestens 50%, bevorzugt mindestens 80%, speziell bevorzugt  
35 mindestens 90% und ganz besonders bevorzugt mindestens 95% beträgt.

- 55 -

Der Deuterierungsgrad bestimmt sich aus dem Zahlen-Verhältnis von Deuterium zur Summe aus Deuterium und  $^1\text{H}$ -Wasserstoff ( $D/(D+H)*100$ ). Speziell bevorzugt sind die Verbindungen volldeuteriert.

5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere zur Verwendung in blau emittierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen. Diese erfordern, je nach Schicht, Materialien mit einem hohen Triplett-Niveau. Viele Substituenten mit kondensierten aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen können jedoch zu einer Absenkung des Triplett-Niveaus führen.

10 Demgemäß sind Naphthylstrukturen gegenüber Anthracenstrukturen bevorzugt. Weiterhin sind Fluorenyl-, Spirobifluorenyl-, Dibenzofuranyl- und/oder Dibenzothienyl-Strukturen gegenüber Naphthylstrukturen bevorzugt.

15 Besonders bevorzugt sind Strukturen, die keine Kondensation aufweisen, wie beispielsweise Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl- und/oder Quaterphenyl-Strukturen.

20 Besonders bevorzugt kann weiterhin vorgesehen sein, dass der Rest Ar oder R keine Anthracen-Gruppe umfasst, bevorzugt keiner der Reste Ar, R, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup> eine Anthracen-Gruppe umfasst.

25 Ganz speziell bevorzugt kann ferner vorgesehen sein, dass der Rest Ar oder R kein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem umfasst, welches drei linear kondensierte aromatische 6 Ringe aufweist, wobei vorzugsweise keiner der Reste Ar, R, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup> ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem umfasst, welches drei linear kondensierte aromatische 6 Ringe aufweist.

30 Wenn die erfindungsgemäße Verbindung mit aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>1</sup> beziehungsweise R<sup>2</sup> substituiert ist, so ist es bevorzugt, wenn diese keine Aryl- oder Heteroarylgruppen mit mehr als zwei direkt aneinander kondensierten aromatischen Sechsringen aufweisen. Besonders bevorzugt weisen die

35

- 56 -

5 Substituenten überhaupt keine Aryl- oder Heteroarylgruppen mit direkt aneinander kondensierten Sechsringen auf. Diese Bevorzugung ist mit der geringen Triplettenergie derartiger Strukturen zu begründen. Kondensierte Arylgruppen mit mehr als zwei direkt aneinander kondensierten aromatischen Sechsringen, die dennoch auch erfindungsgemäß gut geeignet sind, sind Phenanthren und Triphenylen, da auch diese ein hohes Triplettniveau aufweisen.

10 Weiterhin kann vorgesehen sein, dass keiner der Reste Ar, R, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> und R<sup>e</sup>, bevorzugt keiner der Reste Ar, R, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> eine Fluorenon-Gruppe umfasst oder bildet. Dies schließt Substituenten ein, die an die Reste Ar, R, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup>, etc. binden. Eine Fluorenon umfasst einen 5-Ring mit einer CO-Gruppe an den zwei aromatische 6-Ringe kondensiert sind.

15 Wenn die Verbindungen der Formel (I) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter oder in einer Schicht, die direkt an eine phosphoreszierende Schicht angrenzt, verwendet werden, ist es weiterhin bevorzugt, wenn die Verbindung keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen enthält, in denen  
20 mehr als zwei Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Eine Ausnahme hiervon bilden Phenanthren und Triphenylen, die aufgrund ihrer hohen Triplettenergie trotz der Anwesenheit kondensierter aromatischer Sechsringe bevorzugt sein können.

25 Vorzugsweise kann vorgesehen sein, dass die erfindungsgemäße Verbindung eine Energie des niedrigsten Triplettzustands T<sub>1</sub> von mindestens 2,7 eV, vorzugsweise mindestens 2,9 eV besonders bevorzugt mindestens 3,1 eV aufweist.

30 Molekülorbitale, insbesondere auch das highest occupied molecular orbital (HOMO) und das lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), deren Energieniveaus sowie die Energie des niedrigsten Triplettzustands T<sub>1</sub> bzw. des niedrigsten angeregten Singulettzustands S<sub>1</sub> der Materialien werden über quantenchemische Rechnungen bestimmt. Zur Berechnung organischer Substanzen wird zuerst eine Geometrieoptimierung mit der  
35

- 57 -

5 Methode „Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet“ durchgeführt. Im Anschluss erfolgt auf Grundlage der optimierten Geometrie eine Energierechnung. Hierbei wird die Methode „TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91“ mit dem Basissatz „6-31G(d)“ verwendet (Charge 0, Spin Singlet). Aus der Energierechnung erhält man das HOMO-Energieniveau HEh bzw. LUMO-Energieniveau LEh in Hartree-Einheiten. Daraus werden die anhand von Cyclovoltammetriemessungen kalibrierten HOMO- und LUMO-Energieniveaus in Elektronenvolt wie folgt bestimmt:

10 
$$\text{HOMO(eV)} = ((\text{HEh} \cdot 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$
$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LEh} \cdot 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

15 Diese Werte sind im Sinne dieser Anmeldung als HOMO- bzw. LUMO-Energieniveaus der Materialien anzusehen.

Der niedrigste Triplettzustand T<sub>1</sub> ist definiert als die Energie des Triplettzustands mit der niedrigsten Energie, der sich aus der beschriebenen quantenchemischen Rechnung ergibt.

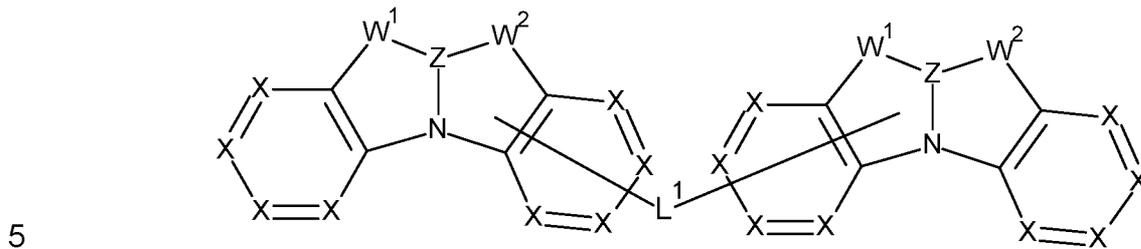
20 Der niedrigste angeregte Singulettzustand S<sub>1</sub> ist definiert als die Energie des angeregten Singulettzustands mit der niedrigsten Energie, der sich aus der beschriebenen quantenchemischen Rechnung ergibt.

25 Die hierin beschriebene Methode ist unabhängig von dem verwendeten Softwarepaket und liefert immer dieselben Ergebnisse. Beispiele oft benutzter Programme für diesen Zweck sind „Gaussian09W“ (Gaussian Inc.) und Q-Chem 4.1 (Q-Chem, Inc.).

30 Ferner kann vorgesehen sein, dass die Verbindung genau zwei oder genau drei Strukturen gemäß Formel (I), (I-1) bis (I-6), (II-1) bis (II-26), (III-1) bis (III-34) und/oder (IV-1) bis (IV-48) umfasst.

35 In einer bevorzugten Ausgestaltung sind die Verbindungen ausgewählt aus Verbindungen der Formel (D-1),

- 58 -



Formel (D-1)

10 wobei die Gruppe  $L^1$  eine Verbindungsgruppe, vorzugsweise eine Bindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40, bevorzugt 5 bis 30 aromatischen Ringatomen darstellt, welches durch einen oder mehrere Reste  $R^e$  substituiert sein kann, und die weiteren verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen wobei die Gruppe  $L^1$  an Stelle eines Wasserstoffatoms oder eines Substituenten eine Bindung an die Grundstruktur bildet, vorzugsweise die Gruppe  $L^1$  an die Reste X bindet.

15

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht  $L^1$  für eine Bindung oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen oder heteroaromatischen Ringatomen, vorzugsweise ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $R^e$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, wobei  $R^e$  die zuvor, insbesondere für Formel (I) genannte Bedeutung aufweisen kann. Besonders bevorzugt steht  $L^1$  für ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 25 10 aromatischen Ringatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 heteroaromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, wobei  $R^1$  die zuvor, insbesondere für Formel (I) genannte Bedeutung aufweisen kann.

30

Weiterhin bevorzugt steht das unter anderem in Formel (D1) dargelegte Symbol  $L^1$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Bindung oder einen Aryl- oder Heteroarylrest mit 5 bis 24 Ringatomen, vorzugsweise 6 bis 13 Ringatomen, besonders bevorzugt 6 bis 10 Ringatomen, so dass eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe

35

- 59 -

eines aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystems direkt, d.h. über ein Atom der aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe, an das jeweilige Atom der weiteren Gruppe gebunden ist.

5 Weiterhin kann vorgesehen sein, dass die in Formel (D1) dargelegte Gruppe L<sup>1</sup> ein aromatisches Ringsystem mit höchstens vier, bevorzugt höchstens drei, besonders bevorzugt höchstens zwei kondensierten aromatischen und/oder heteroaromatischen 6-Ringen, vorzugsweise kein kondensiertes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem umfasst.

10

Beispiele für geeignete aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme L<sup>1</sup> sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ortho-, meta- oder para-Phenylen, ortho-, meta- oder para-Biphenylen, Terphenylen, insbesondere verzweigtes Terphenylen, Quaterphenylen, insbesondere verzweigtes Quaterphenylen, Fluorenylen, Spirobifluorenylen, Dibenzofuranylen, Dibenzothiénylen und Carbazolylen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

15

20 Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung ist eine erfindungsgemäße Verbindung durch mindestens eine der Strukturen gemäß Formeln (I), (I-1) bis (I-6), (II-1) bis (II-26), (III-1) bis (III-34) und/oder (IV-1) bis (IV-48) darstellbar. Vorzugsweise weisen erfindungsgemäße Verbindungen, bevorzugt umfassend Strukturen gemäß Formeln (I), (I-1) bis (I-6), (II-1) bis (II-26), (III-1) bis (III-34) und/oder (IV-1) bis (IV-48) ein Molekulargewicht von kleiner oder gleich 5000 g/mol, bevorzugt kleiner oder gleich 4000 g/mol, insbesondere bevorzugt kleiner oder gleich 3000 g/mol, speziell bevorzugt kleiner oder gleich 2000 g/mol, spezieller bevorzugt kleiner oder gleich 1200 g/mol und ganz besonders bevorzugt kleiner oder gleich 900 g/mol auf.

25

30

Weiterhin zeichnen sich bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen dadurch aus, dass diese sublimierbar sind. Diese Verbindungen weisen im Allgemeinen eine Molmasse von weniger als ca. 1200 g/mol auf.

35

Ferner kann vorgesehen sein, dass die Verbindung umfassend Strukturen gemäß Formel (I), vorzugsweise die Verbindung gemäß Formel (I) oder eine bevorzugte Ausführungsform dieser Struktur/Verbindung nicht in unmittelbarem Kontakt mit einem Metallatom steht, vorzugsweise kein Ligand für einen Metallkomplex darstellt.

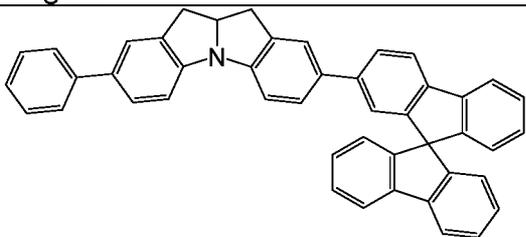
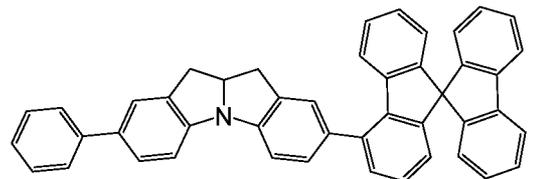
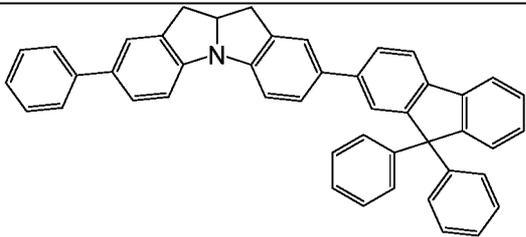
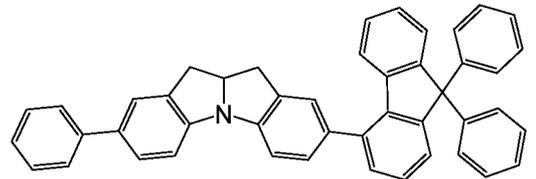
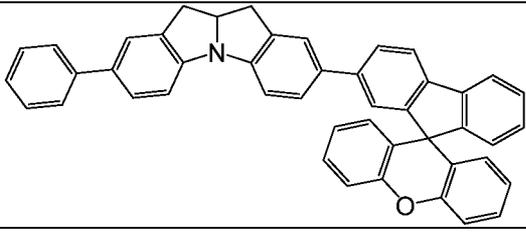
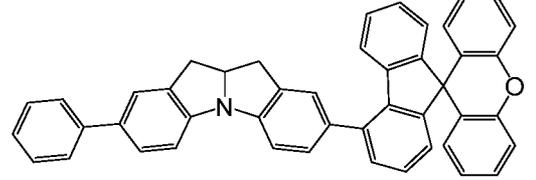
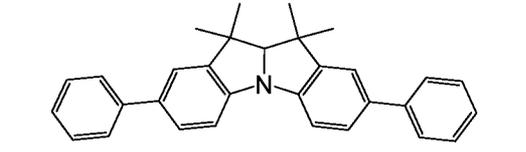
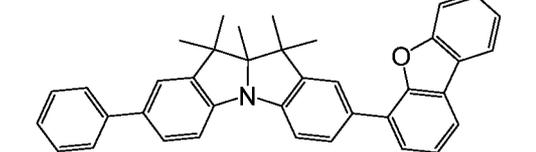
5

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

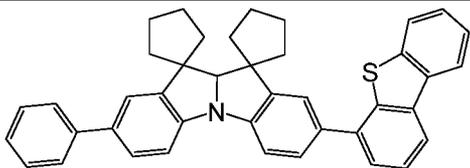
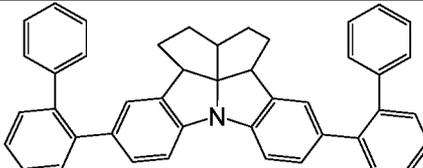
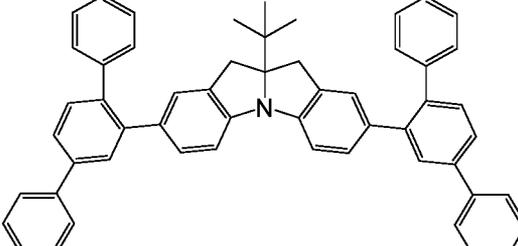
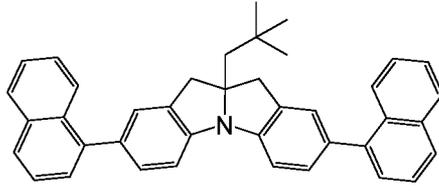
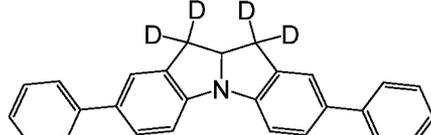
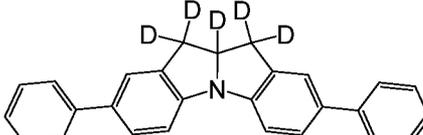
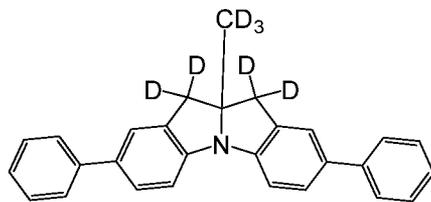
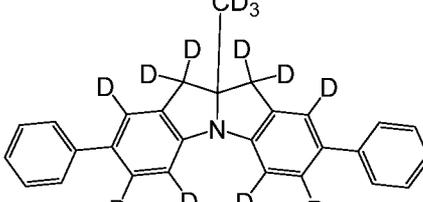
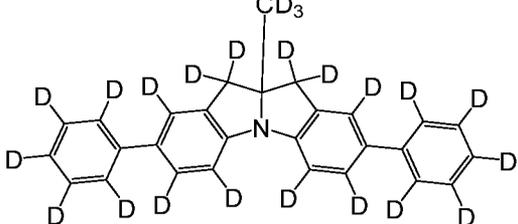
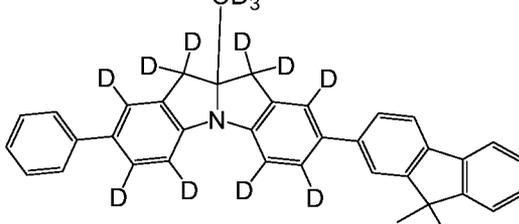
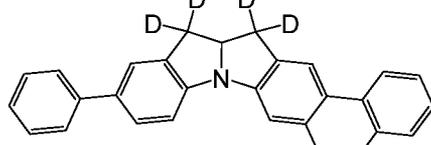
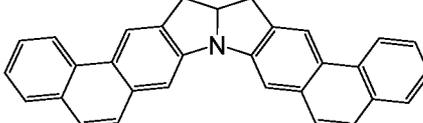
10

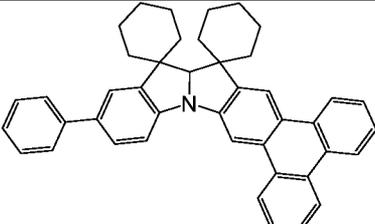
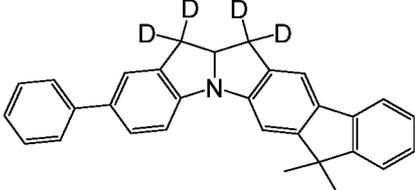
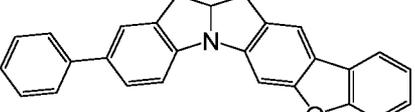
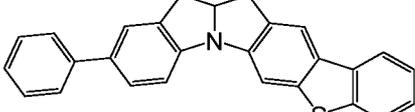
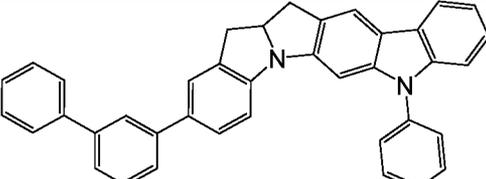
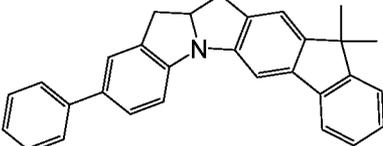
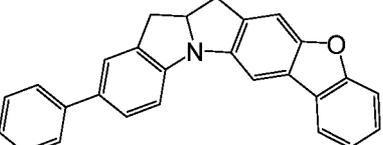
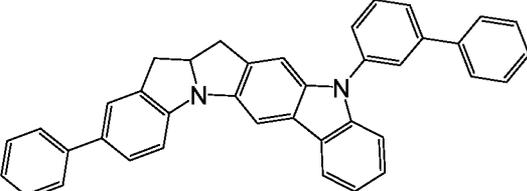
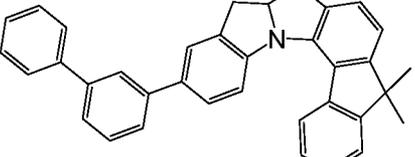
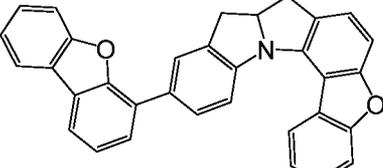
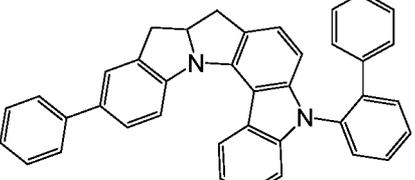
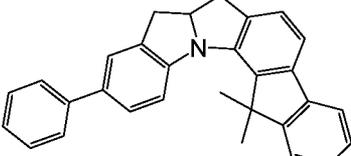
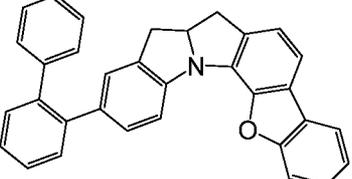
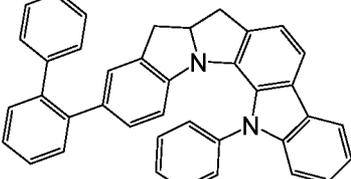
Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen.

15

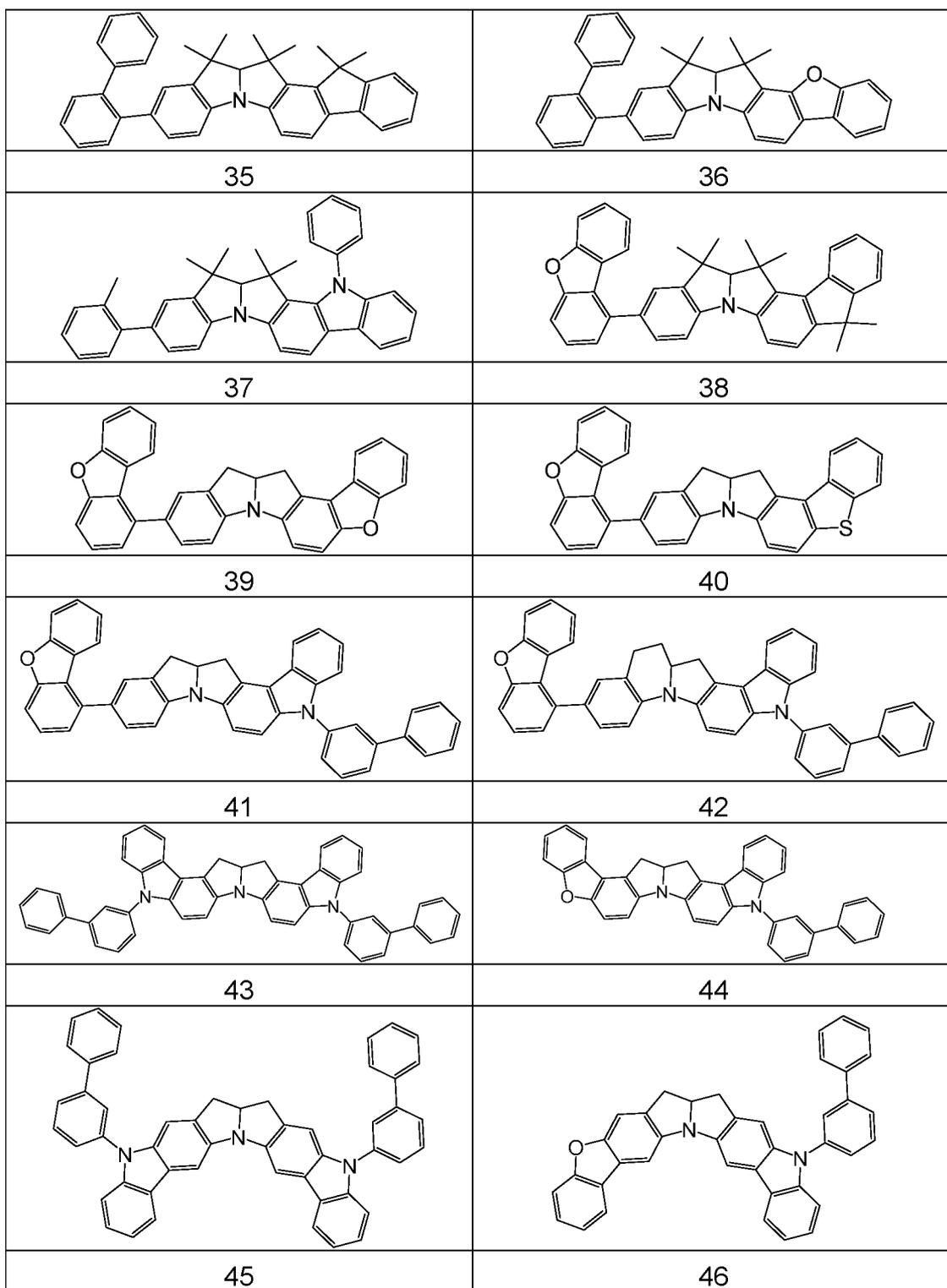
	
1	2
	
3	4
	
5	6
	
7	8

35

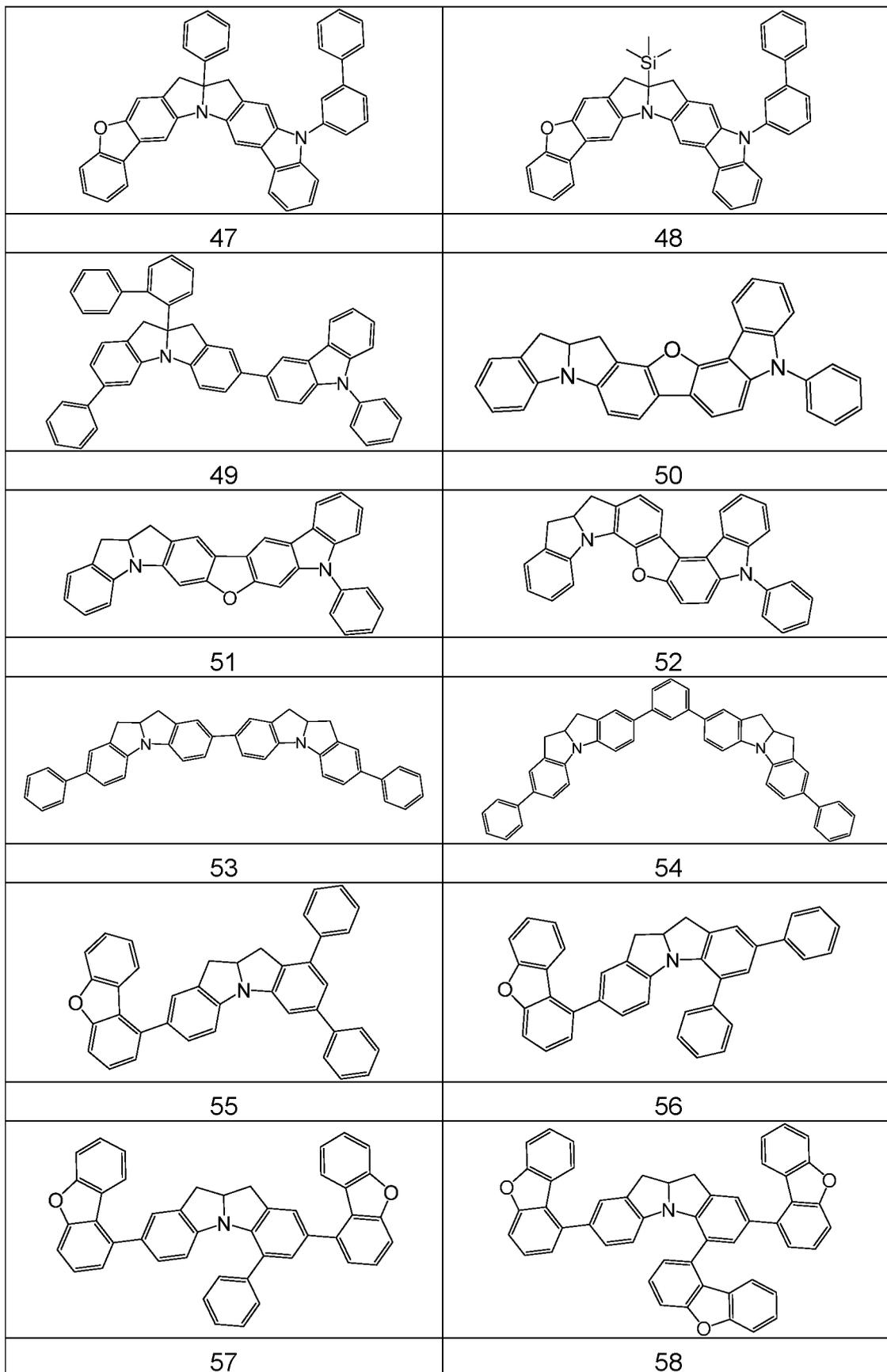
	
<p>9</p>	<p>10</p>
	
<p>11</p>	<p>12</p>
	
<p>13</p>	<p>14</p>
	
<p>15</p>	<p>16</p>
	
<p>17</p>	<p>18</p>
	
<p>19</p>	<p>20</p>

	
<p style="text-align: center;">21</p> 	<p style="text-align: center;">22</p> 
<p style="text-align: center;">23</p> 	<p style="text-align: center;">24</p> 
<p style="text-align: center;">25</p> 	<p style="text-align: center;">26</p> 
<p style="text-align: center;">27</p> 	<p style="text-align: center;">28</p> 
<p style="text-align: center;">29</p> 	<p style="text-align: center;">30</p> 
<p style="text-align: center;">31</p> 	<p style="text-align: center;">32</p> 
<p style="text-align: center;">33</p>	<p style="text-align: center;">34</p>

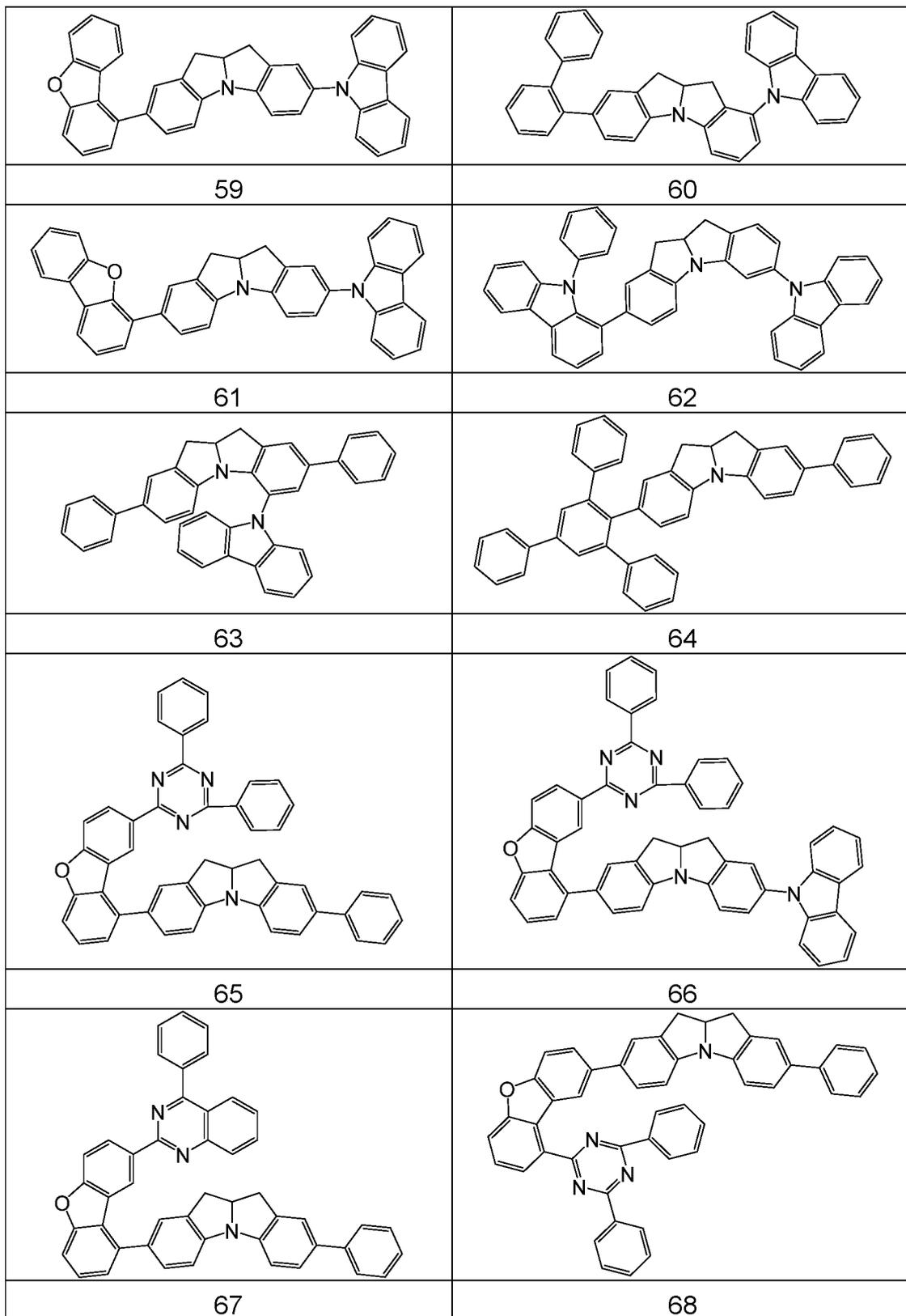
- 63 -

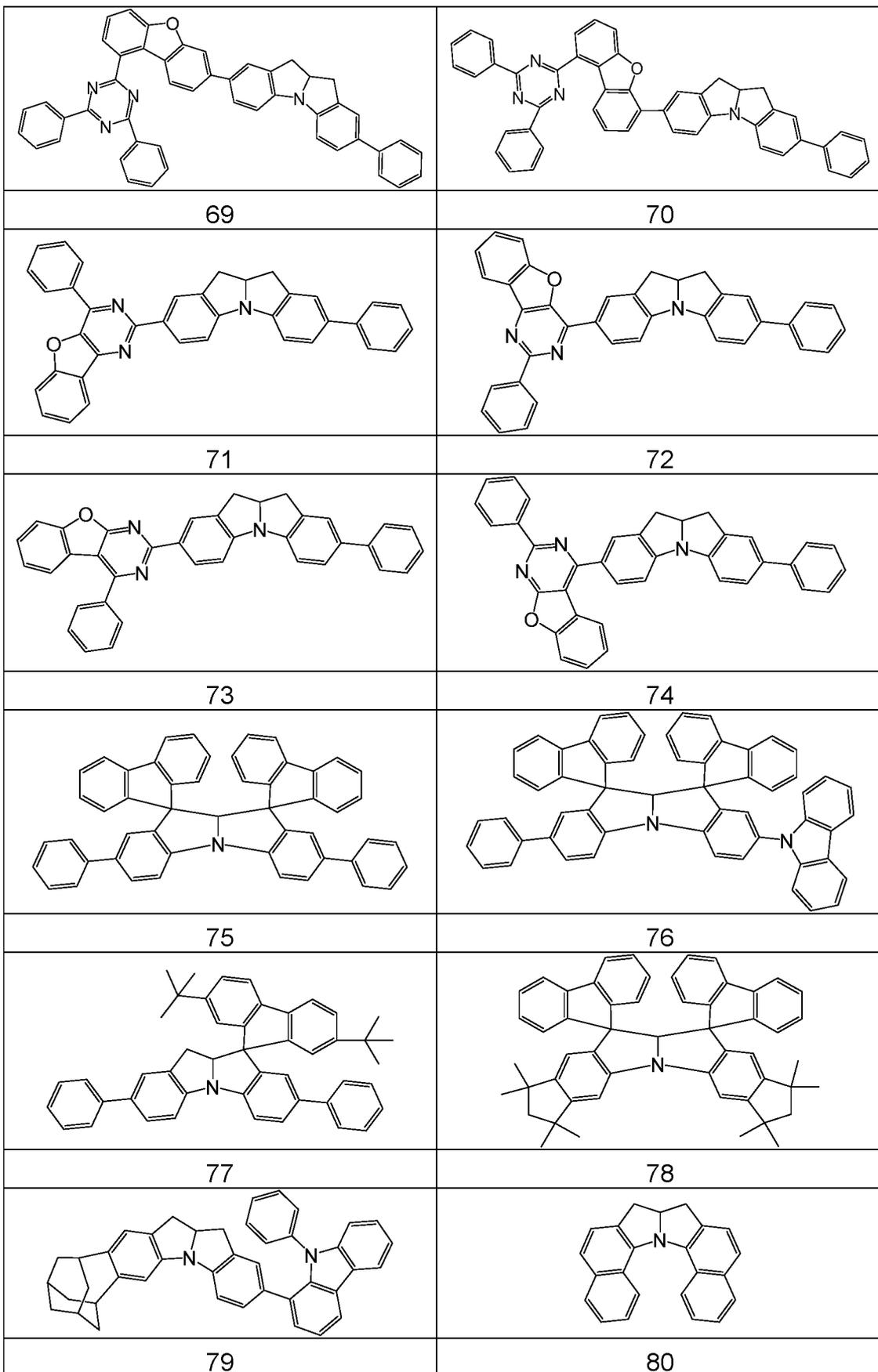


- 64 -

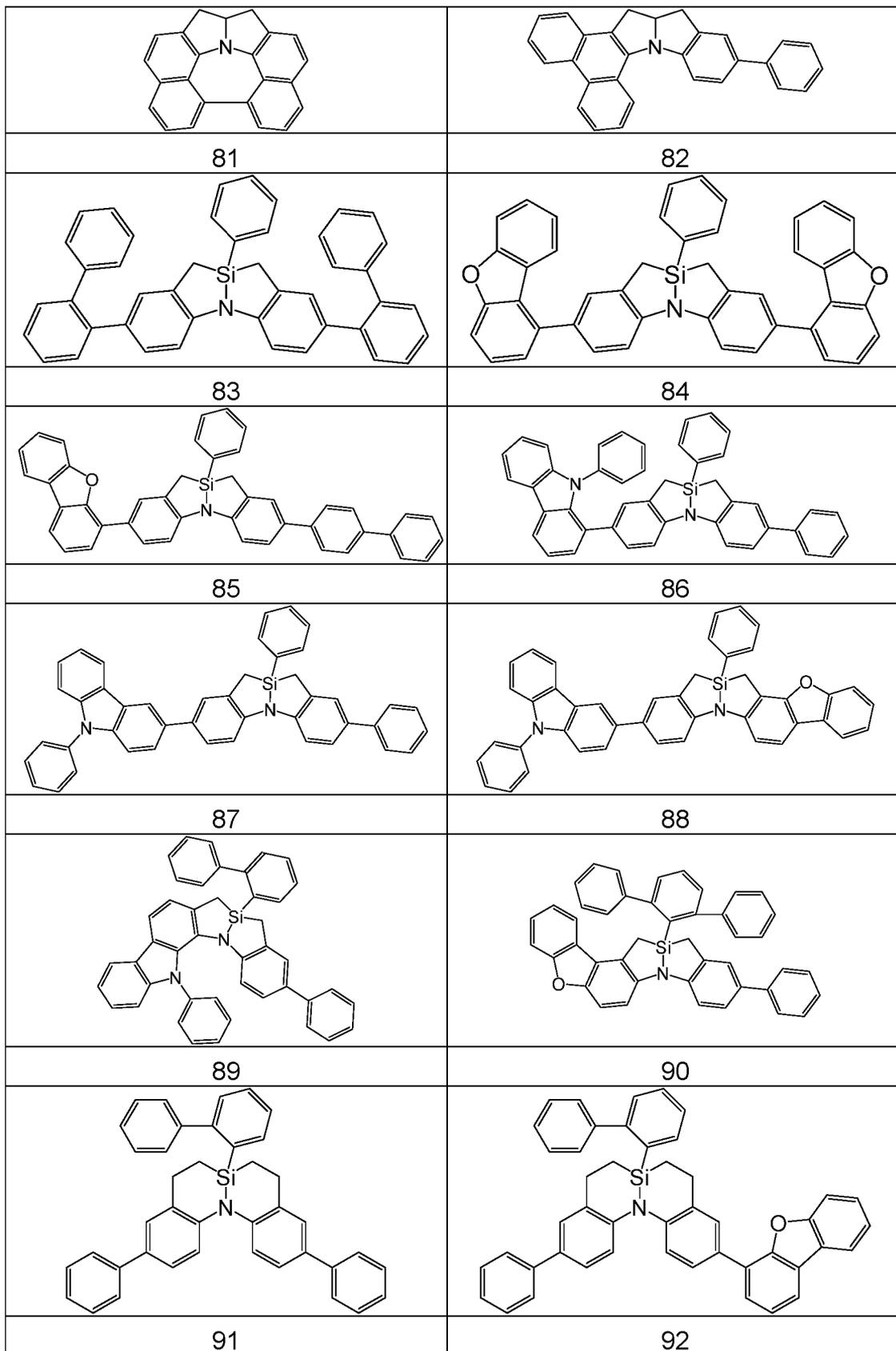


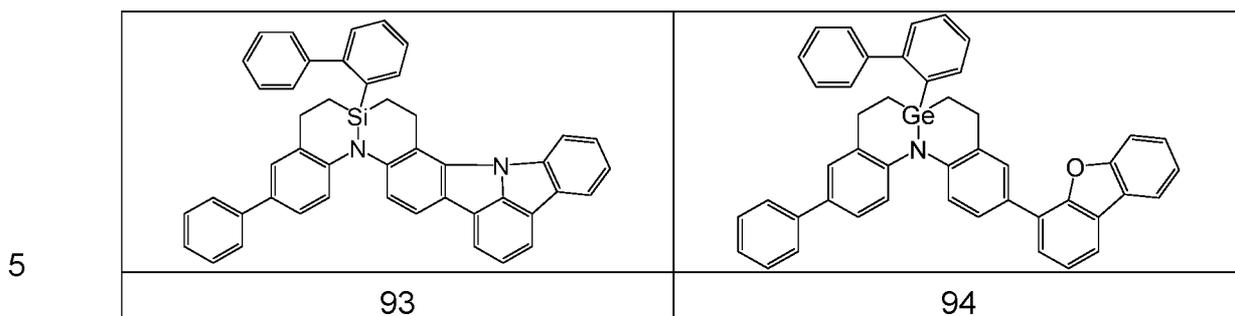
- 65 -





- 67 -





Die Grundstruktur der erfindungsgemäßen Verbindungen kann nach den in den nachfolgenden Schemata skizzierten Wegen dargestellt werden.

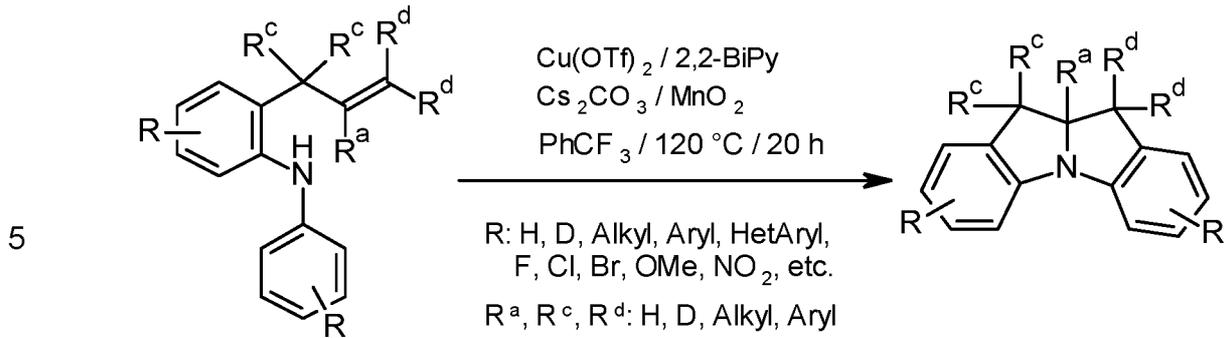
10 Dabei sind die einzelnen Syntheseschritte, wie beispielsweise Kupplungsreaktionen, die zu C-C-Verknüpfungen und/oder C-N-Verknüpfungen führen dem Fachmann prinzipiell bekannt. Hierzu gehören unter anderem Reaktionen gemäß BUCHWALD, SUZUKI, YAMAMOTO, STILLE, HECK, NEGISHI, SONOGASHIRA und HIYAMA.

15 Weitere Informationen zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen können den Synthesebeispielen entnommen werden.

Beispielsweise kann die Darstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere von un-substituierten und aliphatisch bzw. aromatisch substituierten 10a,11-Dihydro-10H-indolo[1,2-a]indolen in Entsprechung zu in der Literatur ausführlich beschriebenen Verfahren erfolgen (s. z.B. E. S. Sherman et al., Adv. Synth. Catal. 2009, 351, 467 und W. Du et al., J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 1130), wobei die Verfahren durch Einsatz von entsprechend aliphatisch mit R<sup>a</sup>, R<sup>c</sup> und/oder R<sup>d</sup> bzw. aromatisch mit R substituierten 2-(2-Propen-1-yl)-N-phenylanilinen zu aliphatisch mit R<sup>a</sup>, R<sup>c</sup> und/oder R<sup>d</sup> bzw. aromatisch mit R substituierten 10a,11-Dihydro-10H-indolo[1,2-a]indolen führen (s. allg. Schema 1a und 1b). Dabei eignet sich das Kupfer-katalysierte Verfahren von E. S. Sherman et al. u.a. insbesondere zur Herstellung aromatisch Halogen-substituierter Derivate mit R = F, Cl, Br, das Palladium-katalysierte Verfahren nach W. Du et al. zur Einführung aliphatischer bzw. aromatischer Reste R<sup>a</sup> = Me, Et, t-Bu, neo-Pentyl, Ph, Biphenyl, etc.

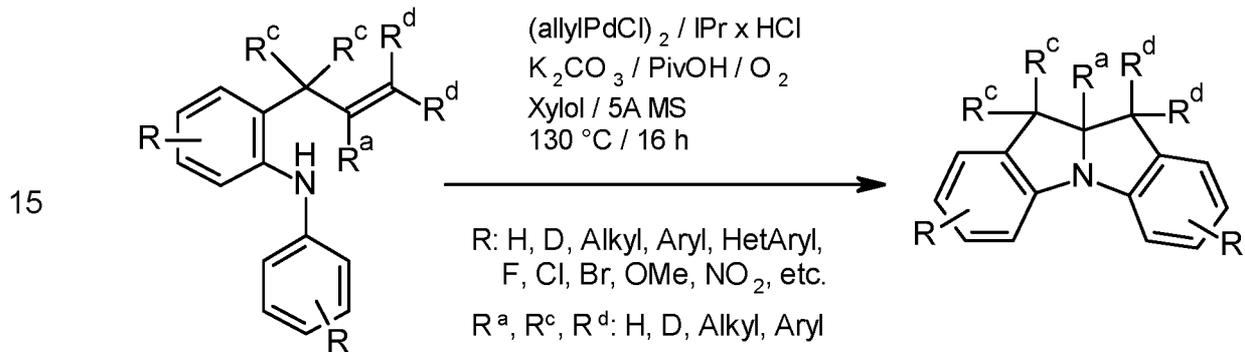
Schema 1a: E. S. Sherman et al., Adv. Synth. Catal. 2009, 351, 467

- 69 -



Schema 1b: W. Du et al., J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 1130

10

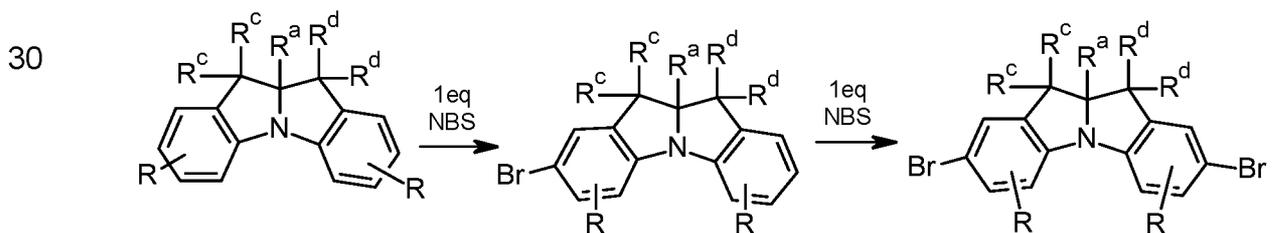


20

Die nach den genannten Verfahren erhaltenen 10a,11-Dihydro-10H-indolo[1,2-a]indole können nach gängigen Verfahren der elektrophilen aromatischen Substitution weiter funktionalisiert werden. So gelingt insbesondere, je nach gewählter Stöchiometrie, die sequenzielle mono-, di, tri und tetra-Halogenierung, zum Bsp. bevorzugt als Bromierung mit N-Bromsuccinimid (NBS) in Dichlormethan, Trifluorethanol, THF oder DMF, zunächst in para- und dann in ortho-Position zum N-Atom (Schema 2).

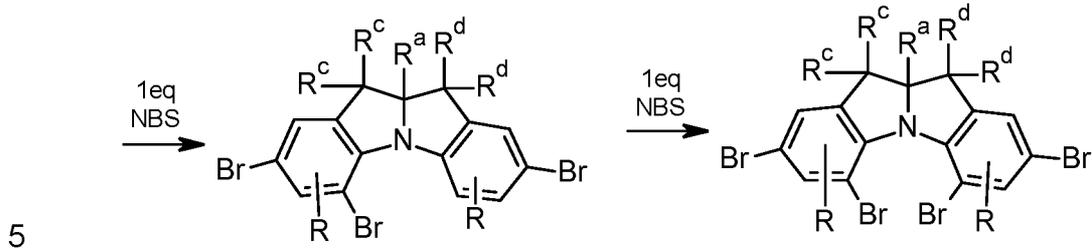
25

Schema 2:



35

- 70 -

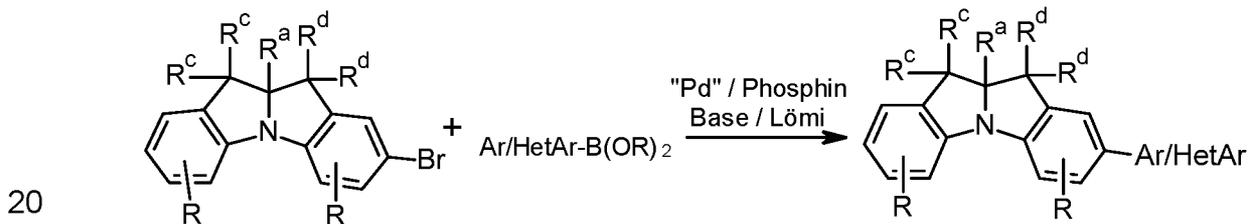


Die so erhaltenen Halogen-Verbindungen können nach gängigen Methoden durch C-C-Kupplung (Suzuki, Negishi, Sonogashira, Grignard-Cross, etc.) bzw. C-N-Kupplungen (Buchwald-Hartwig, Ullmann, etc.) weiter funktionalisiert werden, wie dies exemplarisch am mono-Bromid in Schema 3 dargestellt ist. Analog können die Di-, Tri- und Tetrahalogenide umgesetzt werden.

10

Schema 3:  
C-C-Kupplung vom Suzuki-Typ:

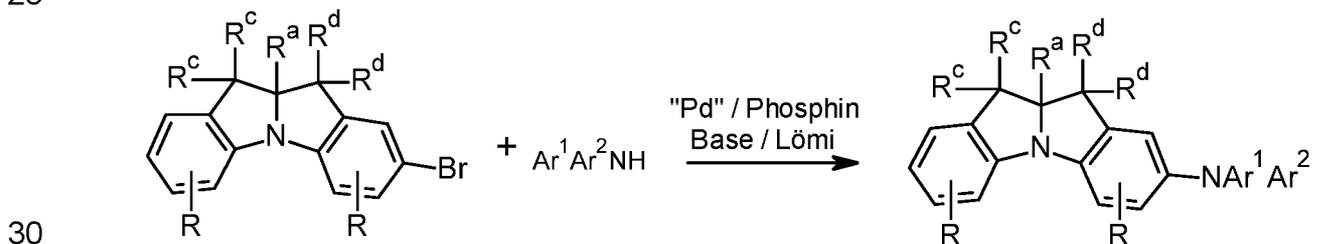
15



Die Gruppe Ar/HetAr steht für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem.

C-N-Kupplung vom Buchwald-Hartwig-Typ:

25



Die Gruppen Ar<sup>1</sup>/Ar<sup>2</sup> stehen für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem.

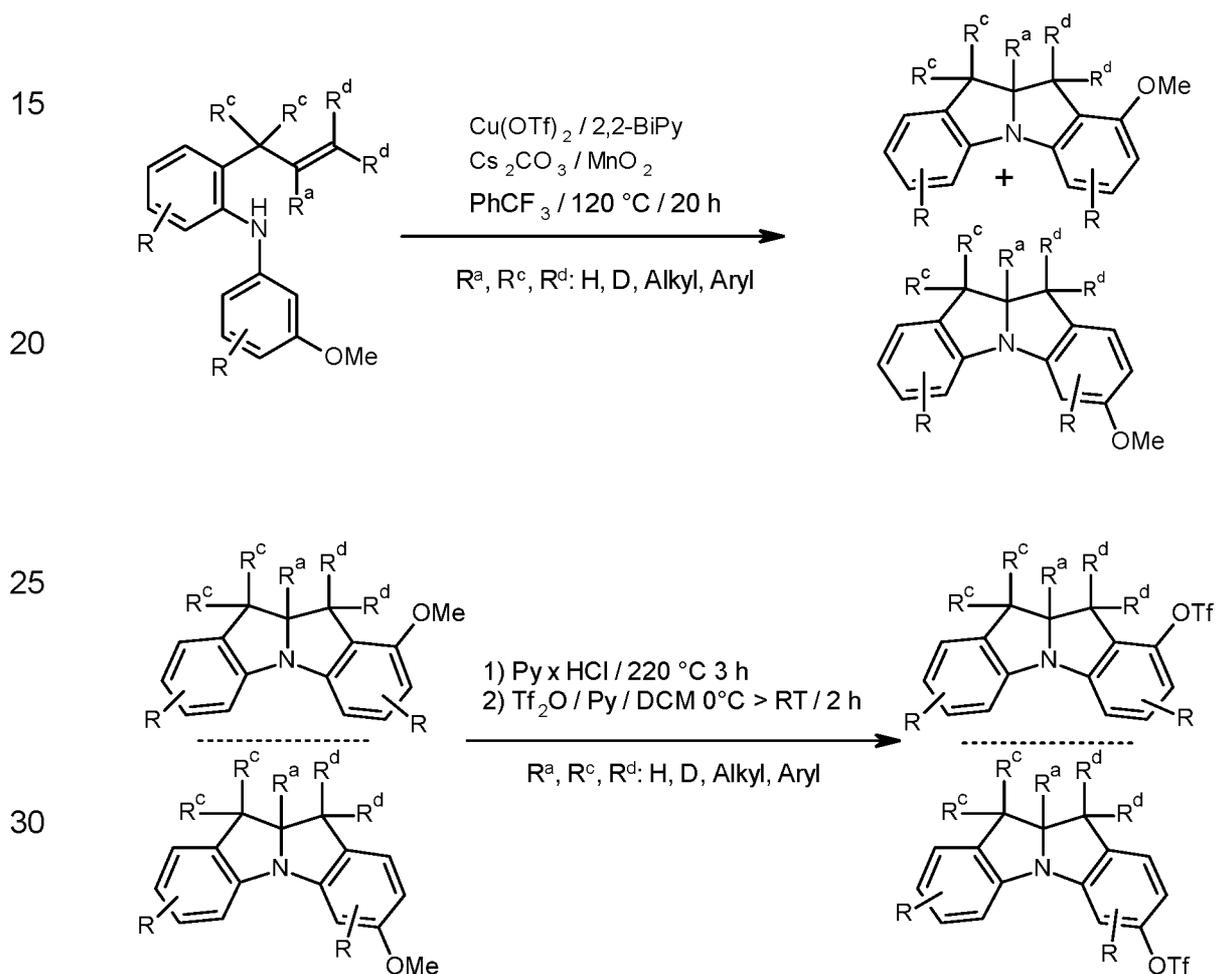
Reaktive Abgangsgruppen bzw. deren Vorstufen, z.B. Methoxy-Gruppen, können in der Synthese des 10a,11-Dihydro-10H-indolo[1,2-a]indols

35

- 71 -

mitgebracht werden. Das bei der Cyclisierung erhaltene Regioisomerengemisch kann nach üblichen Verfahren (Chromatographie, fraktionierte Kristallisation) getrennt werden (s. E. S. Sherman et al., Adv. Synth. Catal. 2009, 351, 467). Die Methoxy-Gruppen können dann nach gängigen Verfahren z.B. in der Pyridinium-Hydrochlorid-Schmelze verseift, und die erhaltenen Bis-Phenole mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid verestert werden. Die so eingeführte Triflat-Abgangsgruppe kann dann wiederum in C-C-Kupplung (Suzuki, Negishi, Sonogashira, Grignard-Cross, etc.) bzw. C-N-Kupplungen (Buchwald-Hartwig, Ullmann, etc.) weiter funktionalisiert werden.

Schema 4: E. S. Sherman et al., Adv. Synth. Catal. 2009, 351, 467

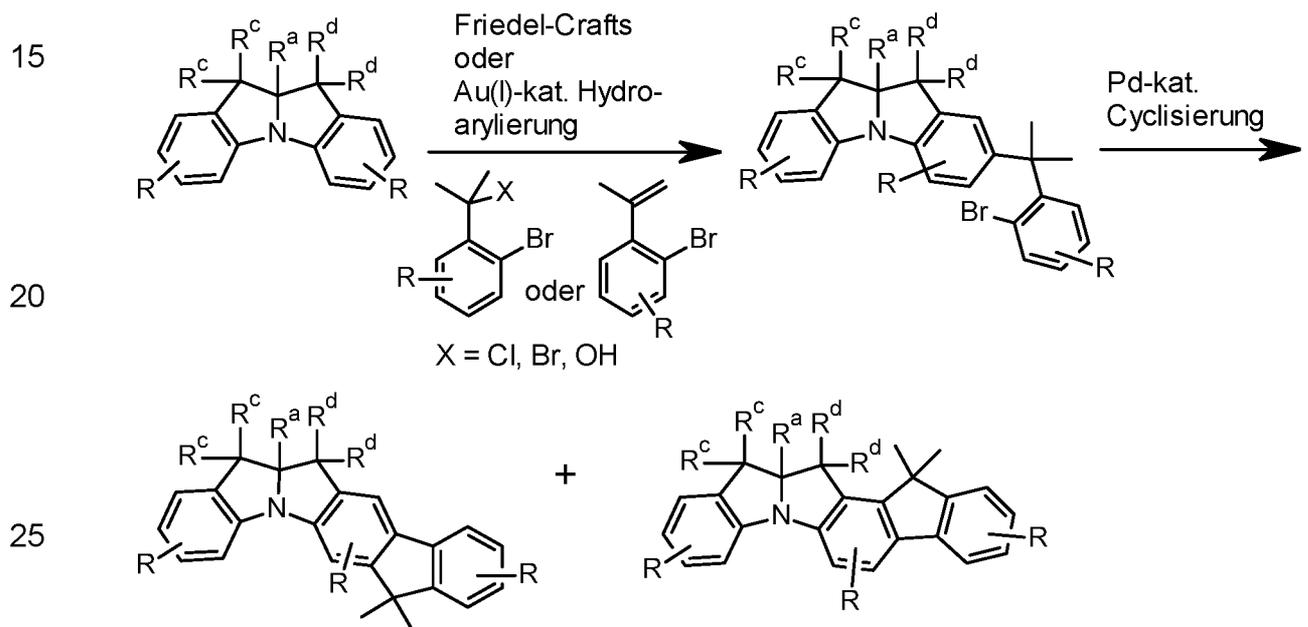


- 72 -

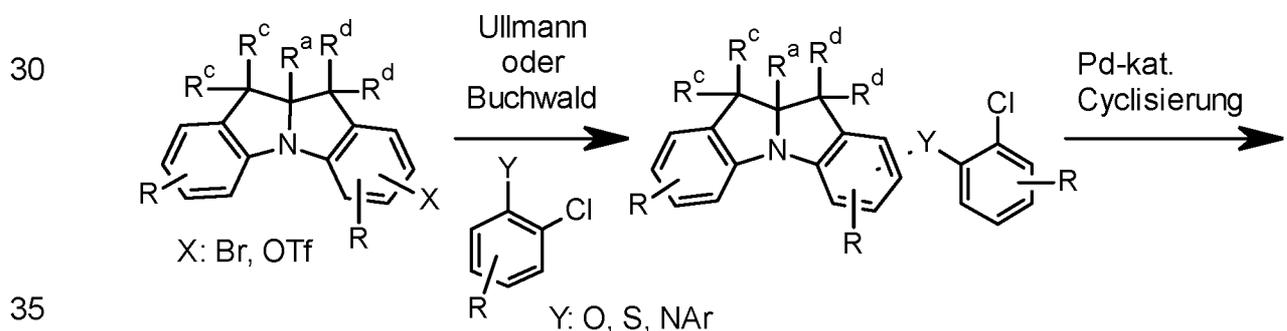
Die oben beschriebenen funktionalisierten 10a,11-Dihydro-10H-indolo[1,2-a]indole können nach literaturbekannten Methoden in Fluorene (L. Zhang et al., *Organic Process Research & Development* (2020), 24(10), 2078; I. Abdellah et al., *Catalysis Science & Technology* (2018), 8(24), 6486; Campeau et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**), Dibenzofurane & Dibenzothiophene (Campeau et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 593.) oder Carbazole (Campeau et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 593; K. Suzuki et al, *Adv. Synth. & Catal.*, **2008**, 350(5), 652, A. W. Freeman et al., *J. Org. Chem.* 2005, 70, 5014) umgewandelt werden, wobei Regioisomere der Cyclisierung chromatographisch bzw. mittels fraktionierter Kristallisation getrennt werden können, s. Schema 5.

Schema 5:

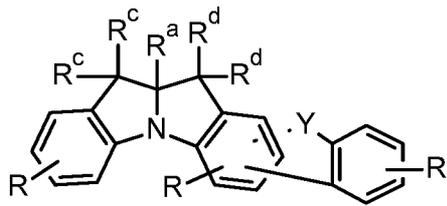
Fluorene:



Dibenzofurane, Dibenzothiophene, Carbazole:

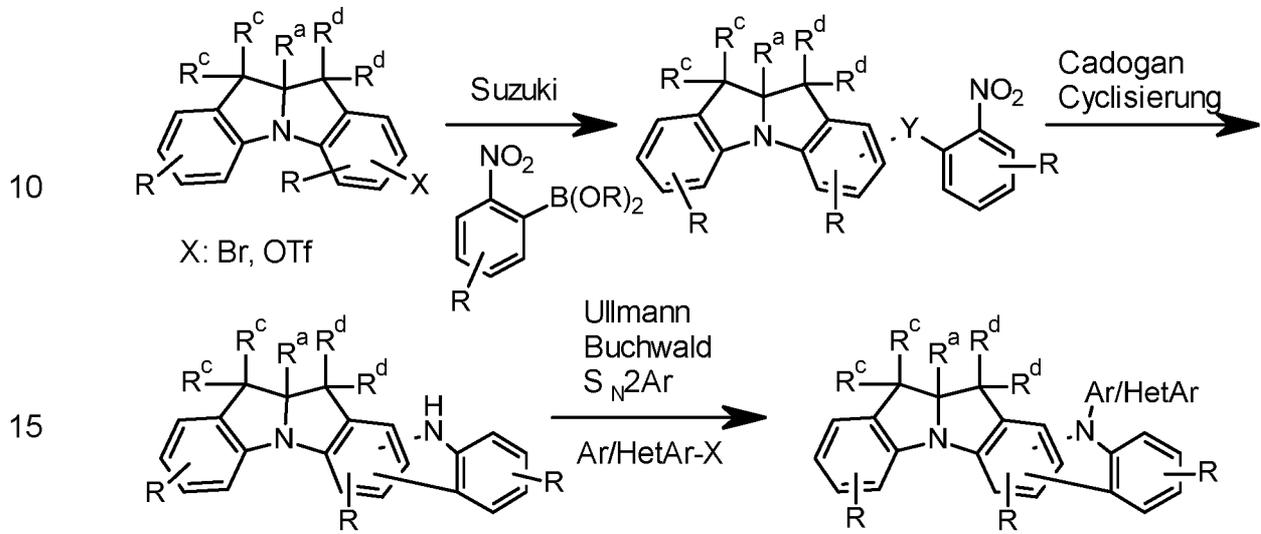


- 73 -



5

Carbazole via Cagogan-Cyclisierung:



20 Eine weitere Funktionalisierung der kann in Schema 5 gezeigten Verbindungen kann nach den Methoden aus Schema 2 und 3 erfolgen.

25 Die literaturbekannten 5,6,6a,7-Tetrahydroindolo[1,2-a]quinoline (s. J.-S. Li et al., Chem. Commun., 2018, 54, 9151) und 6,6a,7,8-Tetrahydro-5H-dibenzo[c,f]-quinolizine (s. M. Warsitz et al., Eur. J. Org. Chem. 2020, 6997) können nach den in Schema 2, Schema 3 und Schema 5

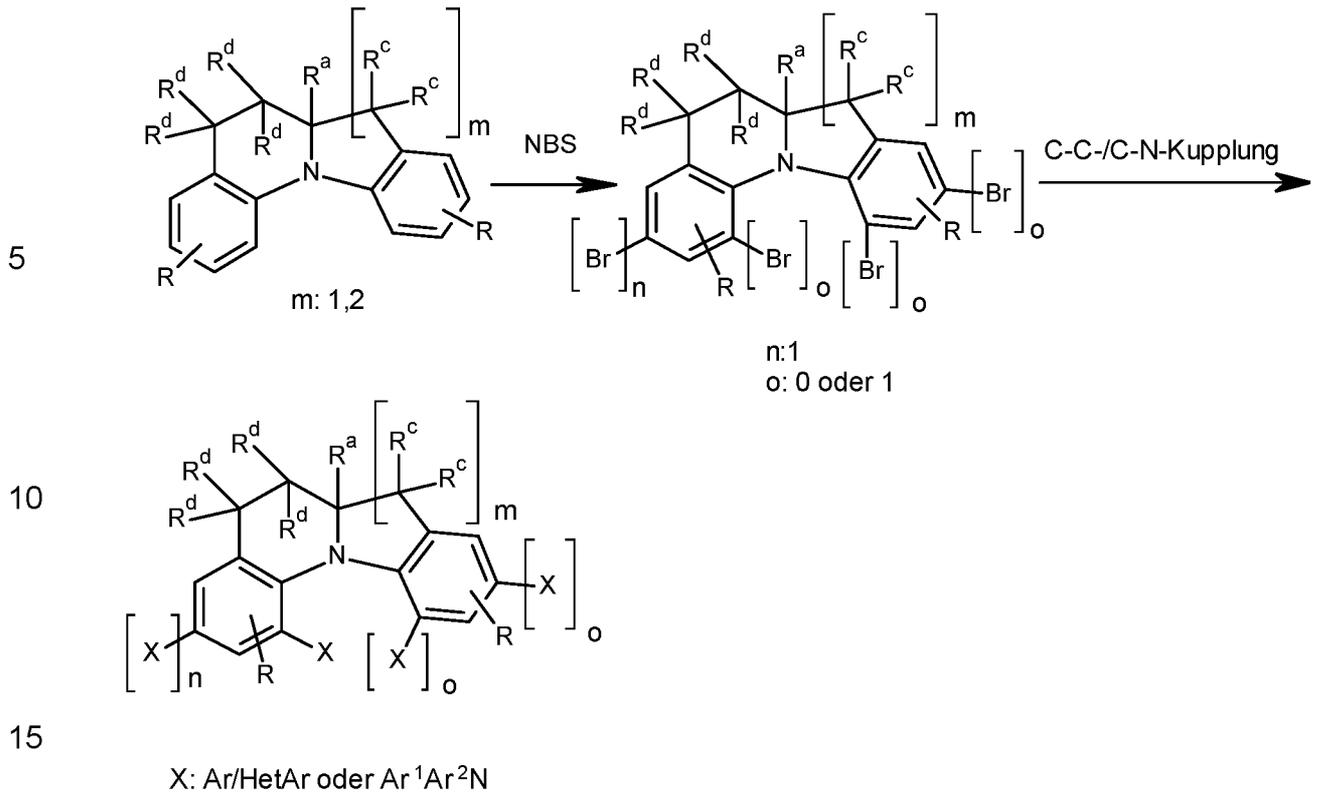
30 beschriebenen Methoden sequenziell halogeniert und anschließend mittels C-C-Kupplung (Suzuki, Negishi, Sonogashira, Grignard-Cross, etc.) bzw. C-N-Kupplungen (Buchwald-Hartwig, Ullmann, etc.) weiter zu den erfindungsgemäßen Verbindungen funktionalisiert werden, s. Schema 6.

30

Schema 6:

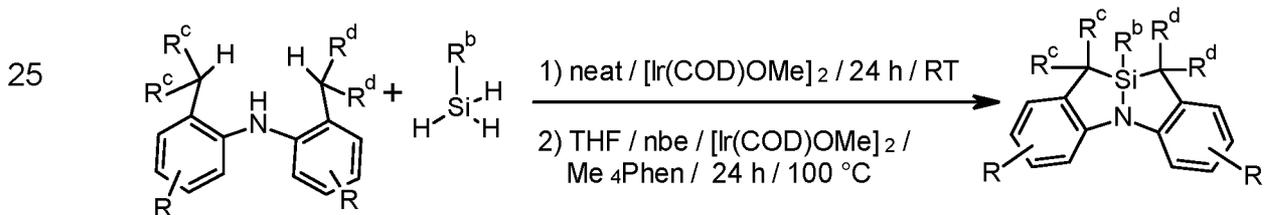
35

- 74 -



Die 10a,11-Dihydro-10a-sila-10H-indolo[1,2-a]indole können ausgehend von Bis(2-alkylphenyl)aminen und primären Alkyl- oder Aryl-silanen nach Q. Li et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 8471 dargestellt werden s. Schema 7.

Schema 7:

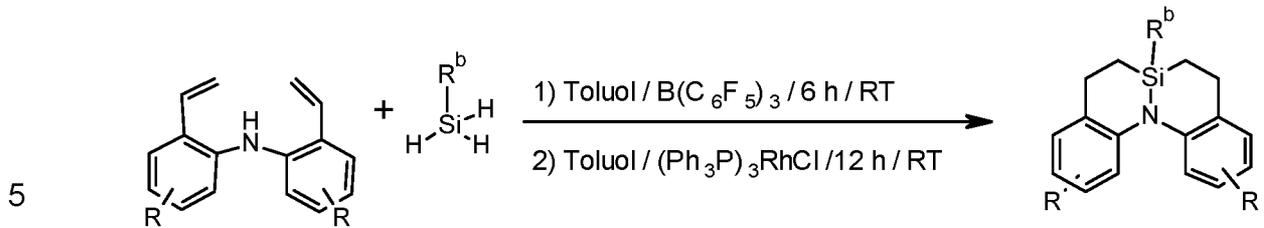


Die 6,6a,7,8-Tetrahydro-5-sila-5H-dibenzo[c,f]quinolizine können ausgehend von Bis(2-alkenylphenyl)aminen und primären Alkyl- oder Aryl-silanen nach Z.-Y. Liu et al, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 5817 und H. Nagashima et al, Organometallics, 1989, 8, 10 dargestellt werden s. Schema 8.

35

- 75 -

Schema 8:



10 Die Bedeutung der in den zuvor dargelegten Schemata verwendeten Symbole entspricht im Wesentlichen denen, die für Formel (I) definiert wurde, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Nummerierung sowie auf eine vollständige Darstellung aller Symbole verzichtet wurde.

15 Germaniumverbindungen können insbesondere entsprechend den in Schemata 7 und 8 dargestellten Verfahren erhalten werden.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung, wobei ein heterocyclisches Grundgerüst mit einer Aminogruppe synthetisiert wird und mindestens ein aromatischer oder heteroaromatischer Rest eingeführt wird, vorzugsweise mittels einer nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktion oder einer Kupplungsreaktion.

25 Durch diese Verfahren, gegebenenfalls gefolgt von Aufreinigung, wie z. B. Umkristallisation oder Sublimation, lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen in hoher Reinheit, bevorzugt mehr als 99 % (bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR und/oder HPLC) erhalten.

30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch mit einem Polymer gemischt werden. Ebenso ist es möglich, diese Verbindungen kovalent in ein Polymer einzubauen. Dies ist insbesondere möglich mit Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, oder mit reaktiven, polymerisierbaren Gruppen, wie Olefinen oder Oxetanen, substituiert sind. Diese können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei  
35 bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität

- 76 -

bzw. über die polymerisierbare Gruppe. Es ist weiterhin möglich, die Polymere über derartige Gruppen zu vernetzen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Polymere können als vernetzte oder unvernetzte Schicht eingesetzt werden.

5 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der oben aufgeführten  
Strukturen der Formel (I) und bevorzugten Ausführungsformen dieser  
Formel oder erfindungsgemäße Verbindungen, wobei ein oder mehrere  
10 Bindungen der erfindungsgemäßen Verbindungen oder der Strukturen der Formel (I) und bevorzugten Ausführungsformen dieser Formel zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind. Je nach Verknüpfung der Strukturen der Formel (I) und bevorzugten Ausführungsformen dieser Formel bzw. der Verbindungen bilden diese daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder sind in der Hauptkette verknüpft. Die  
15 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.

20 Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Bevorzugt sind Copolymere, wobei die Einheiten gemäß Formel (I) bzw. die zuvor und nachfolgend ausgeführten bevorzugten  
25 Ausführungsformen 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 2000/022026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO  
30 2006/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO  
35 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO

- 77 -

2007/017066) 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.

5 Von besonderem Interesse sind des Weiteren erfindungsgemäße Verbindungen, die sich durch eine hohe Glasübergangstemperatur auszeichnen. In diesem Zusammenhang sind insbesondere erfindungsgemäße Verbindungen bevorzugt, umfassend Strukturen gemäß den Formel (I) bzw. die zuvor und nachfolgend ausgeführten  
10 bevorzugten Ausführungsformen bevorzugt, die eine Glasübergangstemperatur von mindestens 70 °C, besonders bevorzugt von mindestens 110 °C, ganz besonders bevorzugt von mindestens 125 °C und insbesondere bevorzugt von mindestens 150 °C aufweisen, bestimmt nach DIN 51005 (Version 2005-08).

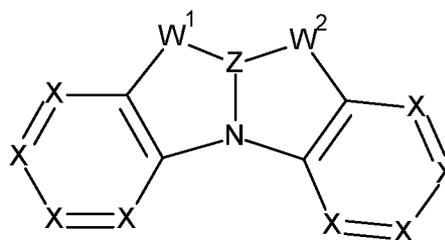
15 Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen  
20 oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-  
25 Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon,  $\alpha$ -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Di-  
30 benzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan, 2-

- 78 -

Methylbiphenyl, 3-Methylbiphenyl, 1-Methylnaphthalin, 1-Ethyl-naphthalin, Ethyloctanoat, Sebacinsäure-diethylester, Octyloctanoat, Heptylbenzol, Menthyl-isovalerat, Cyclohexylhexanoat oder Mischungen dieser Löse-mittel.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung bzw. eine Zusammensetzung, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbeson-  
10 dere eines der oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Falls die weitere Verbindung ein Lösungsmittel umfasst, so wird diese Mischung hierin als Formulierung bezeichnet. Die weitere Verbindung kann aber auch mindestens eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen  
15 Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise ein Emitter und/oder ein Matrixmaterial, wobei sich diese Verbindungen von den erfindungsgemäßen Verbindungen unterscheiden. Geeignete Emitter und Matrixmaterialien sind hinten im Zusammenhang mit der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung aufgeführt. Die weitere Verbindung kann  
20 auch polymer sein.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Verbindung nach Formel (I)



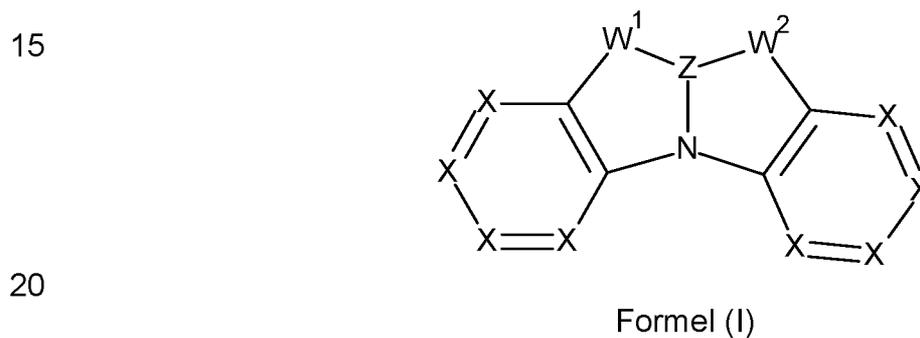
Formel (I)

wobei die verwendeten Symbole die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, wobei die Struktur der Formel (I) keinen Sechsring umfasst, in welchem sich ein Bor-Atom in para-Stellung zu einem Stickstoffatom  
35 angeordnet ist, vorzugsweise mindestens eine erfindungsgemäße

- 79 -

Verbindung oder ein Oligomer, Polymer oder Dendri-mer umfassend  
Strukturen gemäß Formel (I) und wenigstens ein weiteres organisch  
funktionelles Material. Funktionelle Materialien sind generell die  
organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und  
Kathode eingebracht sind. Vorzugsweise ist das organisch funktionelle  
5 Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus fluoreszierenden  
Emittlern, phosphoreszierenden Emittlern, Emittlern, die TADF (thermally  
activated delayed fluorescence) zeigen, Hostmaterialien,  
Elektronentransportmaterialien, Elektroneninjektionsmaterialien,  
10 Lochleitermaterialien, Loch-injektionsmaterialien, Elektronenblockier-  
materialien und Lochblockiermaterialien, vorzugsweise Hostmaterialien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung  
einer Verbindung nach Formel (I)



wobei die verwendeten Symbole die zuvor genannten Bedeutungen  
aufweisen, wobei die Struktur der Formel (I) keinen Sechsring umfasst, in  
25 welchem ein Bor-Atom in para-Stellung zu einem Stickstoffatom  
angeordnet ist, vorzugsweise einer erfindungsgemäßen Verbindung oder  
ein Oligomer, Polymer oder Dendri-mer umfassend Strukturen gemäß  
Formel (I) in einer elektronischen Vorrichtung, bevorzugt in einer  
organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, vorzugsweise als  
30 Hostmaterial, Lochleitermaterial, Loch-injektionsmaterial oder  
Elektronenblockiermaterial.

Ferner kann vorgesehen sein, dass eine Verbindung gemäß Formel (I),  
vorzugsweise eine erfindungsgemäße Verbindung als Hostmaterial,  
35 Lochleitermaterial, Loch-injektionsmaterial oder Elektronenblockiermaterial  
eingesetzt wird und diese erfindungsgemäße Verbindung mindestens eine

- 80 -

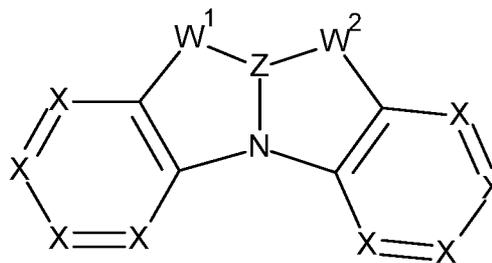
Lochtransportgruppe umfasst, wobei bevorzugte Lochtransportgruppen zuvor definiert wurden.

5 Weiterhin kann vorgesehen sein, dass eine Verbindung gemäß Formel (I), vorzugsweise eine erfindungsgemäße Verbindung als Hostmaterial eingesetzt wird und diese erfindungsgemäße Verbindung sowohl mindestens eine Lochtransportgruppe als auch mindestens eine Elektronentransportgruppe umfasst, wobei bevorzugte Lochtransportgruppen und/oder Elektronentransportgruppen zuvor definiert wurden.

10

Ein nochmals weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach Formel (I)

15



20

Formel (I)

wobei die verwendeten Symbole die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, wobei die Struktur der Formel (I) keinen Sechsring umfasst, in welchem ein Bor-Atom in para-Stellung zu einem Stickstoffatom angeordnet ist, vorzugsweise mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung oder ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer umfassend Strukturen gemäß Formel (I). Eine elektronische Vorrichtung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei auch anorganische Materialien enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

25

30

35

Besonders bevorzugt ist elektronische Vorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen

(OLEDs, sOLED, PLEDs, LECs, etc.), vorzugsweise organische lichtemittierenden Dioden (OLEDs), organische lichtemittierenden Dioden auf Basis von kleinen Molekülen (sOLEDs), organische lichtemittierenden Dioden auf Basis von Polymeren (PLEDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser), „organic plasmon emitting devices“ (D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* **2008**, 1-4); 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) und organischen elektrischen Sensoren, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, sOLED, PLEDs, LECs, etc.), besonders bevorzugt organische lichtemittierenden Dioden (OLEDs), organische lichtemittierenden Dioden auf Basis von kleiner Moleküle (sOLEDs), organische lichtemittierenden Dioden auf Basis von Polymeren (PLEDs), insbesondere phosphoreszierenden OLEDs.

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 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. Es kann sich bei der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung auch um eine Tandem- Elektrolumineszenzvorrichtung handeln, insbesondere für weiß emittierende OLEDs.

5

Die Verbindung gemäß Formel (I), vorzugsweise die erfindungsgemäße Verbindung kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (I) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen in einer emittierenden Schicht als Hostmaterial für fluoreszierende Emitter, phosphoreszierende Emitter oder für Emitter, die TADF (thermally activated delayed fluorescence) zeigen, insbesondere für phosphoreszierende Emitter. Weiterhin kann die erfindungsgemäße Verbindung auch in einer Lochtransportschicht, Lochinjektionsschicht und/oder in einer Exzitonblockierschicht eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter, insbesondere für rot, orange, grün, gelb oder blau phosphoreszierende Emitter, in einer emittierenden Schicht, als Lochtransport- bzw. Elektronenblockiermaterial in einer Lochtransport- bzw. Elektronenblockierschicht, als Lochinjektionsmaterial in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt. Die Eignung der verschiedenen Verbindungen gemäß Formel (I) wurde zuvor im Zusammenhang mit bevorzugten Verwendungen dargelegt.

10

15

20

25

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für eine phosphoreszierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt.

30

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 Triplettzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Komplexe mit Übergangsmetallen oder Lanthaniden, insbesondere alle

35

- 83 -

Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

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

In einer Ausführungsform der Erfindung wird die erfindungsgemäße Verbindung dabei als einziges Matrixmaterial („single host“) für den phosphoreszierenden Emitter eingesetzt.  
15

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

- 84 -

z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetra-  
azasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate,  
z. B. gemäß WO 2010/054730, verbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß  
WO 2011/042107, WO 2011/060867, WO 2011/088877 und WO  
2012/143080, Triphenylenderivate, z. B. gemäß WO 2012/048781,  
5 Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2015/169412, WO 2016/015810,  
WO 2016/023608, WO 2017/148564 oder WO 2017/148565 oder  
Biscarbazole, z. B. gemäß JP 3139321 B2.

10 In einer bevorzugten Ausgestaltung wird eine Verbindung enthaltend eine  
Struktur/Verbindung gemäß Formel (I) bzw. die oben ausgeführten  
bevorzugten Ausführungsformen, die als Hostmaterial verwendet wird,  
vorzugsweise in Kombination mit einem oder mehreren phosphores-  
zierenden Materialien (Triplettemitter) und/oder einer Verbindung  
15 eingesetzt, die ein TADF-Hostmaterial (thermally activated delayed  
fluorescence) darstellt. Hierbei wird vorzugsweise ein Hyperfluoreszenz-  
System wie in WO 2012/133188 beschrieben und/oder  
Hyperphosphoreszenz-System wie in US 2017271611 gebildet. Diese  
Kombination stellt eine bevorzugte Zusammensetzung gemäß der  
20 vorliegenden Erfindung dar.

In WO 2015/091716 A1 und in WO 2016/193243 A1 werden OLEDs  
offenbart, die in der Emissionsschicht sowohl eine phosphoreszierende  
Verbindung als auch einen fluoreszierenden Emitter enthalten, wobei die  
Energie von der phosphoreszierenden Verbindung auf den  
25 fluoreszierenden Emitter übertragen wird (Hyperphosphoreszenz). Die  
phosphoreszierende Verbindung verhält sich in diesem Zusammenhang  
demnach wie ein Host-Material. Wie der Fachmann weiß, haben  
Hostmaterialien höhere Singulett und Triplet-Energien im Vergleich zu  
dem Emittieren, damit die Energie des Host-Materials auch möglichst  
30 optimal auf den Emitter übertragen werden. Die im Stand der Technik  
offenbarten Systeme weisen genau solch eine Energierelation auf.

Bevorzugte Emitter, die in Kombination mit einer erfindungsgemäßen  
Verbindung eingesetzt werden können, werden unter anderem von  
35 Sungho Nam et al., Adv. Sci. **2021**, 2100586 und Eungdo Kin et al., Sci.

- 85 -

Adv. 2022, 8, eabq 1641 beschrieben. Ferner werden bevorzugte Triplettemitter oder Triplettemitterklassen, in Zusammenhang mit Hyperfluoreszenz-System auch Sensitizer genannt, in EP 3 435 438 A2, wobei die auf Seite 21 Emitter 2 und 3 bevorzugt sind; in CN 109111487, wobei die auf Seiten 76 und 77 dargelegten Verbindungen bevorzugt sind; in US 2020/0140471, wobei die auf Seiten 166 bis 175 dargelegten Verbindungen bevorzugt sind; in KR2020108705 wobei die auf Seiten 8 bis 14 dargelegten Verbindungen bevorzugt sind; in US 2019/0119312, wobei die auf Seiten 114 bis 121 dargelegten Verbindungen bevorzugt sind; und in US 2020/0411775, wobei die auf Seiten 123 bis 128 dargelegten Verbindungen bevorzugt sind; beschrieben. Weiterhin werden bevorzugte fluoreszierende Emitter oder Klassen fluoreszierender Emitter, in WO 2021/090932, wobei die auf Seiten 129 bis 133, 157 bis 166, 171 bis 187, 200 bis 211, 222 bis 227, 236 bis 252, 255 bevorzugt sind; in WO 2020/054676, wobei die auf Seiten 44 bis 104 dargelegten Verbindungen bevorzugt sind; in WO 2020/017931, wobei die auf Seiten 17 bis 39 dargelegten Verbindungen bevorzugt sind; in WO 2020/218079, wobei die auf Seiten 64 bis 258 dargelegten Verbindungen bevorzugt sind; in WO 2018/212169, wobei die auf Seiten 33 bis 42 dargelegten Verbindungen bevorzugt sind; in WO 20192/35452, wobei die auf Seiten 46 bis 168 dargelegten Verbindungen bevorzugt sind; in US 10,249,832, wobei die auf Seiten 19 bis 106 dargelegten Verbindungen bevorzugt sind; und in WO 2021/014001, wobei die auf Seiten 107 bis 129 dargelegten Verbindungen bevorzugt sind; beschrieben.

Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn als Emitter ein rot phosphoreszierender Emitter eingesetzt wird und als Co-Host in Kombination mit der erfindungsgemäßen Verbindung ein gelb phosphoreszierender Emitter verwendet wird.

Weiterhin kann als Co-Host eine Verbindung verwendet werden, die nicht oder nicht in wesentlichem Umfang am Ladungstransport teilnimmt, wie beispielsweise in WO 2010/108579 beschrieben. Insbesondere eignen sich in Kombination mit der erfindungsgemäßen Verbindung als Co-

- 86 -

5 Matrix-Material Verbindungen, welche eine große Bandlücke aufweisen und selber nicht oder zumindest nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport der emittierenden Schicht teilnehmen. Es handelt sich bei solchen Materialien bevorzugt um reine Kohlenwasserstoffe. Beispiele für solche Materialien finden sich beispielsweise in der WO 2009/124627 oder in der WO 2010/006680. In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, dass erfindungsgemäße Verbindungen ohne spezielle funktionale Gruppen, beispielsweise Lochtransportgruppen und/oder Elektronentransportgruppen vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.

10 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.

20 Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO 25 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO 2011/066898, WO 2011/157339, WO 2012/007086, WO 2014/008982, WO 2014/023377, WO 2014/094961, WO 2014/094960, WO 30 2015/036074, WO 2015/104045, WO 2015/117718, WO 2016/015815, WO 2016/124304, WO 2017/032439 und WO 2018/011186 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt

35

sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

Beispiele für phosphoreszierende Dotanden sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

5

10

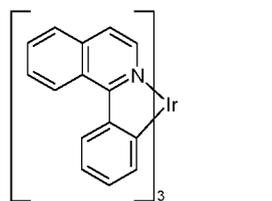
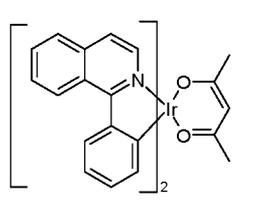
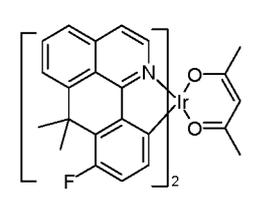
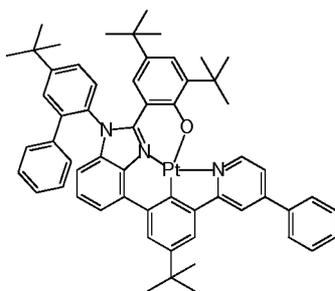
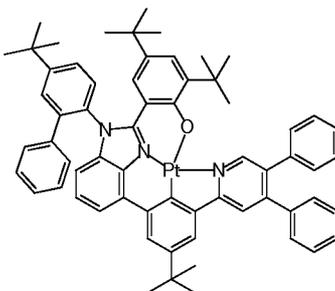
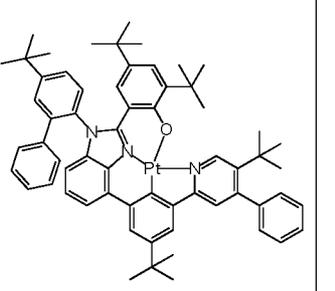
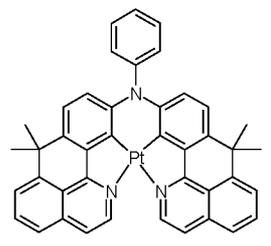
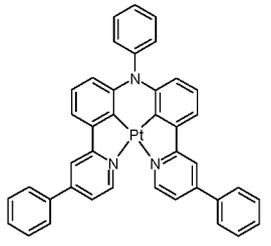
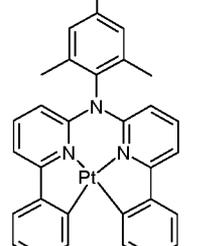
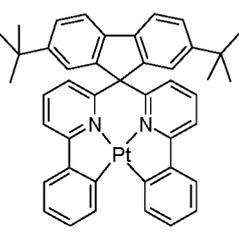
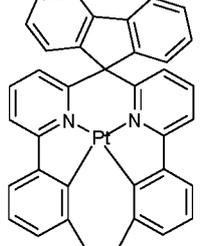
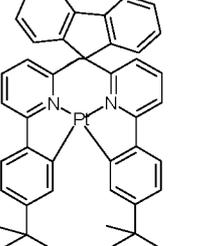
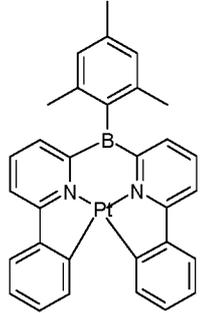
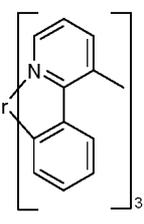
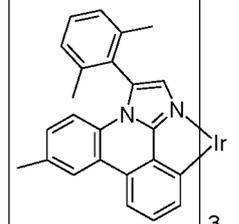
15

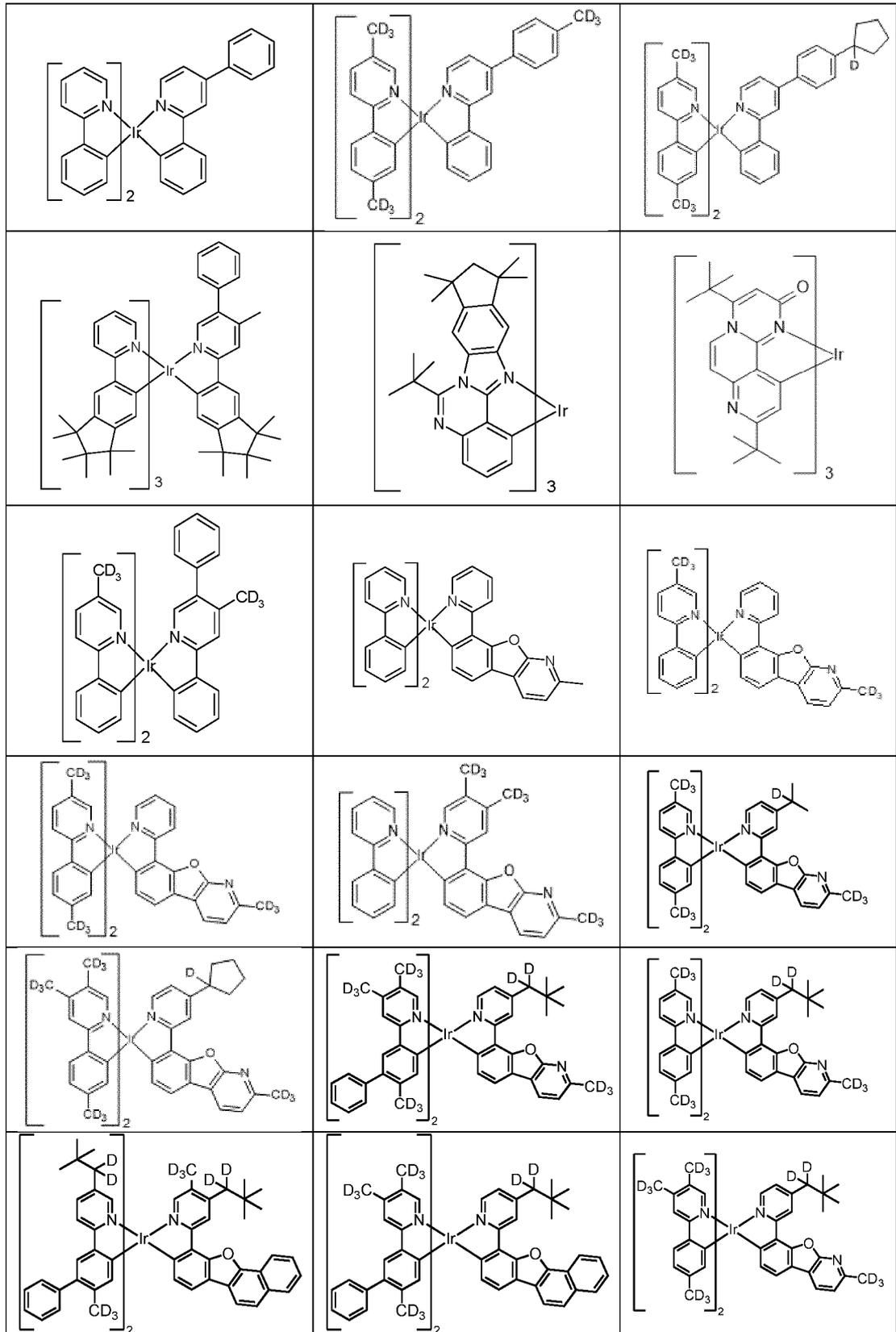
20

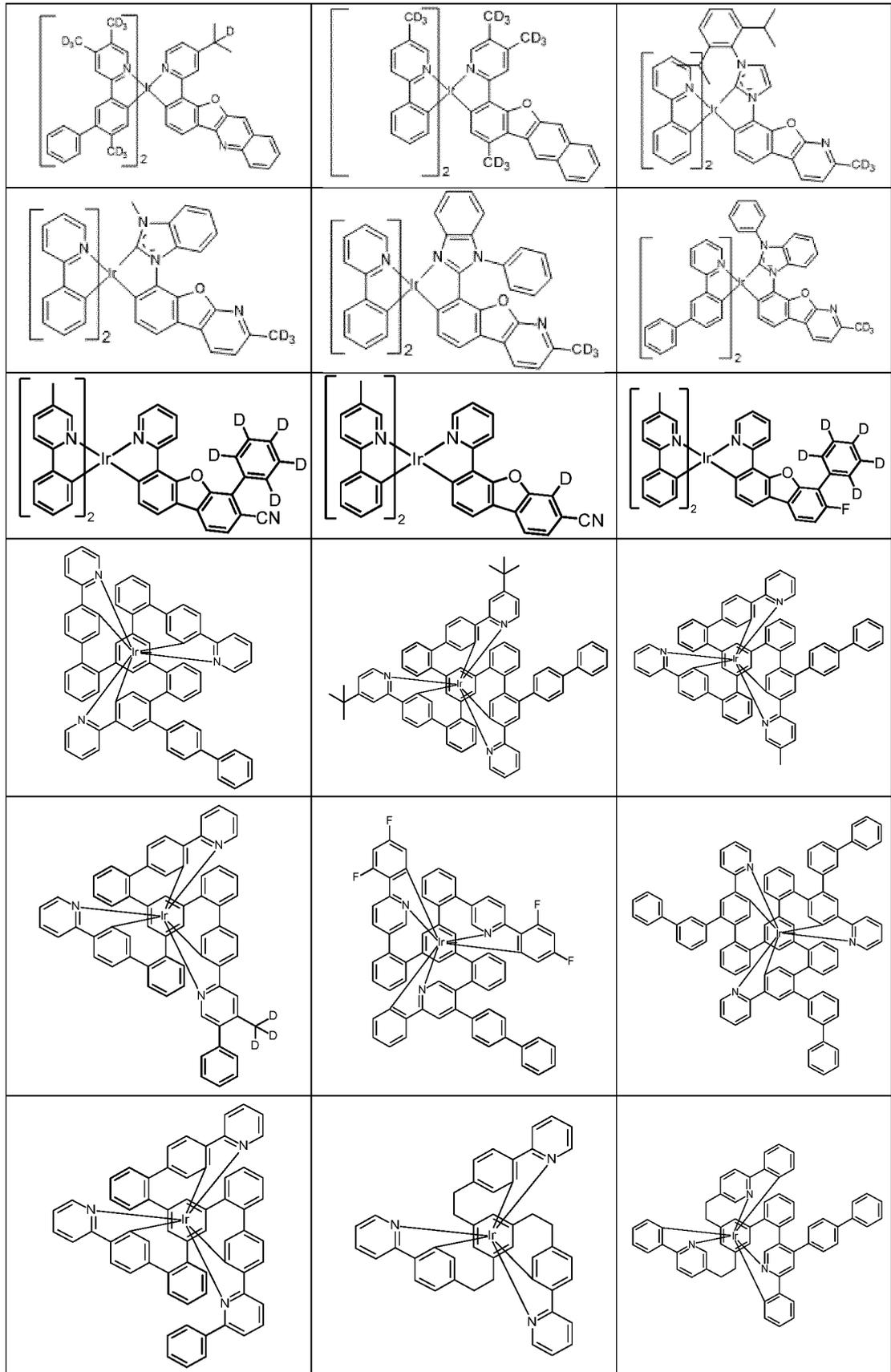
25

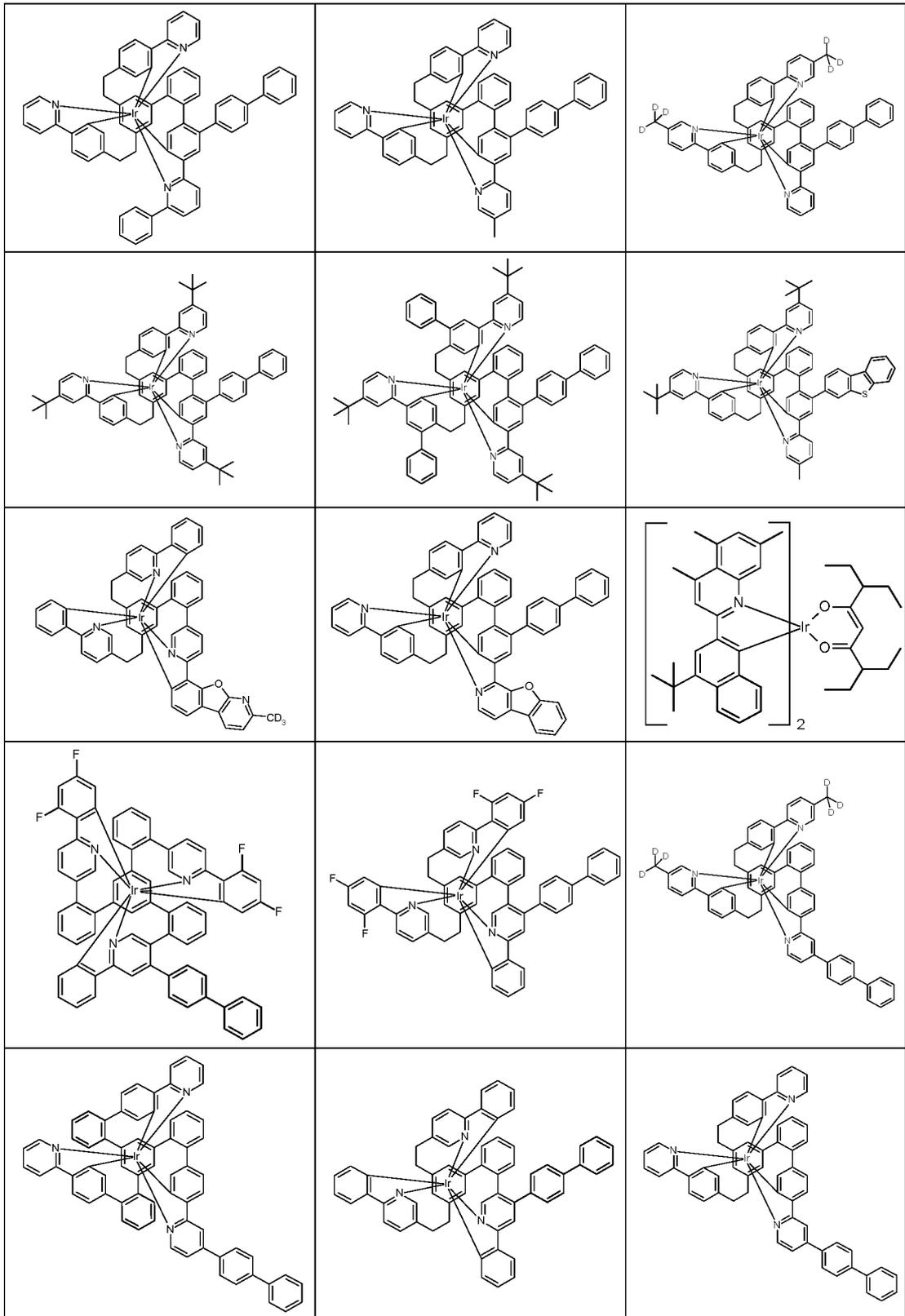
30

35

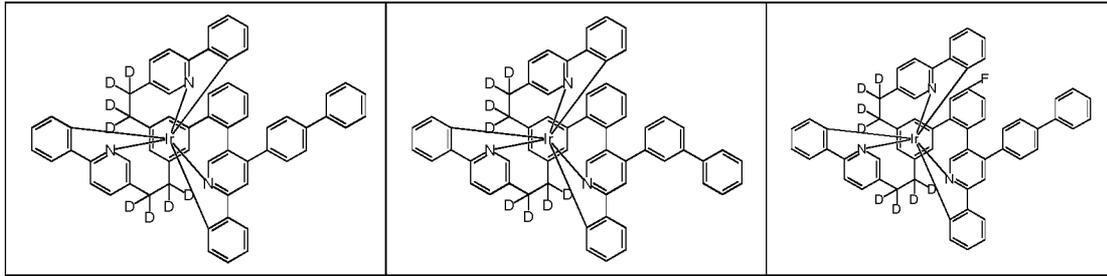
		
		
		
		
		







5



10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind insbesondere auch geeignet als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, wie sie z. B. in WO 98/24271, US 2011/0248247 und US 2012/0223633 beschrieben sind. In diesen mehrfarbigen Display-Bauteilen wird eine zusätzliche blaue Emissionsschicht vollflächig auf alle Pixel, auch diejenigen mit einer von Blau verschiedenen Farbe, aufgedampft.

15

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 2005/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metallkomplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 2009/030981 beschrieben.

20

25

30

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 (I) bzw. den oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen einsetzen.

35

- 92 -

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

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

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

30 Formulierungen zum Auftragen einer Verbindung gemäß Formel (I) oder deren oder deren zuvor dargelegten bevorzugten Ausführungsformen sind neu Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierungen, enthaltend mindestens ein Lösungsmittel und eine Verbindung gemäß Formel (I) oder deren zuvor dargelegten bevorzugten Ausführungsformen.

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

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

5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich gegenüber dem Stand der Technik insbesondere durch eine verbesserte Effizienz und/oder Betriebsspannung aus. Weiterhin zeigen diese Verbindungen und die hieraus erhältlichen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eine verbesserte Lebensdauer. In einer besonderen Varianten zeichnen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen und die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen gegenüber dem Stand der Technik insbesondere durch einen niedrigen Brechungsindex (Refractive Index RI) aus. Weiterhin zeigen bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen ein hohes Triplet-T1-Niveau, so dass diese Verbindungen insbesondere als Hostmaterial für blau emittierende Triplet-Emitter geeignet sind.

10

15

20

Die erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, zeichnen sich durch einen oder mehrere der folgenden überraschenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

25

1. Elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (I) bzw. die zuvor und nachfolgend ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen insbesondere als Matrixmaterial oder als lochleitende Materialien weisen eine hervorragende Effizienz auf. Hierbei bewirken erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (I) bzw. die zuvor und nachfolgend ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen eine geringe Betriebsspannung bei Verwendung in elektronischen Vorrichtungen.

30

35

- 94 -

2. Elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (I) bzw. die zuvor und nachfolgend ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen, insbesondere als Matrixmaterial oder als lochleitende Materialien, weisen eine sehr gute Lebensdauer auf. Hierbei bewirken diese Verbindungen insbesondere einen geringen Roll-off, d.h. einen geringen Abfall der Leistungseffizienz der Vorrichtung bei hohen Leuchtdichten.  
5
3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) bzw. die zuvor und nachfolgend ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen zeigen eine sehr hohe Stabilität und Lebensdauer.  
10
4. Elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (I) bzw. die zuvor und nachfolgend ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen, insbesondere als Matrixmaterial oder als lochleitende Materialien, weisen ein hohes T1 Niveau auf.  
15
5. Mit Verbindungen gemäß Formel (I) bzw. den zuvor und nachfolgend ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen kann in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen die Bildung von optischen Verlustkanäle vermieden werden. Hierdurch zeichnen sich diese Vorrichtungen durch eine hohe PL- und damit hohe EL-Effizienz von Emittern bzw. eine ausgezeichnete Energieübertragung der Matrices auf Dotanden aus.  
20  
25
6. Verbindungen gemäß Formel (I) bzw. die zuvor und nachfolgend ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen weisen eine ausgezeichnete Glasfilmbildung auf.  
30
7. Verbindungen gemäß Formel (I) bzw. die zuvor und nachfolgend ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen bilden aus Lösungen sehr gute Filme.  
35

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

5 Es sei darauf hingewiesen, dass Variationen der in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Ausführungsformen unter den Umfang dieser Erfindung fallen. Jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal kann, sofern dies nicht explizit ausgeschlossen wird, durch alternative Merkmale, die demselben, einem äquivalenten oder einem ähnlichen Zweck dienen, ausgetauscht werden. Somit ist jedes in der vorliegenden  
10 Erfindung offenbarte Merkmal, sofern nichts anderes gesagt wurde, als Beispiel einer generischen Reihe oder als äquivalentes oder ähnliches Merkmal zu betrachten.

15 Alle Merkmale der vorliegenden Erfindung können in jeder Art miteinander kombiniert werden, es sei denn dass sich bestimmte Merkmale und/oder Schritte sich gegenseitig ausschließen. Dies gilt insbesondere für bevorzugte Merkmale der vorliegenden Erfindung. Gleichermaßen können Merkmale nicht wesentlicher Kombinationen separat verwendet werden (und nicht in Kombination).  
20

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass viele der Merkmale, und insbesondere die der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung selbst erfinderisch und nicht lediglich als Teil der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zu betrachten sind. Für diese Merkmale kann  
25 ein unabhängiger Schutz zusätzlich oder alternativ zu jeder gegenwärtig beanspruchten Erfindung begehrt werden.

Die mit der vorliegenden Erfindung offengelegte Lehre zum technischen Handeln kann abstrahiert und mit anderen Beispielen kombiniert werden.  
30

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  
35

- 96 -

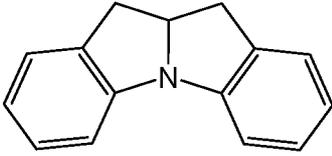
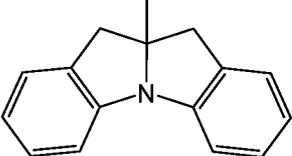
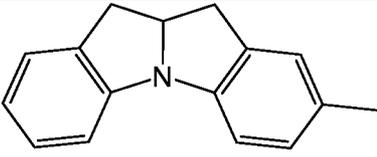
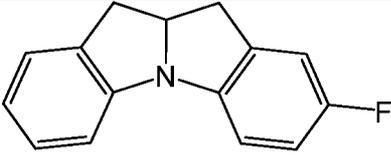
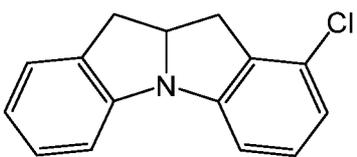
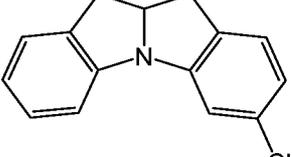
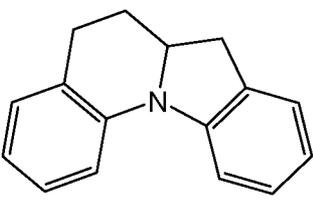
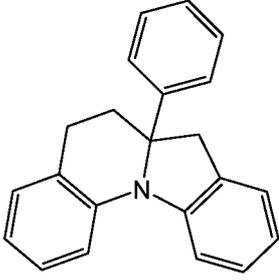
herstellen und diese in elektronischen Vorrichtungen verwenden bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

**Beispiele:**

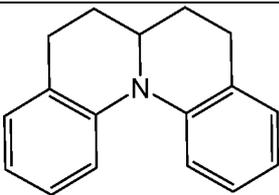
5 Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Metallkomplexe werden zusätzlich unter Ausschluss von Licht bzw. unter Gelblicht gehandhabt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die  
10 jeweiligen Angaben in eckigen Klammern bzw. die zu einzelnen Verbindungen angegebenen Nummern beziehen sich auf die CAS-Nummern der literaturbekannten Verbindungen. Bei Verbinden die mehrere enantiomere, diastereomere oder tautomere Formen aufweisen können wird eine Form stellvertretend gezeigt.

15

**Synthese LS:**

18	 1187049-34-8	18	 1644382-05-7
20	 1187049-50-8	20	 1187049-48-4
22	 1187049-50-8	22	 1187049-48-4
24	 136638-71-6	24	 2241934-41-6
26		26	
28		28	
30		30	
32		32	
34		34	
36		36	

- 97 -

LS9			
2576721-65-6			

5

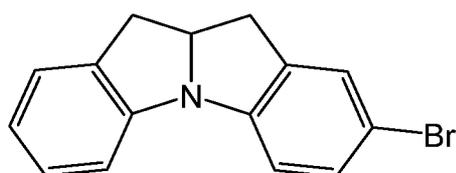
LS5 und LS6 werden analog E. S. Sherman et al., Adv. Synth. Catal. 2009, 351, 467, Verbindung 4g und 4h, durch Einsatz von 3-Chlorphenylboronsäure [63503-60-6] erhalten.

10

### A) Darstellung von Synthonen S

#### Beispiel S1:

15



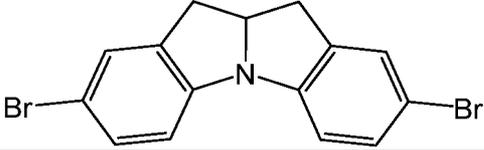
20

Eine gut gerührte, auf 0 °C gekühlte Lösung von 20.7 g (100 mmol) LS1 in 500 ml Dichlormethan (DCM) wird unter Lichtausschluss portionsweise mit 17.8 g (100 mmol) N-Bromsuccinimid (NBS) versetzt. Man rührt 2 h bei 0 °C nach, lässt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, wäscht die Reaktionsmischung dreimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel ab, eng das Filtrat zur Trockene ein und chromatographiert (Torrent Säulenautomat der Fa. A. Semrau) den Rückstand. Ausbeute: 21.9 g (76 mmol) 76 %; Reinheit: ca. 97 %ig n. <sup>1</sup>H-NMR.

25

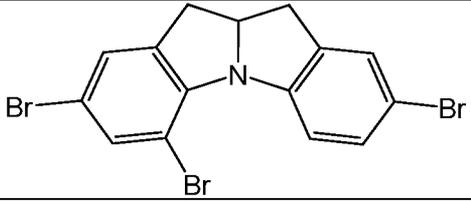
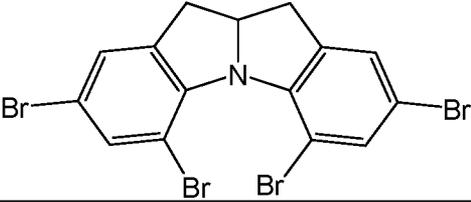
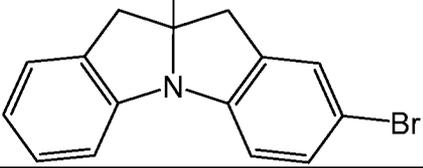
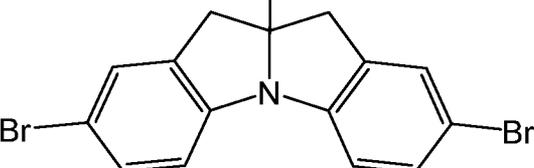
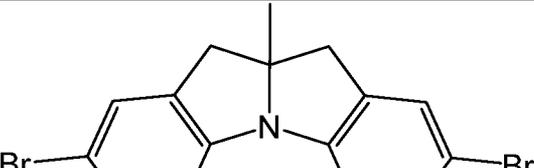
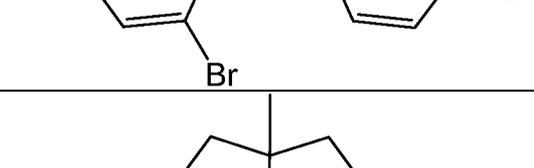
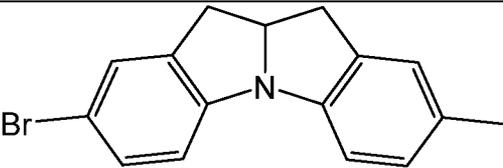
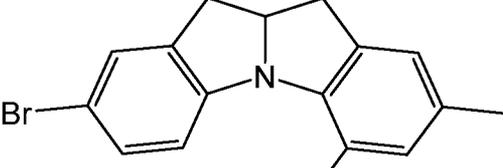
Analog können folgende Verbindungen unter Anpassung der Stöchiometrie der Edukte erhalten werden.

30

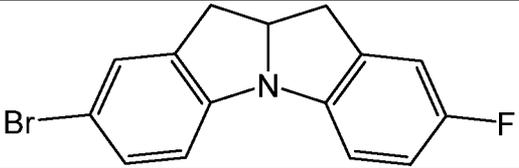
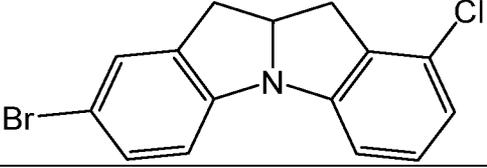
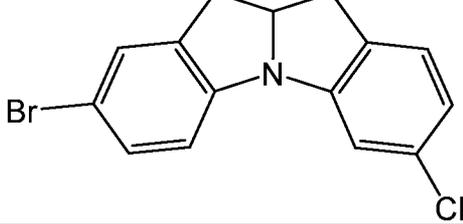
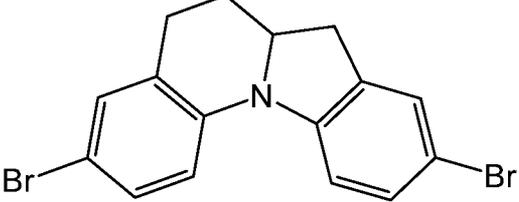
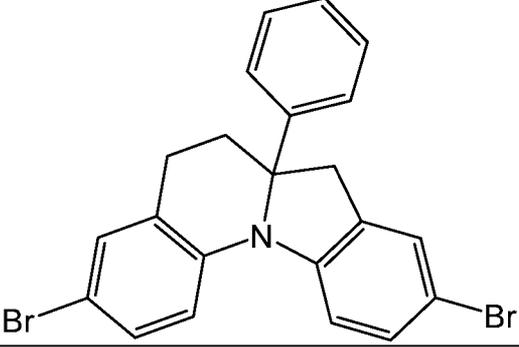
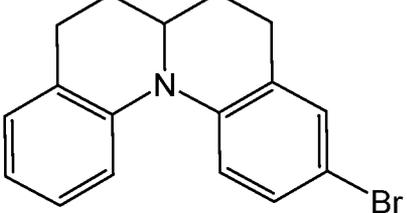
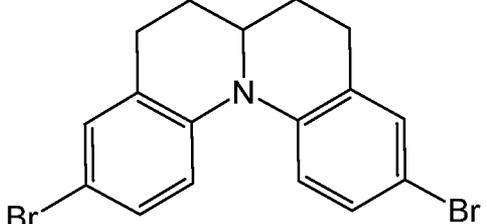
Bsp.	Edukte	Produkt
S2	LS1 2 eq NBS	

35

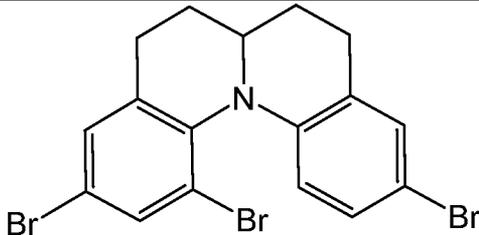
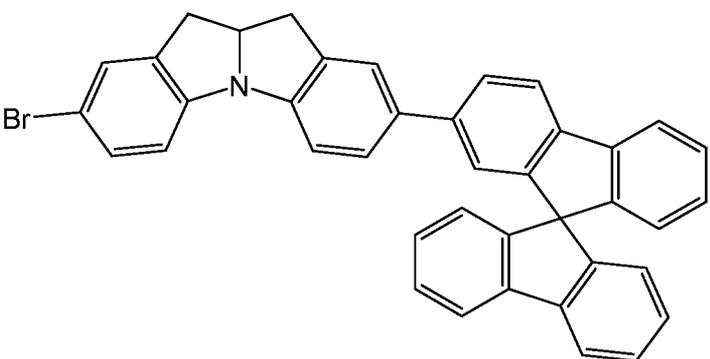
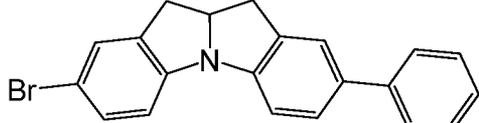
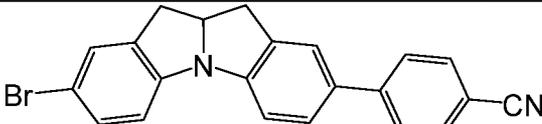
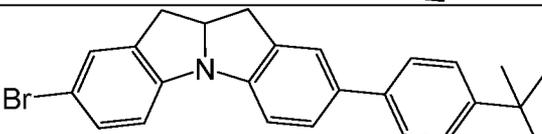
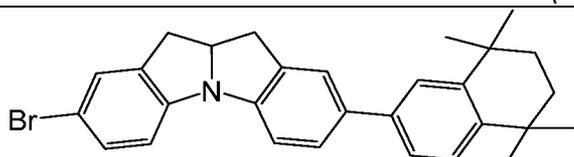
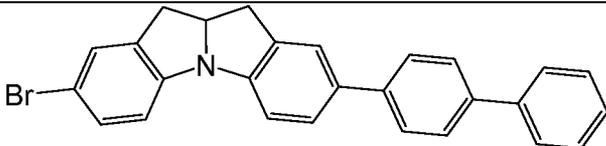
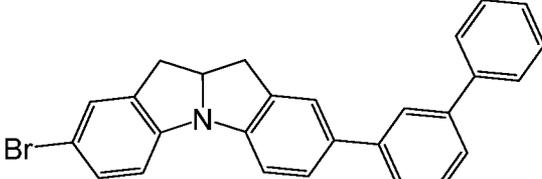
- 98 -

S3	LS1 3 eq NBS	 <p>The structure shows a macrocyclic ligand with a central nitrogen atom coordinated to two secondary amine groups. The ligand consists of two benzene rings and two ethylene bridges. The left benzene ring has bromine atoms at the 2 and 4 positions. The right benzene ring has a bromine atom at the 2 position. The two ethylene bridges connect the 1 and 3 positions of both benzene rings.</p>
S4	LS1 4 eq NBS	 <p>The structure is similar to S3, but with an additional bromine atom at the 6 position of the right benzene ring.</p>
S5	LS2 1 eq NBS	 <p>The structure shows a macrocyclic ligand with a central nitrogen atom coordinated to two secondary amine groups. The left ring is a benzene ring, and the right ring is a benzene ring with a bromine atom at the 2 position. The two ethylene bridges connect the 1 and 3 positions of both rings.</p>
S6	LS2 2 eq NBS	 <p>The structure is similar to S5, but with an additional bromine atom at the 2 position of the left benzene ring.</p>
S7	LS2 3 eq NBS	 <p>The structure is similar to S6, but with an additional bromine atom at the 4 position of the left benzene ring.</p>
S8	LS2 4 eq NBS	 <p>The structure is similar to S7, but with an additional bromine atom at the 6 position of the right benzene ring.</p>
S9	LS3 1 eq NBS	 <p>The structure is similar to S5, but with a methyl group at the 4 position of the right benzene ring.</p>
S10	LS3 2 eq NBS	 <p>The structure is similar to S9, but with a bromine atom at the 2 position of the right benzene ring.</p>

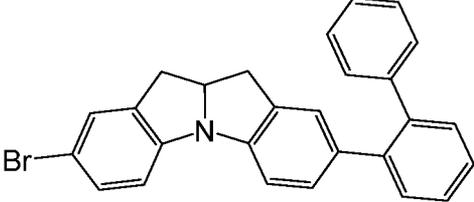
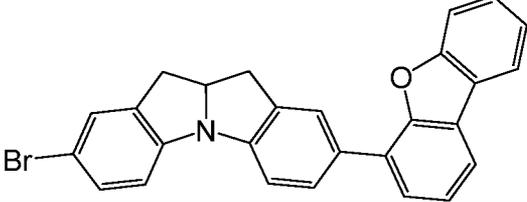
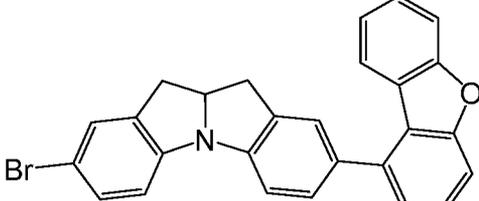
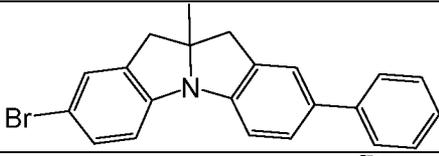
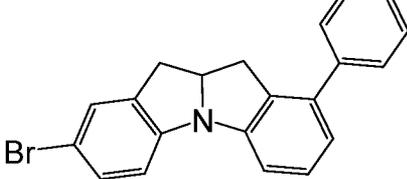
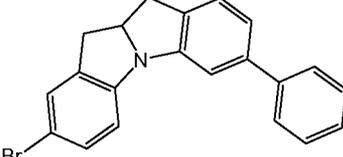
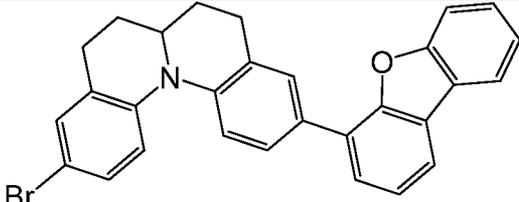
- 99 -

S11	LS4 1 eq NBS	
S12	LS5 1 eq NBS	
S13	LS6 1 eq NBS	
S14	LS7 2 eq NBS	
S15	LS8 2 eq NBS	
S16	LS9 1 eq NBS	
S17	LS9 2 eq NBS	

- 100 -

S18	LS9 2 eq NBS	
S100	B1	
S101	B2	
S102	B3	
S103	B4	
S104	B5	
S105	B6	
S106	B7	

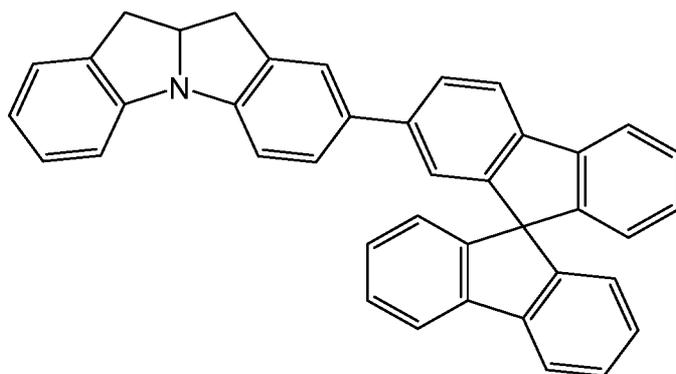
- 101 -

S107	B8	
S108	B9	
S109	B10	
S110	B35	
S111	B45	
S112	B50	
S113	B72	

**B) Darstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen B****Beispiel B1:**

- 102 -

5



10

Eine gut gerührte Lösung von 28.6 g (100 mmol) S1, 39.6 g (110 mmol) 9,9'-Spirobi[9H-fluoren]-2-ylboronsäure [236389-21-2], 42.4 g (200 mmol) Trikaliumphosphat [7778-53-2], 1.16 g (1 mmol) Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) [14221-01-3], 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 300 ml Wasser wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten trennt man die org. Phase ab, wäscht diese dreimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel ab, eng das Filtrat zur Trockene ein und chromatographiert (Torrent Säulenautomat der Fa. A. Semrau) den Rückstand. Die weitere Reinigung des Rohprodukts erfolgt jeweils durch Chromatographie und/oder wiederholte Heißextraktionskristallisation (übliche org. Lösungsmittel bzw. deren Kombinationen, bevorzugt Acetonitril-DCM, 1:3 bis 3:1 vv) sowie fraktionierte Sublimation bzw. Tempern im Hochvakuum. Ausbeute: 36.0 g (69 mmol) 69 %; Reinheit: ca. 99.9 % ig n. HPLC.

20

25

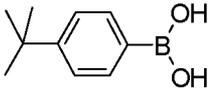
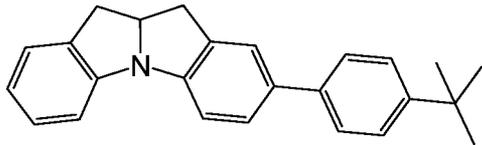
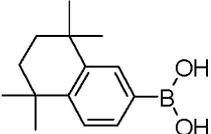
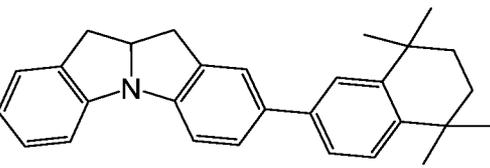
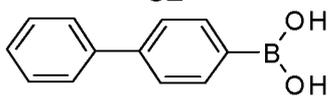
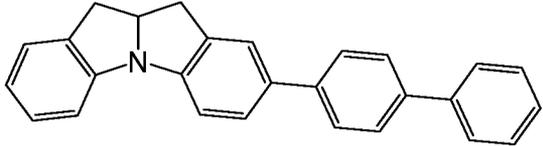
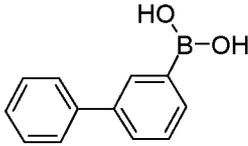
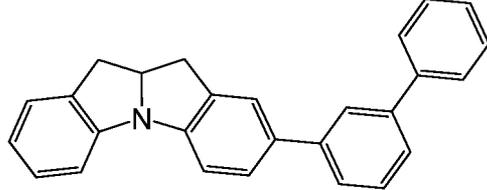
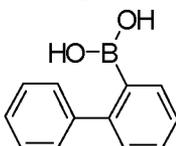
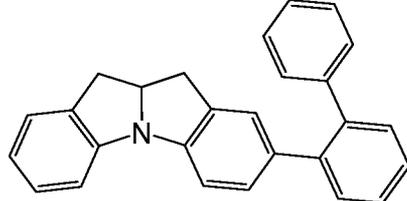
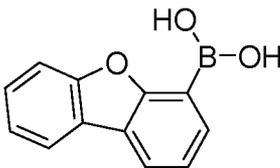
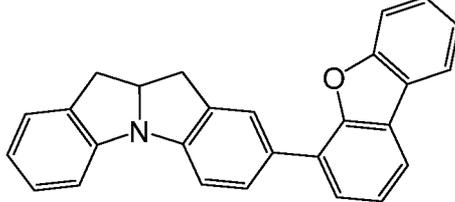
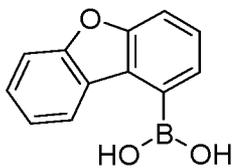
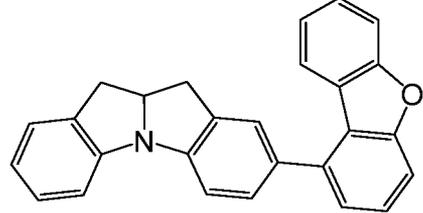
Analog können folgende Verbindungen, unter Anpassung der Stöchiometrie der Edukte, werden, wobei bei Einsatz von Chloriden wie LS5 oder LS6 anstelle von 1 mmol Palladiumacetat und 2 mmol S-Phos verwendet wird.

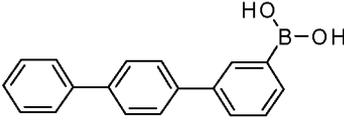
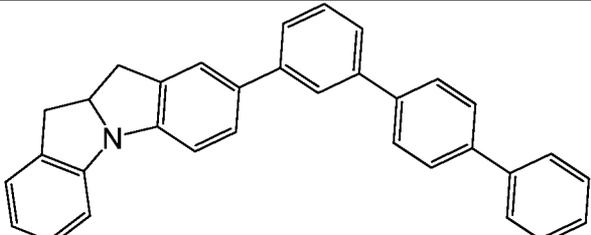
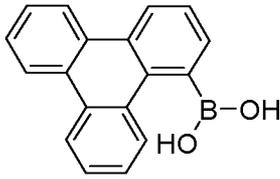
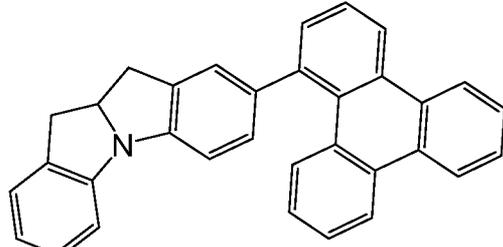
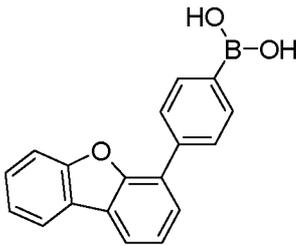
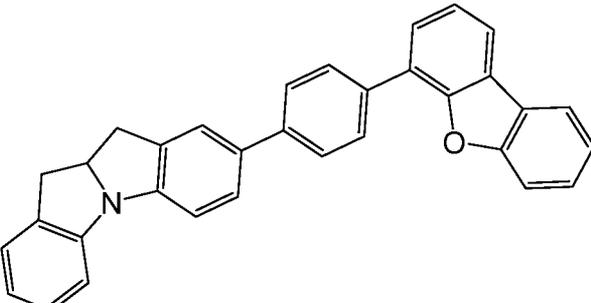
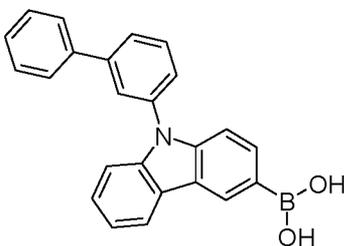
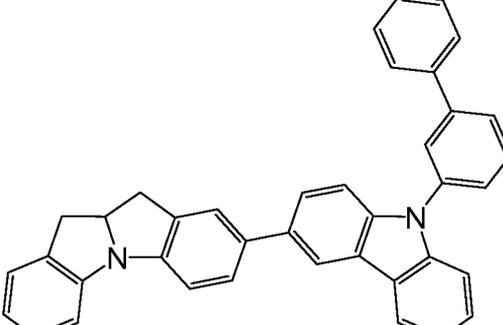
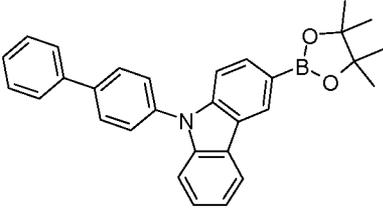
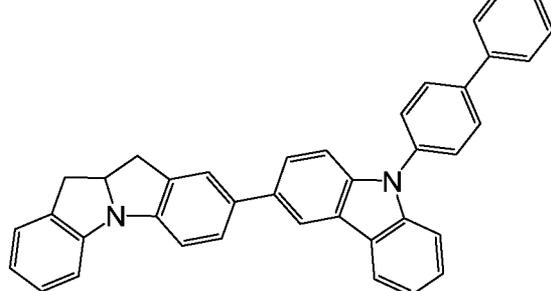
30

Bsp.	Edukte	Produkt
B2	<p>S1</p> <p>98-80-6</p>	
B3	<p>S1</p>	

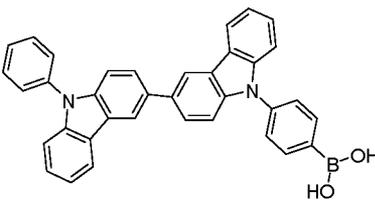
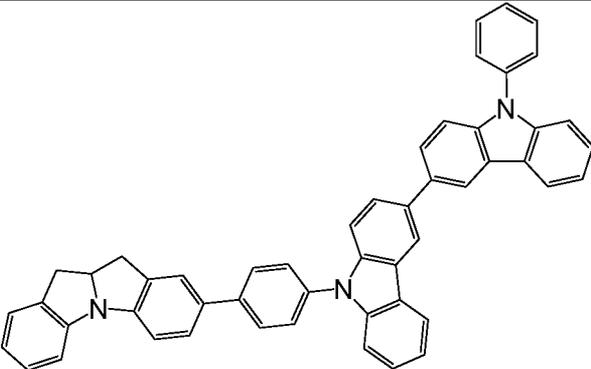
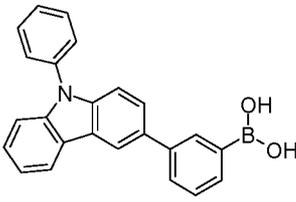
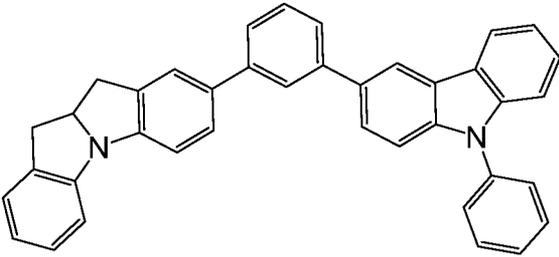
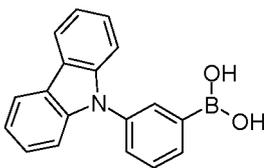
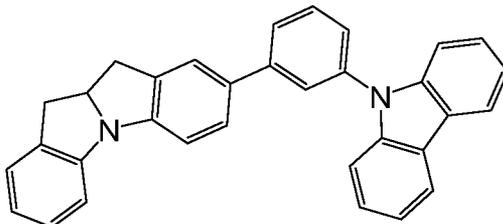
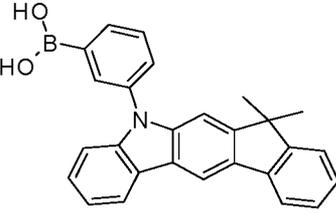
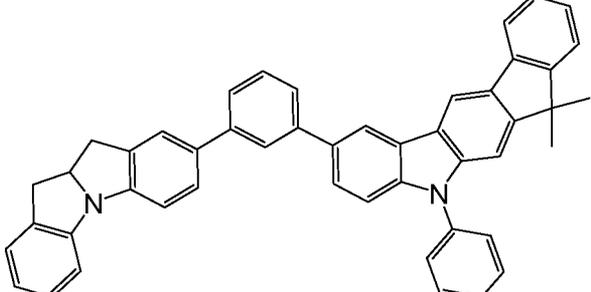
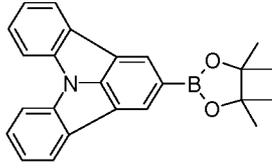
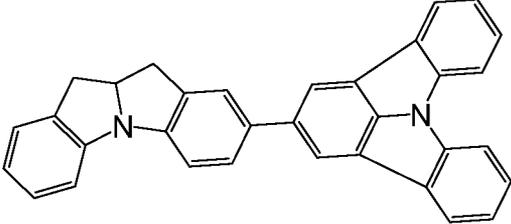
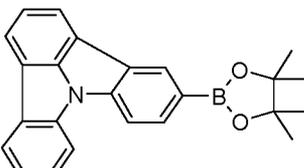
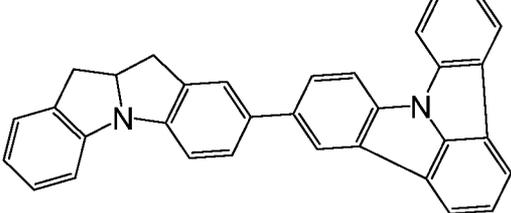
35

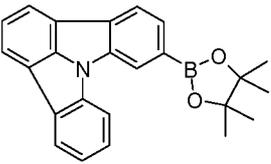
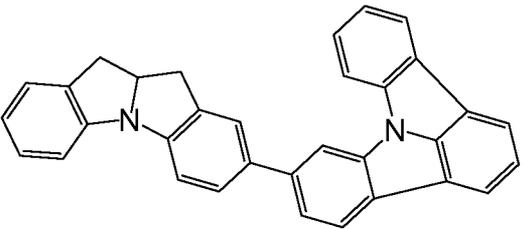
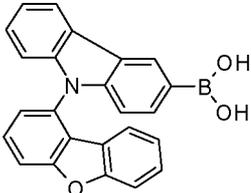
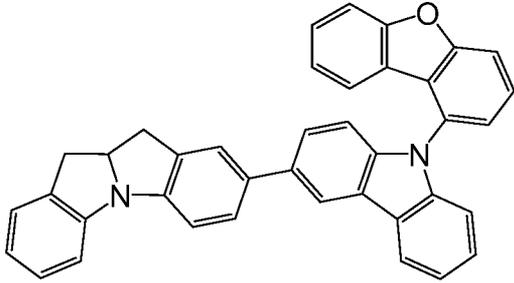
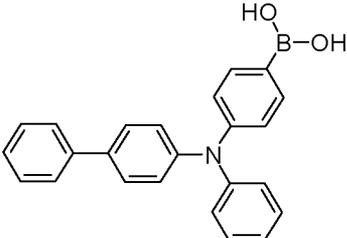
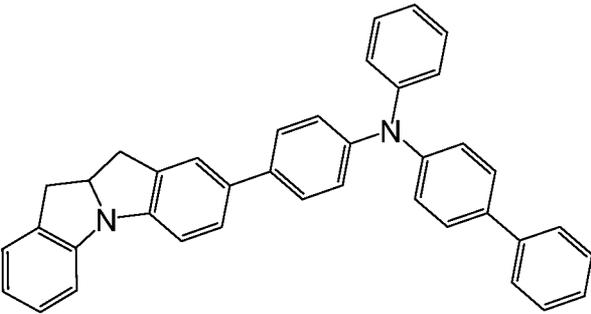
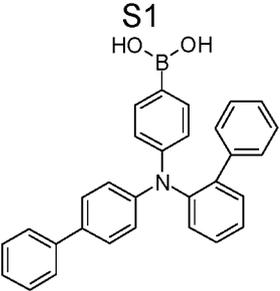
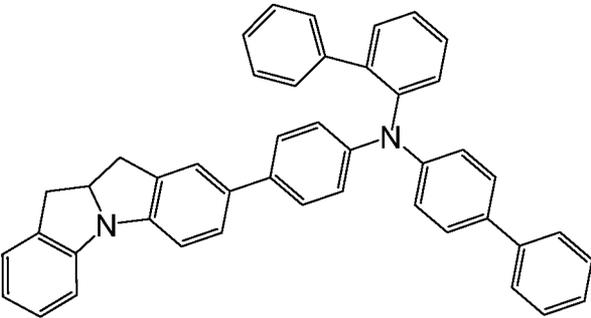
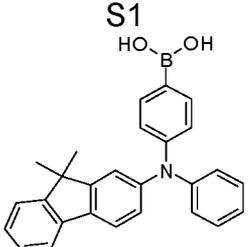
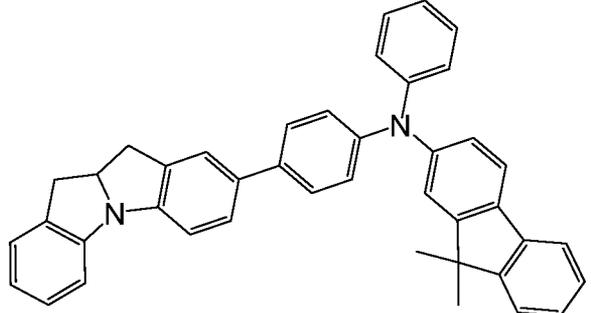
- 103 -

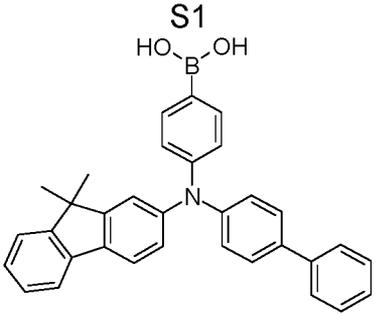
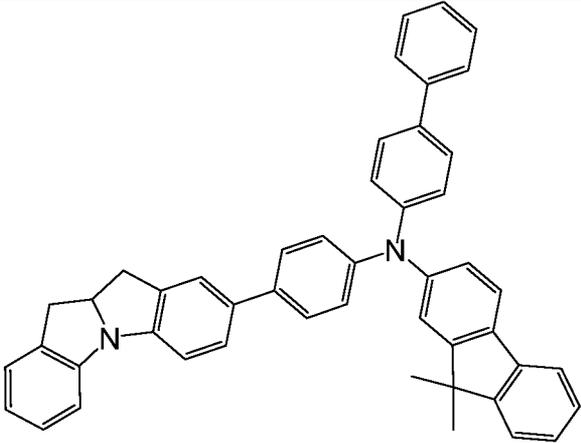
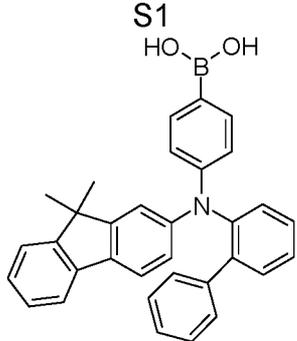
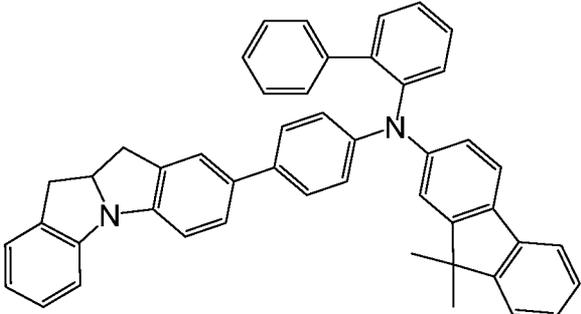
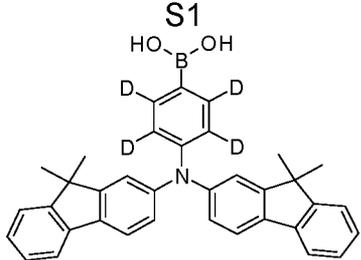
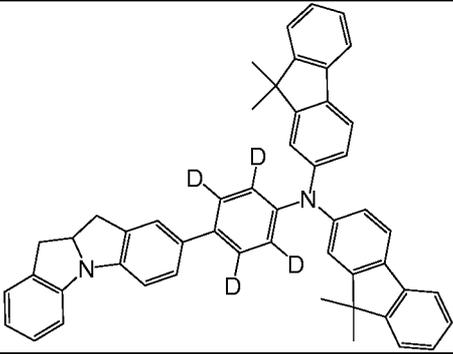
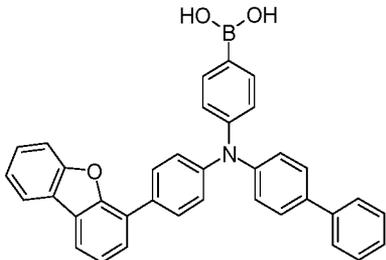
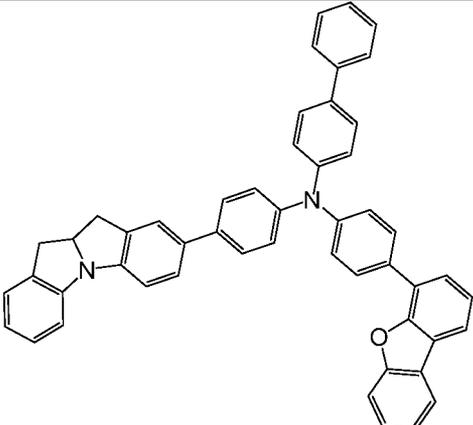
	126747-14-6	
B4	<p>S1</p>  <p>123324-71-0</p>	
B5	<p>S1</p>  <p>169126-63-0</p>	
B6	<p>S2</p>  <p>5122-94-1</p>	
B7	<p>S1</p>  <p>5122-95-2</p>	
B8	<p>S3</p>  <p>914675-52-8</p>	
B9	<p>S1</p>  <p>100124-06-9</p>	
B10	<p>S1</p>  <p>162607-19-4</p>	

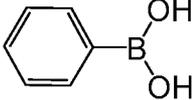
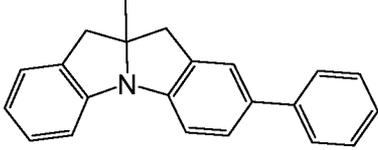
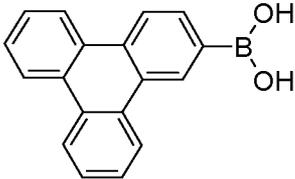
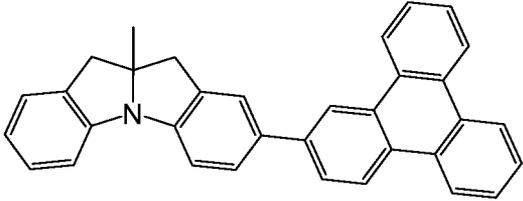
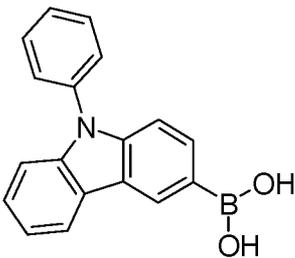
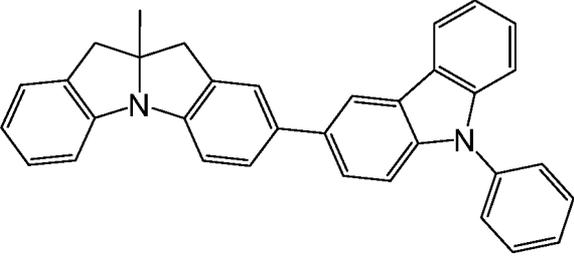
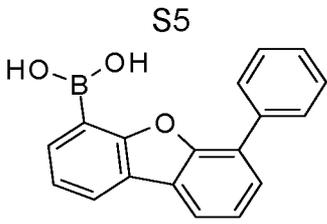
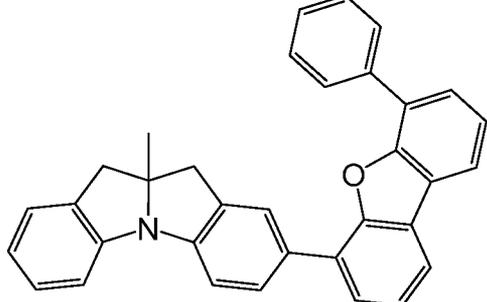
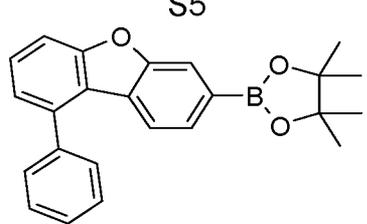
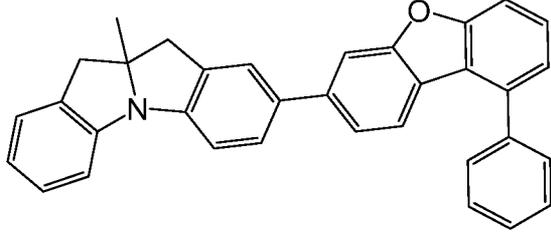
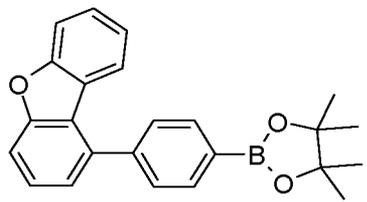
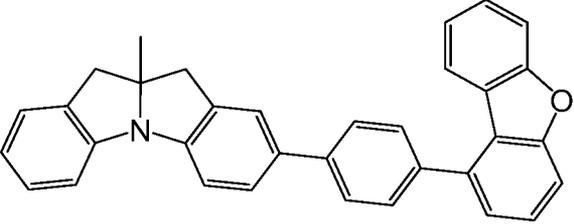
<p>B11</p>	<p>S1</p>  <p>881911-81-5</p>	
<p>B12</p>	<p>S1</p>  <p>1430392-46-3</p>	
<p>B13</p>	<p>S1</p>  <p>796071-96-0</p>	
<p>B14</p>	<p>S1</p>  <p>1416814-68-0</p>	
<p>B15</p>	<p>S1</p>  <p>1391729-66-0</p>	

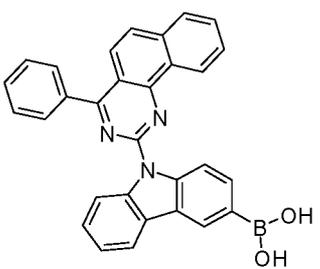
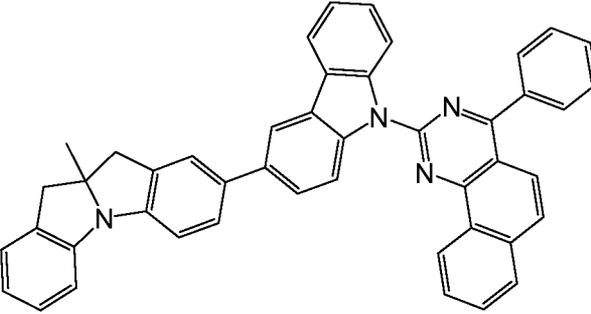
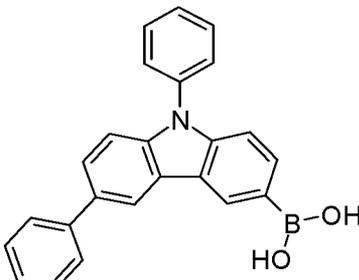
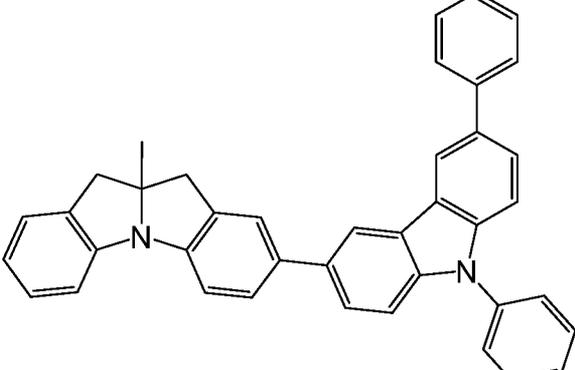
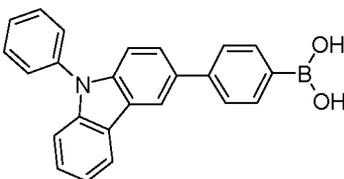
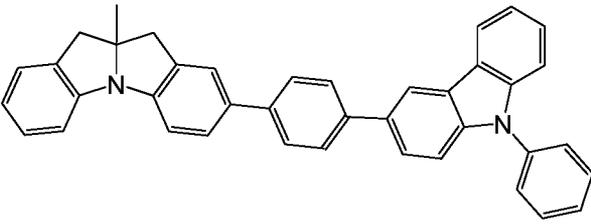
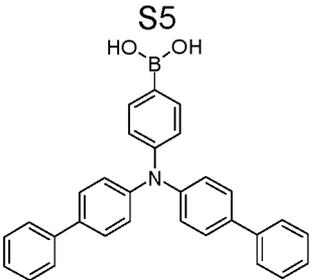
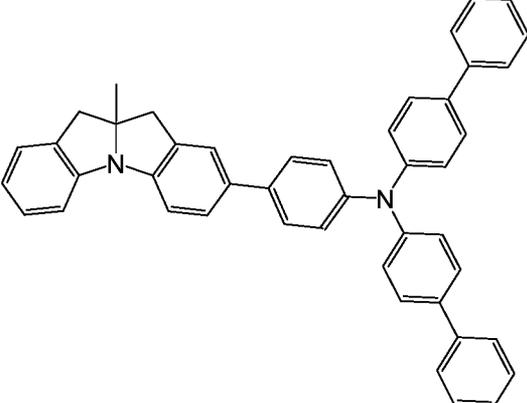
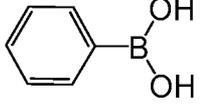
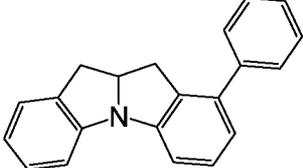
<p>B16</p>	<p>S1</p> <p>1547397-15-8</p>	
<p>B17</p>	<p>S1</p> <p>1373359-70-6</p>	
<p>B18</p>	<p>S1</p> <p>918137-86-7</p>	
<p>B19</p>	<p>S1</p> <p>419536-33-7</p>	

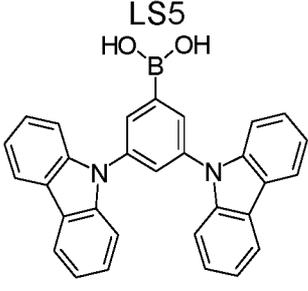
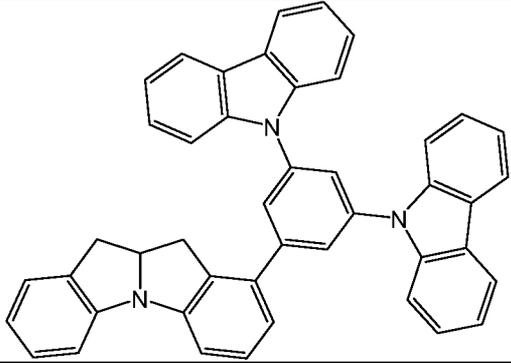
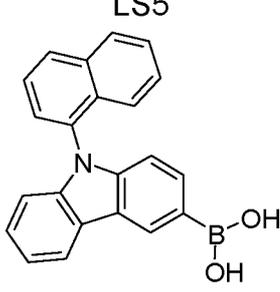
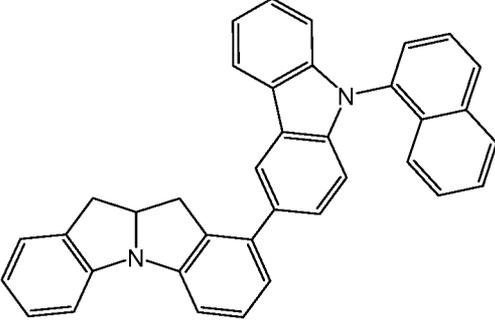
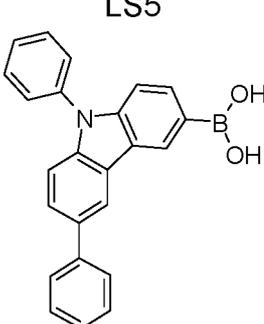
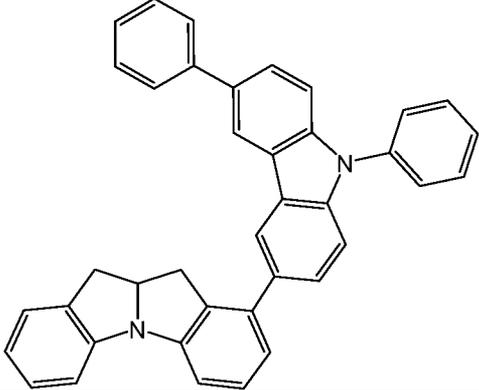
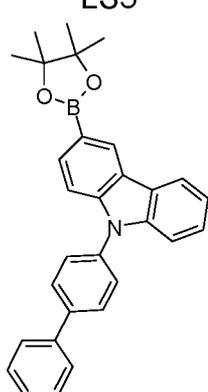
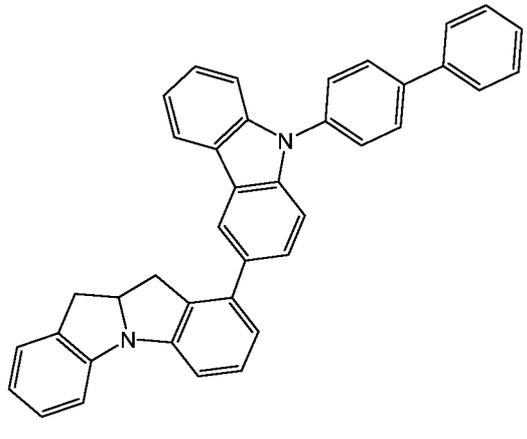
<p>B20</p>	<p>S1</p>  <p>1398394-82-5</p>	
<p>B21</p>	<p>S1</p>  <p>854952-60-6</p>	
<p>B22</p>	<p>S1</p>  <p>864377-33-3</p>	
<p>B23</p>	<p>S1</p>  <p>1369587-64-3</p>	
<p>B24</p>	<p>S1</p>  <p>1369369-44-7</p>	
<p>B25</p>	<p>S1</p> 	

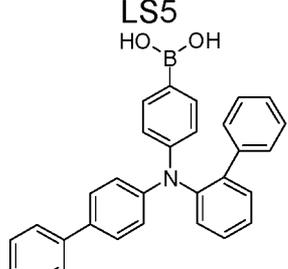
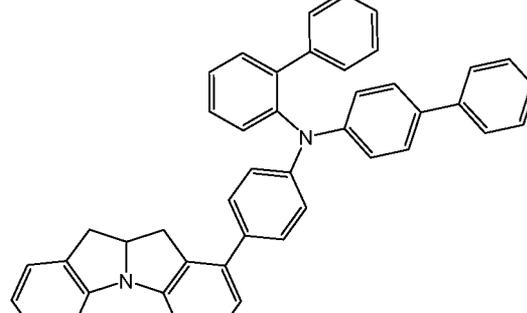
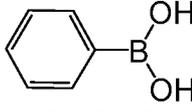
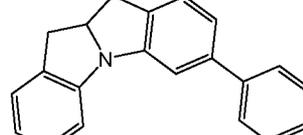
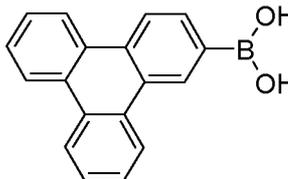
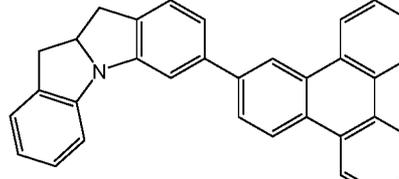
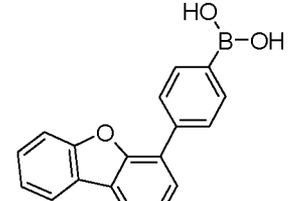
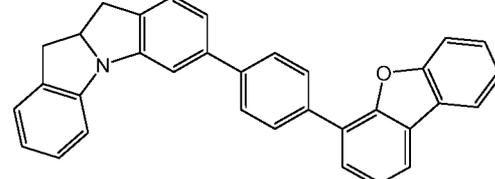
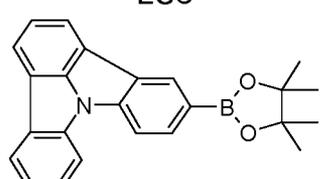
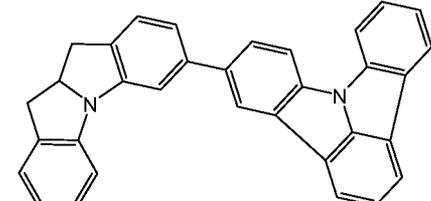
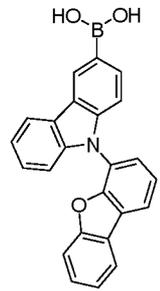
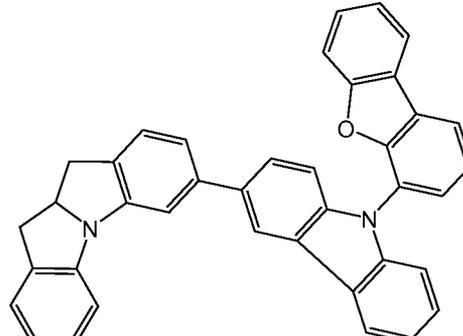
	1454807-26-1	
B26	<p>S1</p>  <p>2068731-68-8</p>	
B27	<p>S1</p>  <p>2413352-33-5</p>	
B28	<p>S1</p>  <p>1084334-86-0</p>	
B29	<p>S1</p>  <p>1608462-54-9</p>	
B30	<p>S1</p>  <p>950986-07-9</p>	

<p>B31</p>	<p>S1 HO-B-OH</p>  <p>1265177-27-2</p>	
<p>B32</p>	<p>S1 HO-B-OH</p>  <p>1959599-90-6</p>	
<p>B33</p>	<p>S1 HO-B-OH</p>  <p>1648570-88-0</p>	
<p>B34</p>	<p>S1 HO-B-OH</p>  <p>2126887-02-1</p>	

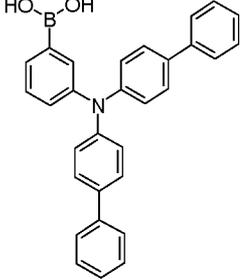
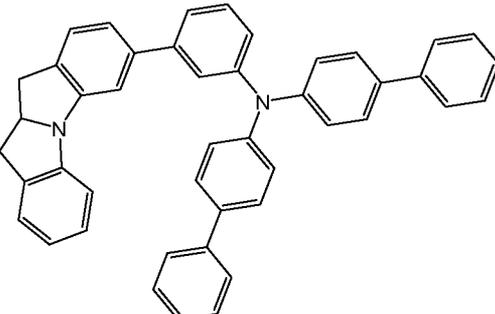
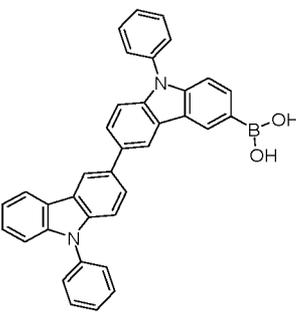
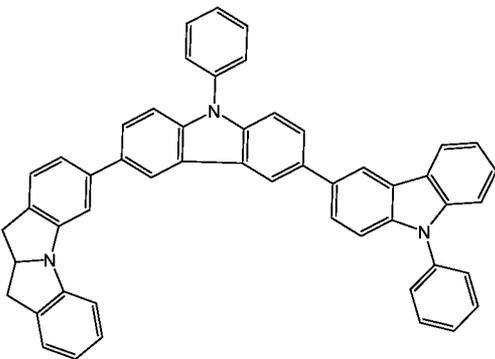
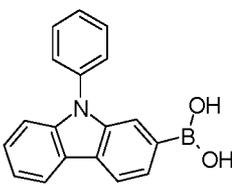
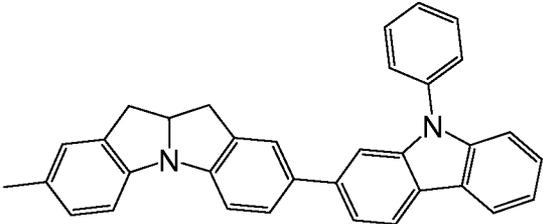
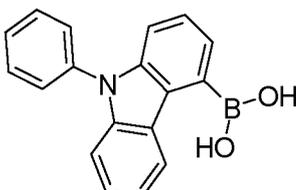
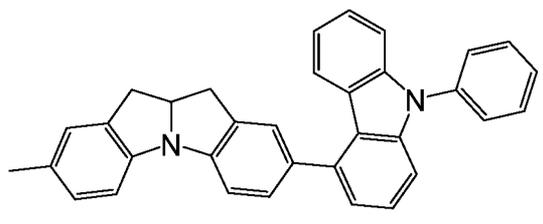
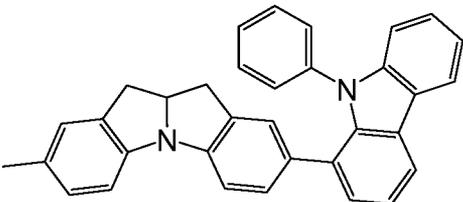
<p>B35</p>	<p>S5</p>  <p>98-80-6</p>	
<p>B36</p>	<p>S5</p>  <p>654664-63-8</p>	
<p>B37</p>	<p>S5</p>  <p>854952-58-2</p>	
<p>B38</p>	<p>S5</p>  <p>1010068-85-5</p>	
<p>B39</p>	<p>S5</p>  <p>2360830-98-2</p>	
<p>B40</p>	<p>S5</p>  <p>2186731-24-6</p>	

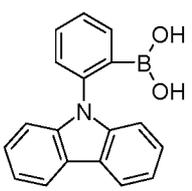
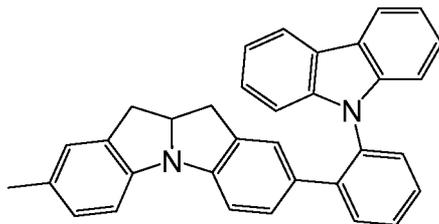
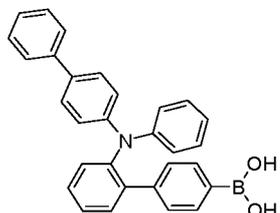
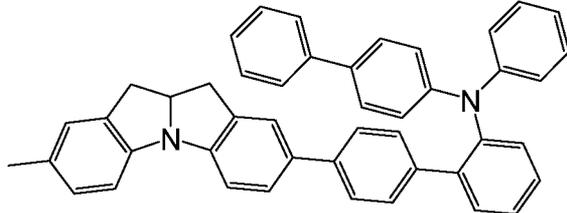
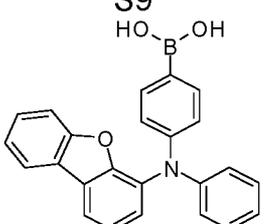
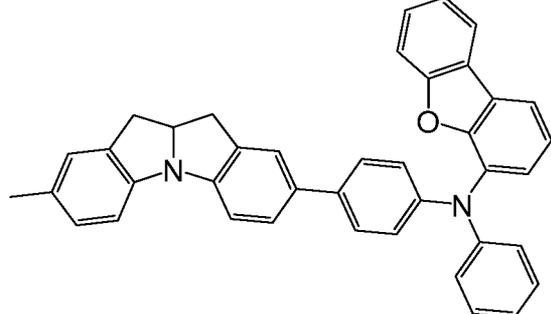
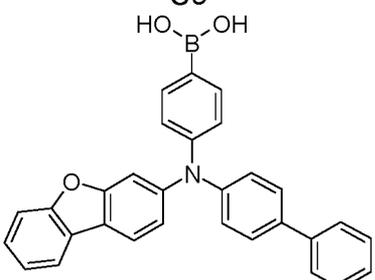
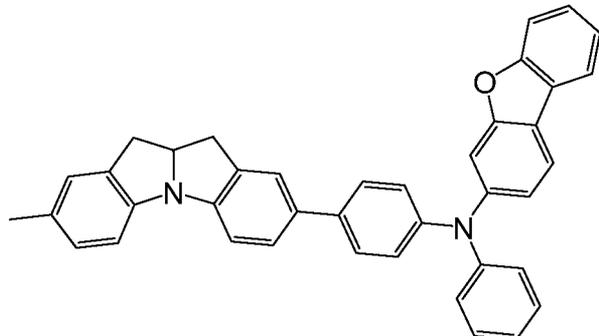
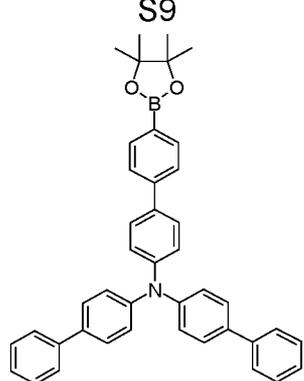
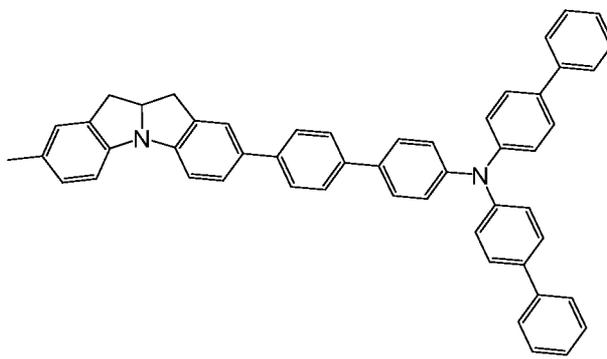
<p>B41</p>	<p>S5</p>  <p>1813537-15-3</p>	
<p>B42</p>	<p>S5</p>  <p>81359833-28-5</p>	
<p>B43</p>	<p>S5</p>  <p>1240963-55-6</p>	
<p>B44</p>	<p>S5</p>  <p>943836-24-6</p>	
<p>B45</p>	<p>LS5</p>  <p>98-80-6</p>	

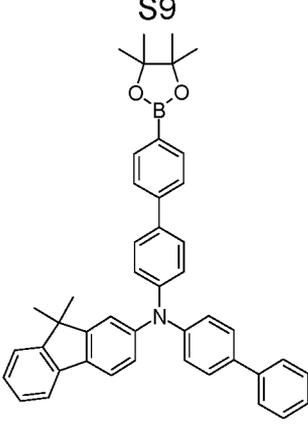
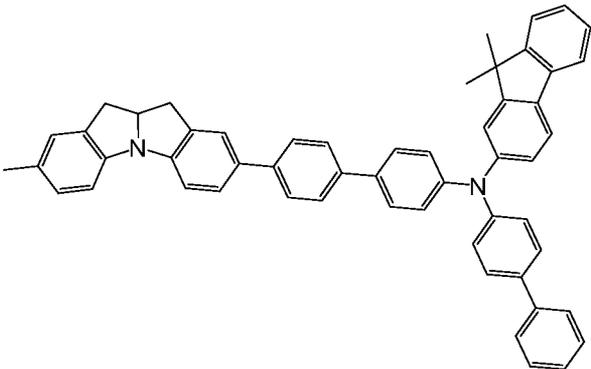
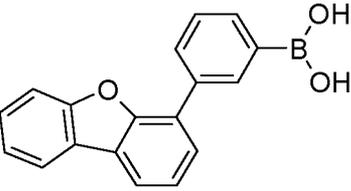
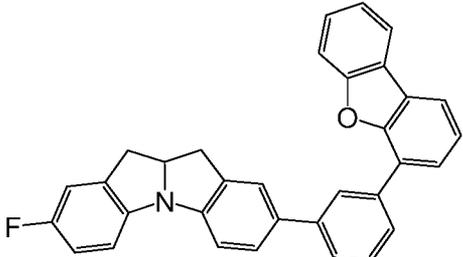
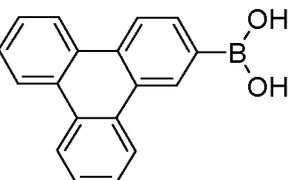
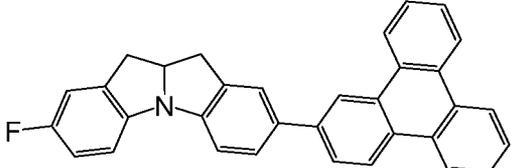
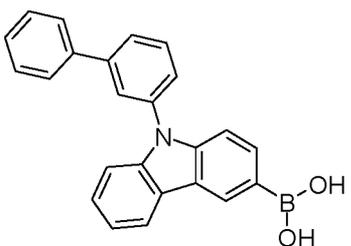
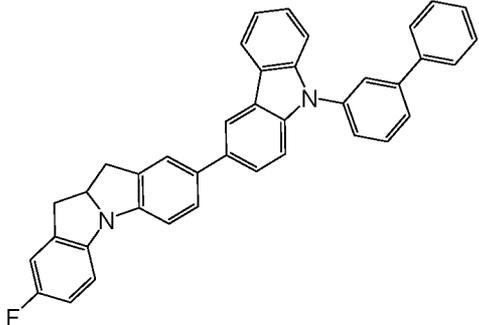
<p>B46</p>	<p>LS5</p>  <p>854952-51-5</p>	
<p>B47</p>	<p>LS5</p>  <p>1133057-97-2</p>	
<p>B48</p>	<p>LS5</p>  <p>81359833-28-5</p>	
<p>B49</p>	<p>LS5</p>  <p>1391729-66-0</p>	

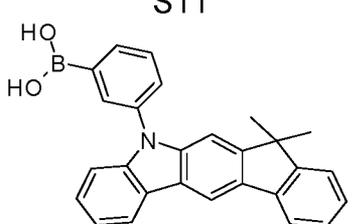
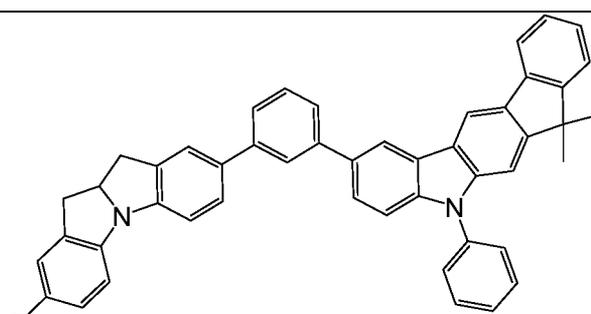
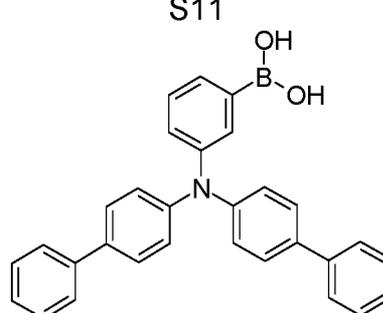
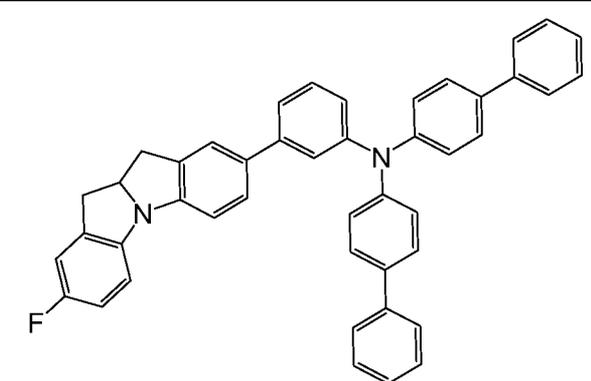
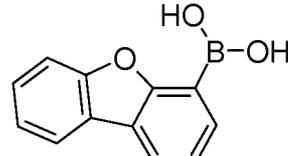
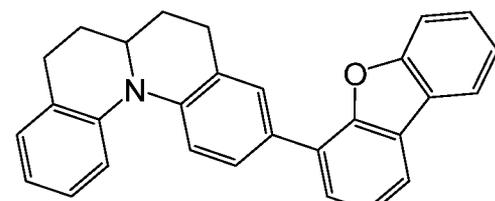
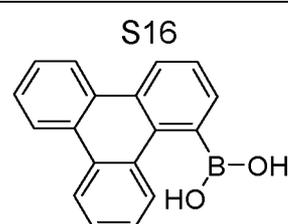
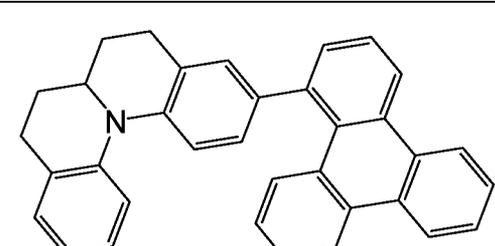
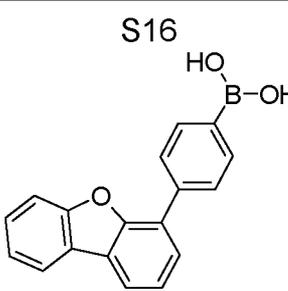
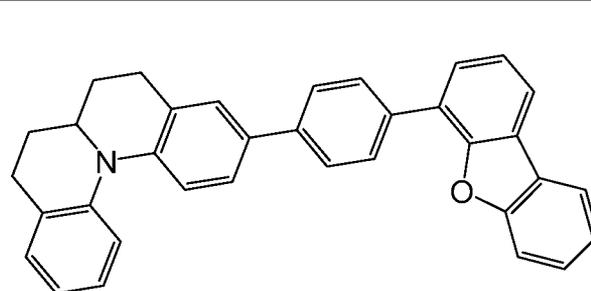
<p>B50</p>	<p>LS5 HO-B-OH</p>  <p>1608462-54-9</p>	
<p>B51</p>	<p>LS6</p>  <p>98-80-6</p>	
<p>B52</p>	<p>LS6</p>  <p>654664-63-8</p>	
<p>B53</p>	<p>LS6</p>  <p>796071-96-0</p>	
<p>B54</p>	<p>LS6</p>  <p>1454807-26-1</p>	
<p>B55</p>	<p>LS6</p>  <p>1547397-15-8</p>	

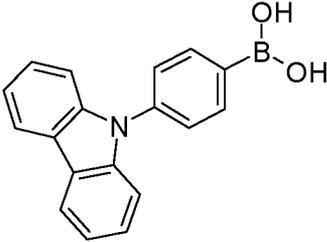
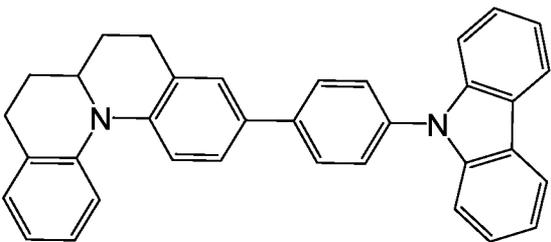
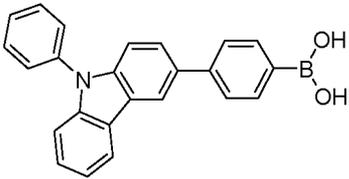
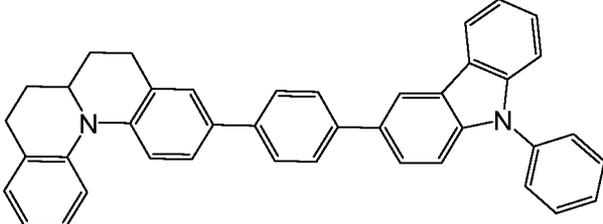
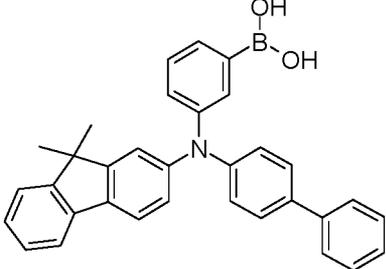
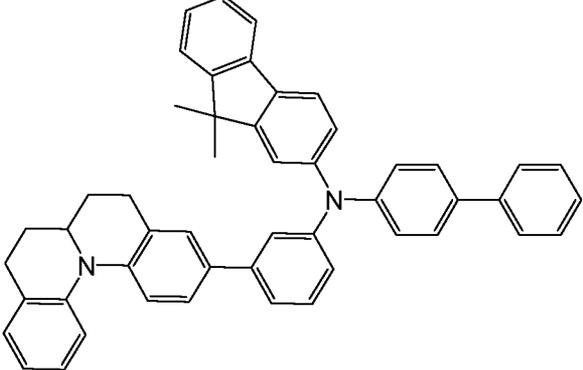
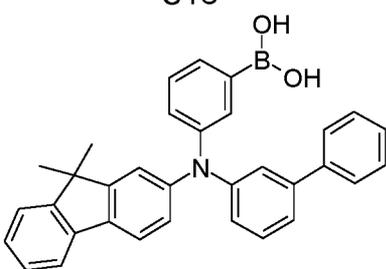
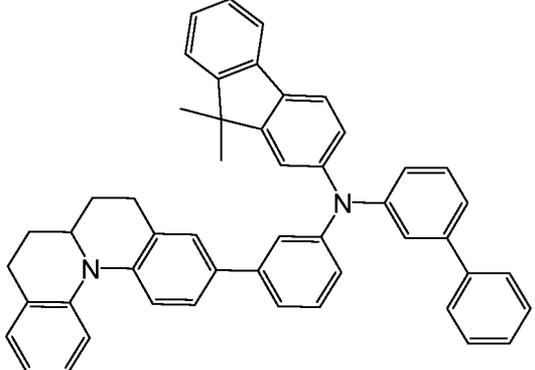
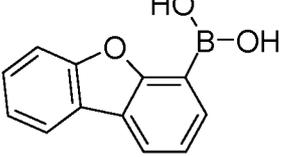
- 113 -

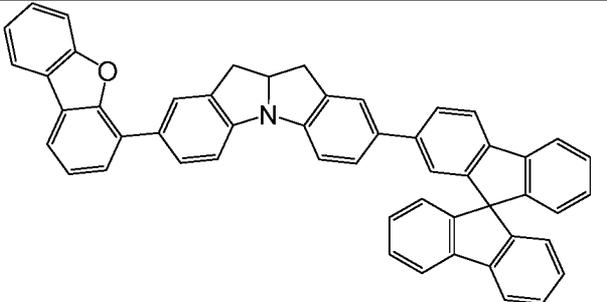
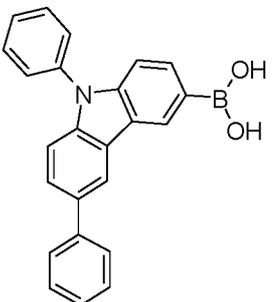
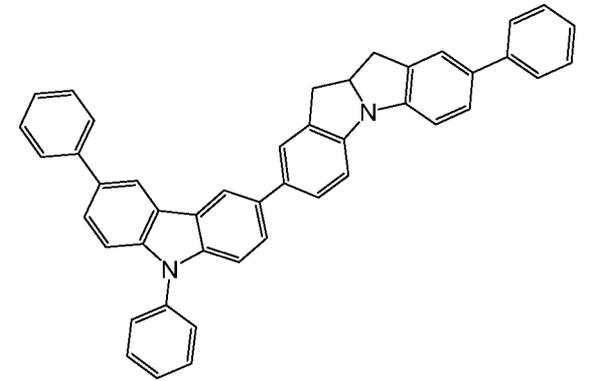
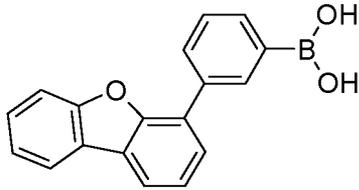
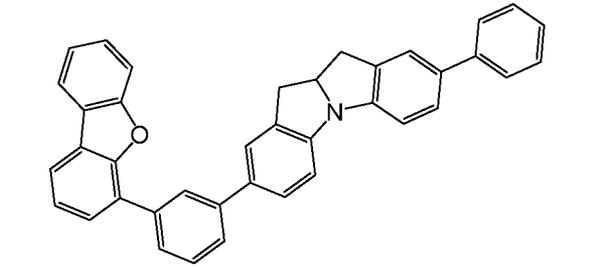
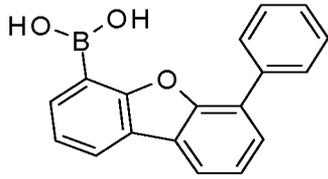
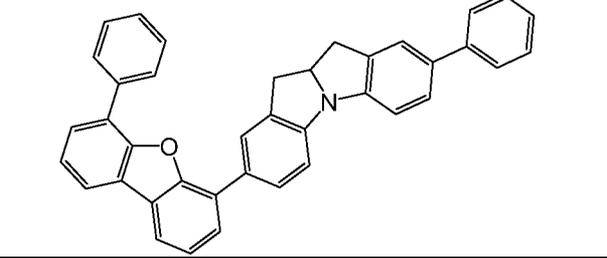
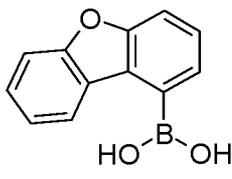
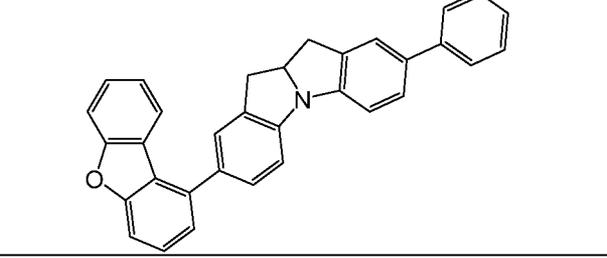
B56	<p>LS6</p>  <p>1776936-65-2</p>	
B57	<p>LS6</p>  <p>918137-86-7</p>	
B58	<p>S9</p>  <p>1001911-63-2</p>	
B59	<p>S9</p>  <p>1370555-65-9</p>	
B60	<p>S9</p>  <p>1333002-41-7</p>	

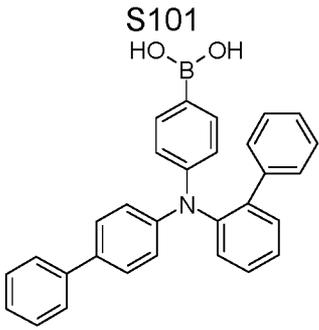
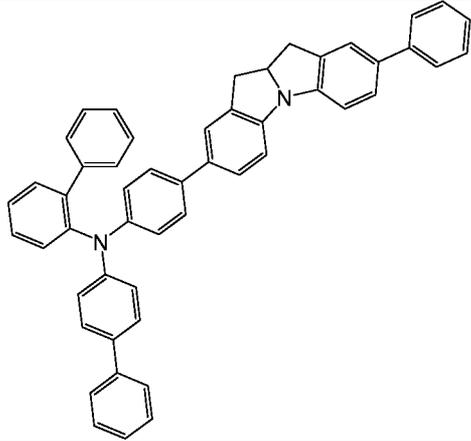
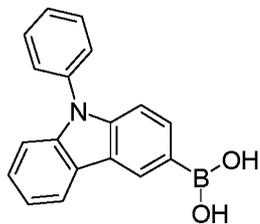
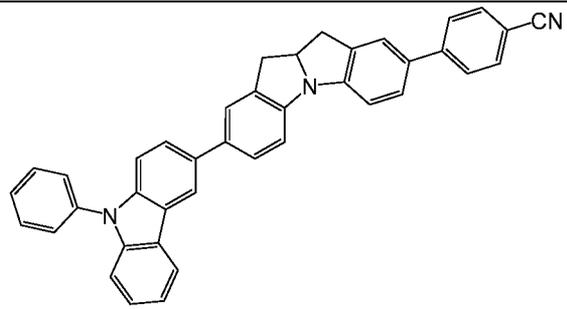
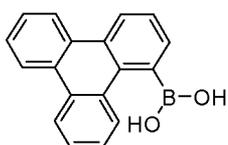
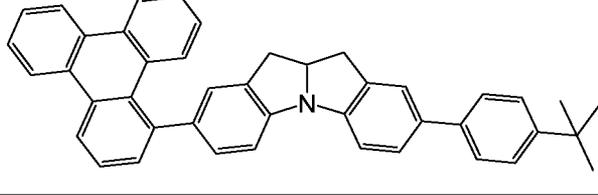
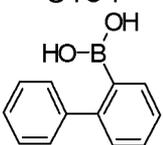
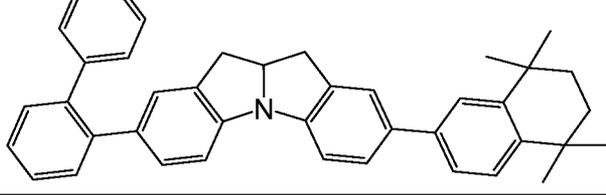
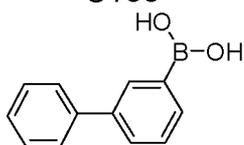
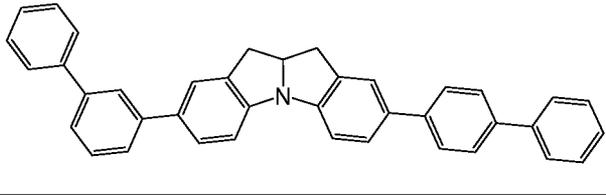
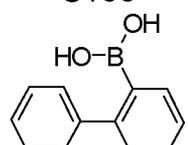
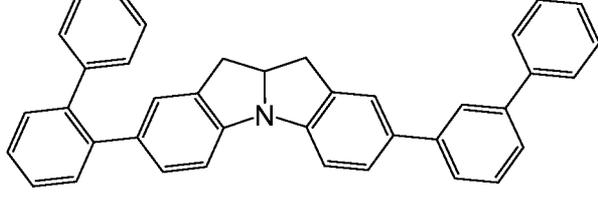
<p>B61</p>	<p>S9</p>  <p>1189047-28-6</p>	
<p>B62</p>	<p>S9</p>  <p>1776937-60-0</p>	
<p>B63</p>	<p>S9</p>  <p>1428329-78-5</p>	
<p>B64</p>	<p>S9</p>  <p>1960443-69-9</p>	
<p>B65</p>	<p>S9</p>  <p>1421701-43-0</p>	

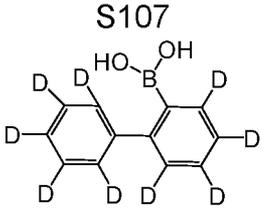
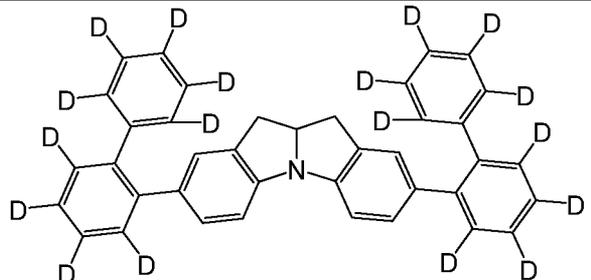
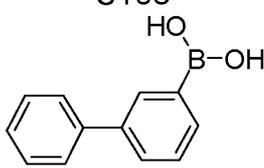
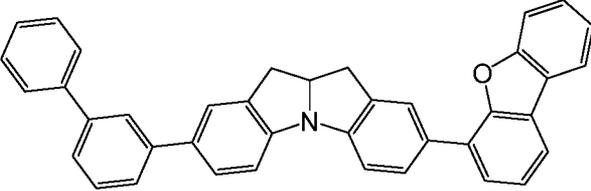
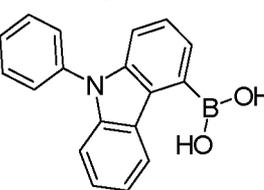
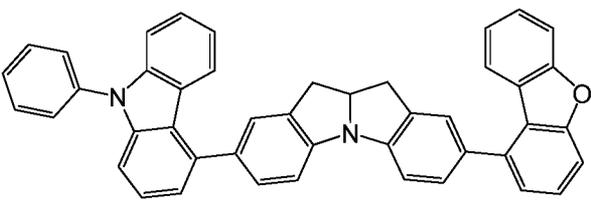
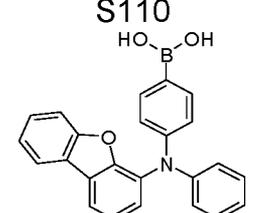
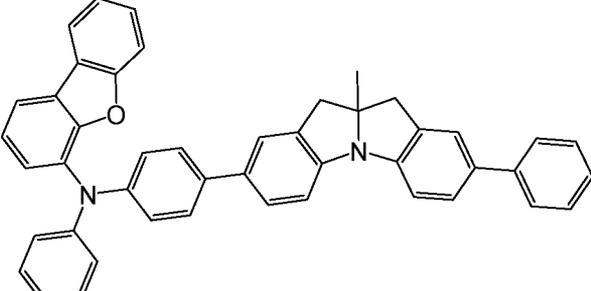
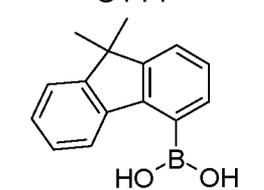
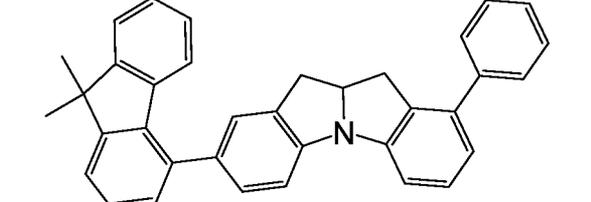
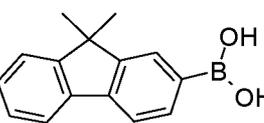
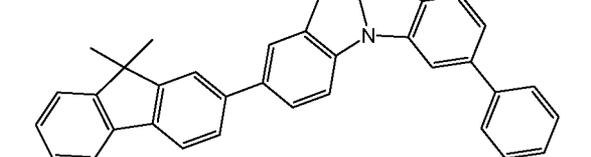
<p>B66</p>	<p>S9</p>  <p>1825336-99-9</p>	
<p>B67</p>	<p>S11</p>  <p>1271726-52-3</p>	
<p>B68</p>	<p>S11</p>  <p>654664-63-8</p>	
<p>B69</p>	<p>S11</p>  <p>1416814-68-0</p>	

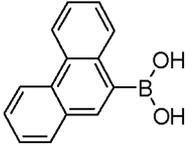
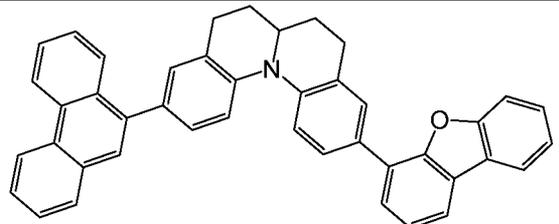
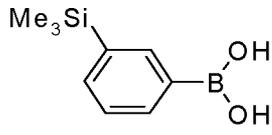
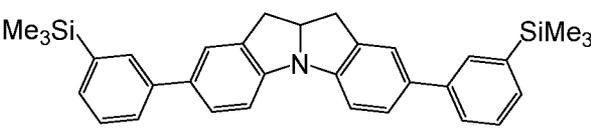
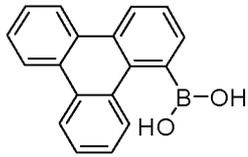
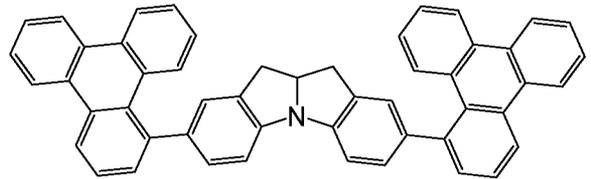
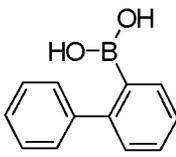
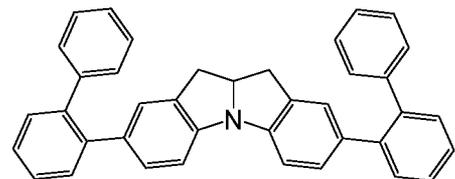
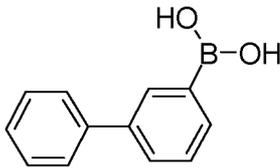
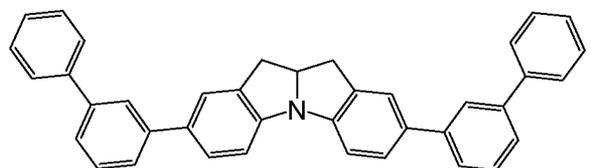
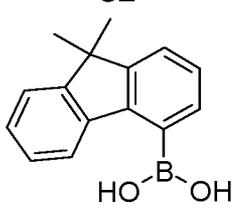
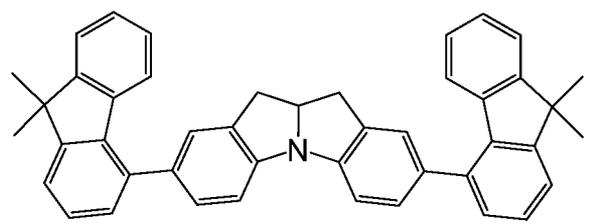
<p>B70</p>	<p>S11</p>  <p>1369587-64-3</p>	
<p>B71</p>	<p>S11</p>  <p>1776936-65-2</p>	
<p>B72</p>	 <p>100124-06-9</p>	
<p>B73</p>	<p>S16</p>  <p>1430392-46-3</p>	
<p>B74</p>	<p>S16</p>  <p>796071-96-0</p>	

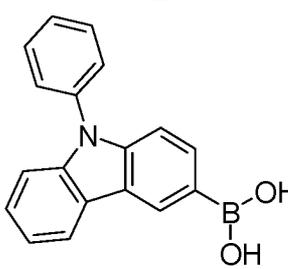
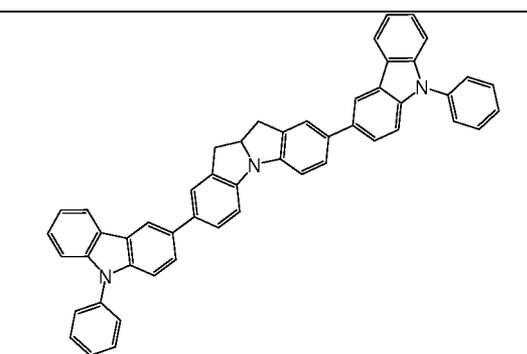
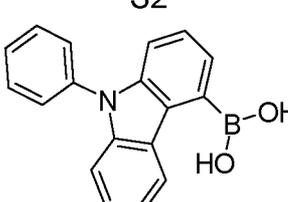
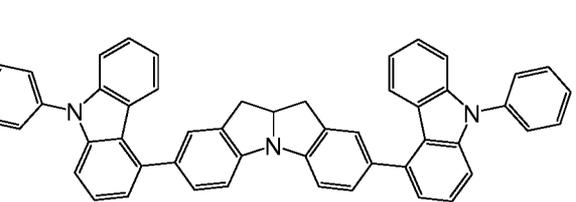
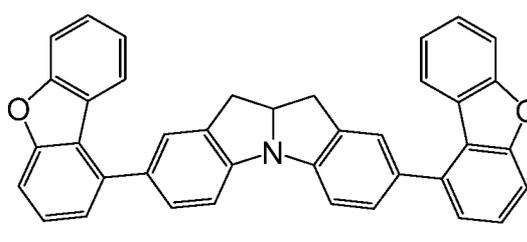
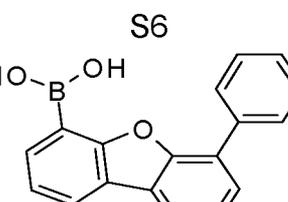
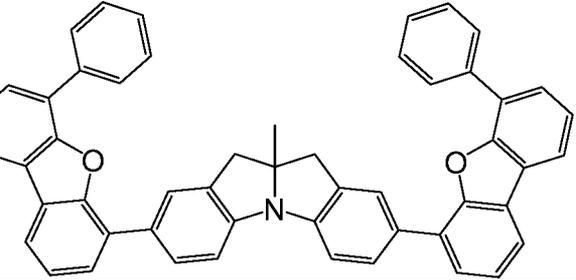
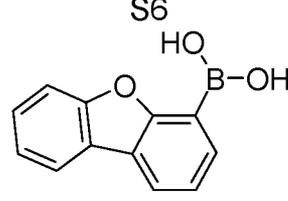
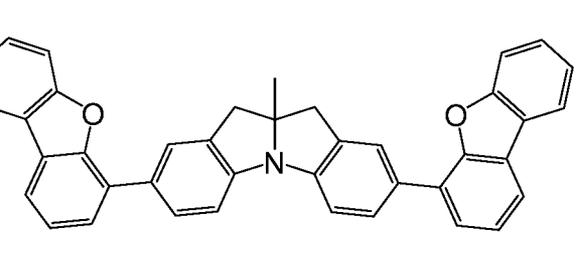
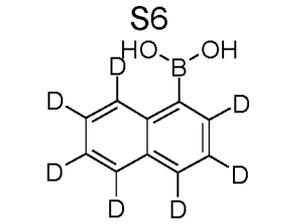
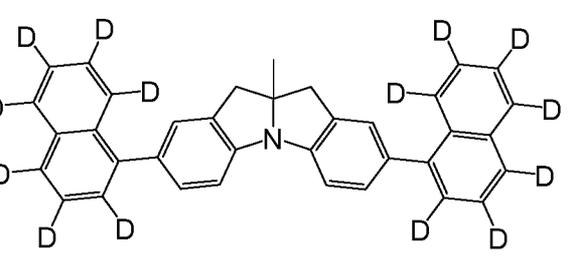
<p>B75</p>	<p>S16</p>  <p>419536-33-7</p>	
<p>B76</p>	<p>S16</p>  <p>1240963-55-6</p>	
<p>B77</p>	<p>S16</p>  <p>1610950-84-9</p>	
<p>B78</p>	<p>S16</p>  <p>2334467-29-5</p>	
<p>B100</p>	<p>S100</p>  <p>100124-06-9</p>	

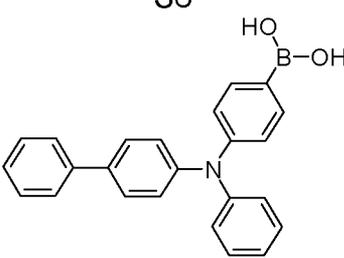
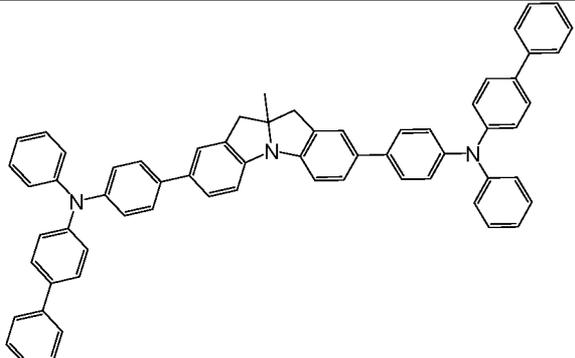
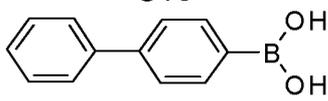
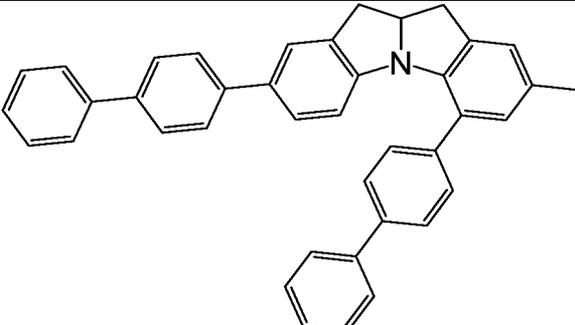
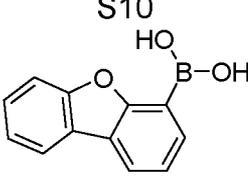
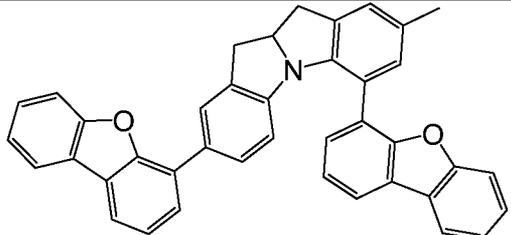
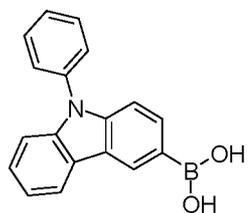
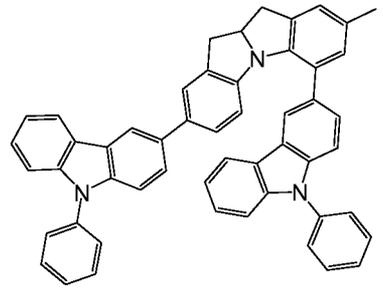
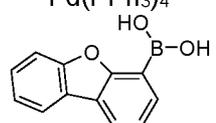
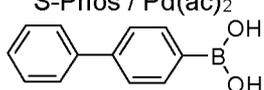
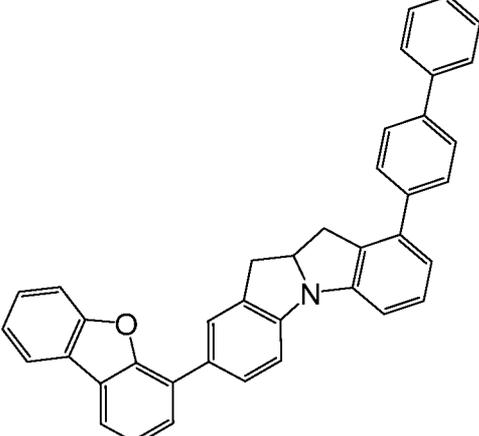
		
B101	<p>S101</p>  <p>81359833-28-5</p>	
B102	<p>S101</p>  <p>1271726-52-3</p>	
B103	<p>S101</p>  <p>1010068-85-5</p>	
B104	<p>S101</p>  <p>162607-19-4</p>	

<p>B105</p>	<p>S101 HO-B-OH</p>  <p>1608462-54-9</p>	
<p>B106</p>	<p>S102</p>  <p>854952-58-2</p>	
<p>B107</p>	<p>S103</p>  <p>1430392-46-3</p>	
<p>B108</p>	<p>S104</p>  <p>914675-52-8</p>	
<p>B109</p>	<p>S105</p>  <p>5122-95-2</p>	
<p>B110</p>	<p>S106</p>  <p>914675-52-8</p>	

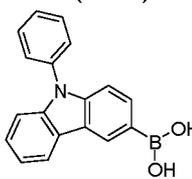
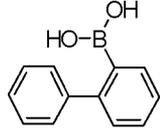
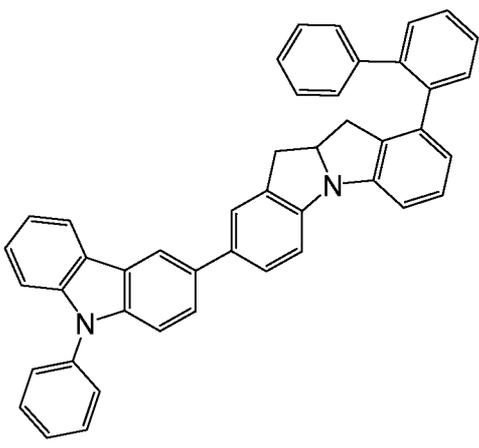
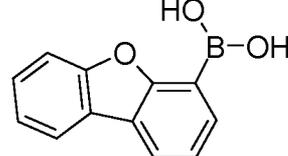
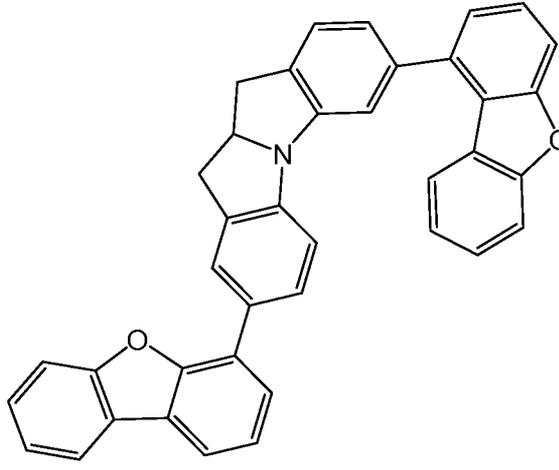
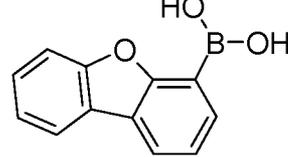
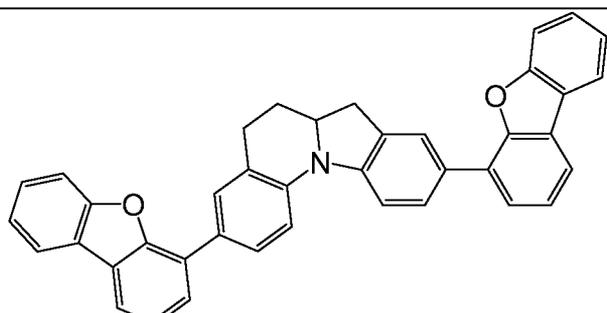
<p>B111</p>	<p>S107</p>  <p>2764814-23-3</p>	
<p>B112</p>	<p>S108</p>  <p>5122-95-2</p>	
<p>B113</p>	<p>S109</p>  <p>1370555-65-9</p>	
<p>B114</p>	<p>S110</p>  <p>1428329-78-5</p>	
<p>B115</p>	<p>S111</p>  <p>1246022-50-3</p>	
<p>B116</p>	<p>S112</p>  <p>333432-28-3</p>	

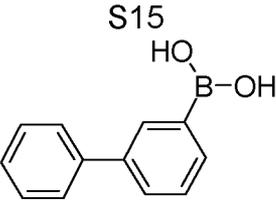
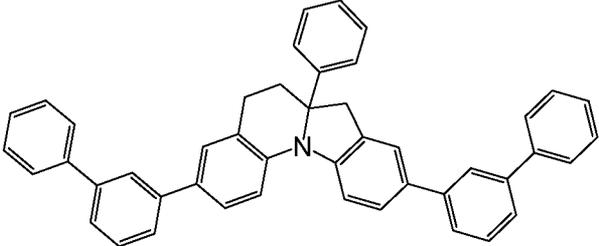
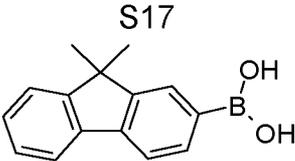
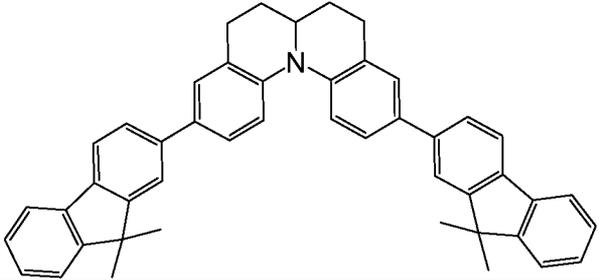
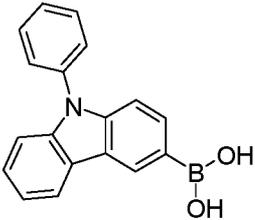
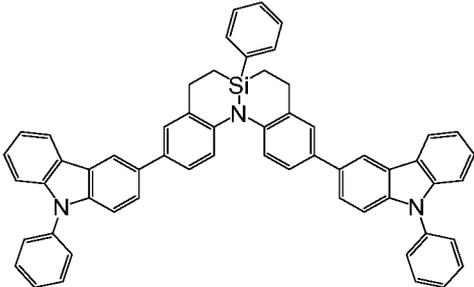
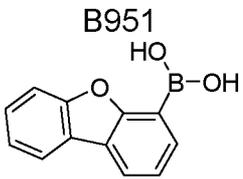
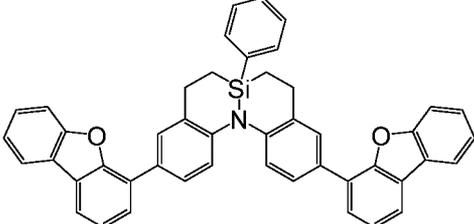
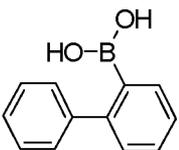
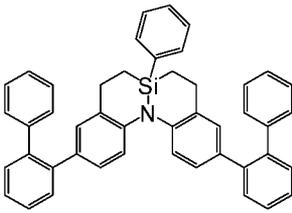
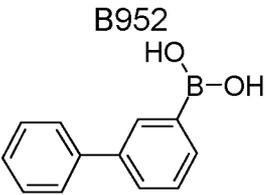
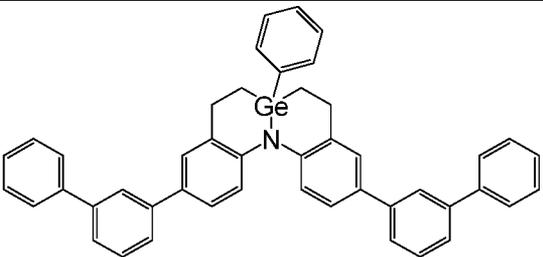
<p>B117</p>	<p>S113</p>  <p>68572-87-2</p>	
<p>B200</p>	<p>S2</p>  <p>177171-16-3</p>	
<p>B201</p>	<p>S2</p>  <p>1430392-46-3</p>	
<p>B202</p>	<p>S2</p>  <p>914675-52-8</p>	
<p>B203</p>	<p>S2</p>  <p>5122-95-2</p>	
<p>B204</p>	<p>S2</p>  <p>1246022-50-3</p>	

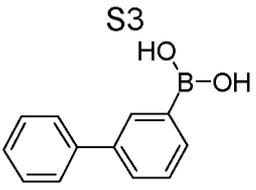
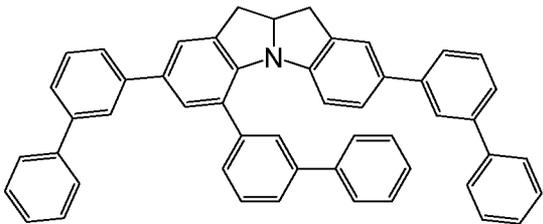
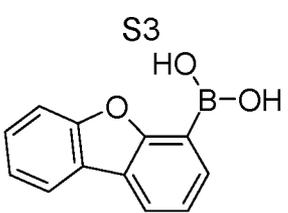
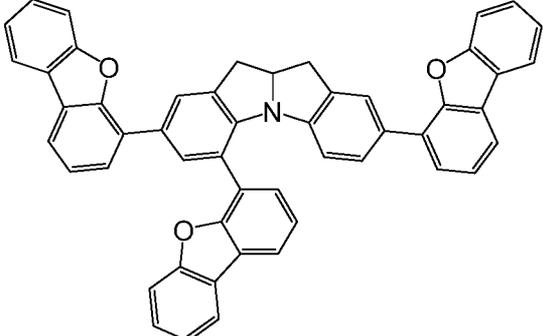
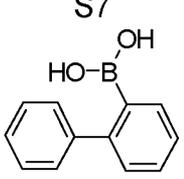
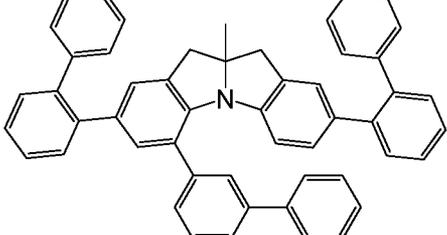
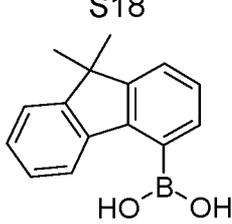
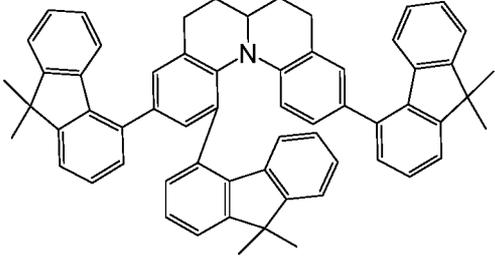
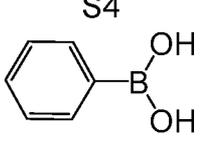
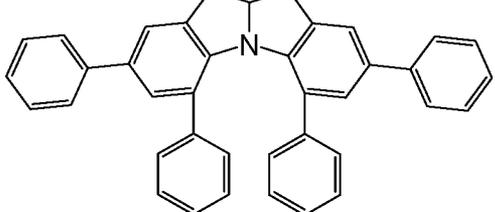
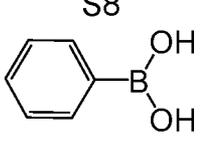
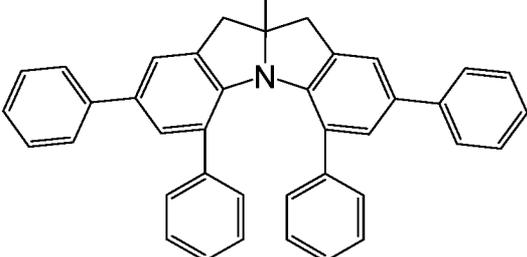
<p>B205</p>	<p>S2</p>  <p>854952-58-2</p>	
<p>B206</p>	<p>S2</p>  <p>1370555-65-9</p>	
<p>B207</p>	<p>S2</p>  <p>162607-19-4</p>	
<p>B208</p>	<p>S6</p>  <p>1010068-85-5</p>	
<p>B209</p>	<p>S6</p>  <p>100124-06-9</p>	
<p>B210</p>	<p>S6</p>  <p>1280709-91-2</p>	

<p>B211</p>	<p>S6</p>  <p>1084334-86-0</p>	
<p>B212</p>	<p>S10</p>  <p>5122-94-1</p>	
<p>B213</p>	<p>S10</p>  <p>100124-06-9</p>	
<p>B214</p>	<p>S10</p>  <p>854952-58-2</p>	
<p>B215</p>	<p>S12</p> <p>Schritt 1</p> <p>Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub></p>  <p>100124-06-9</p> <p>Schritt 2</p> <p>S-Phos / Pd(ac)<sub>2</sub></p> 	

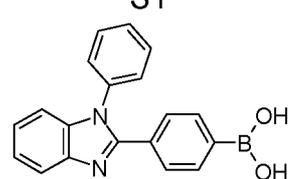
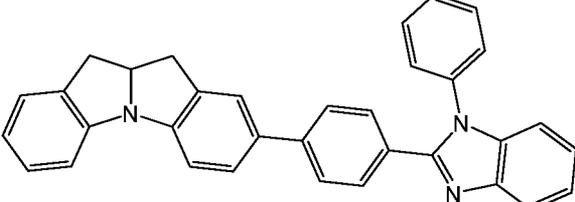
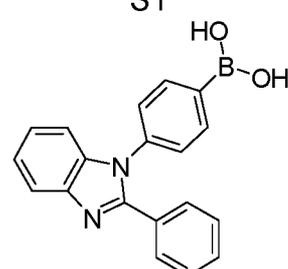
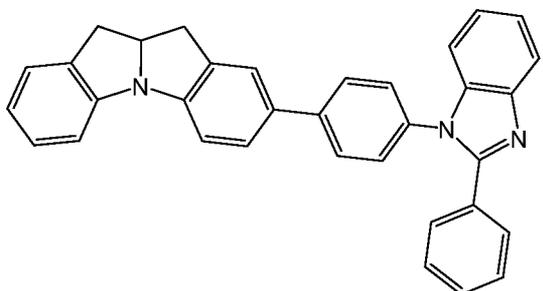
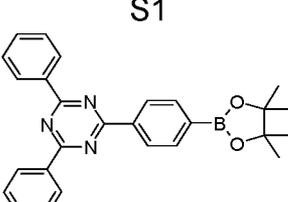
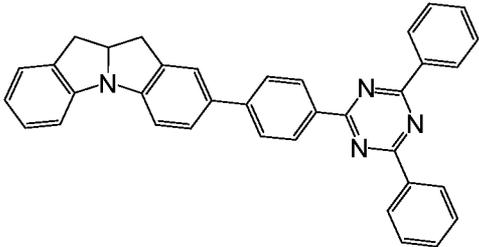
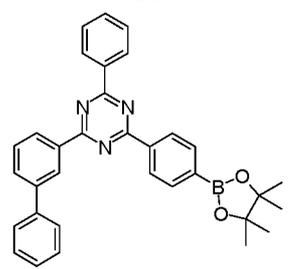
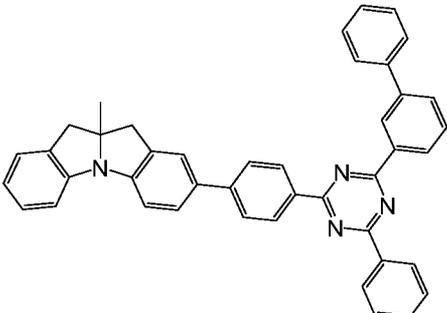
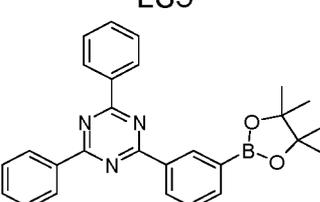
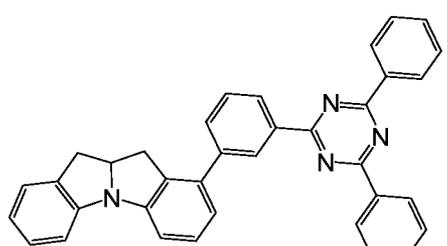
- 124 -

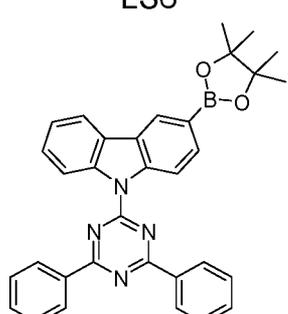
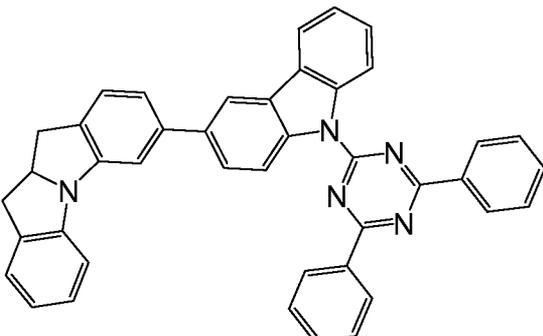
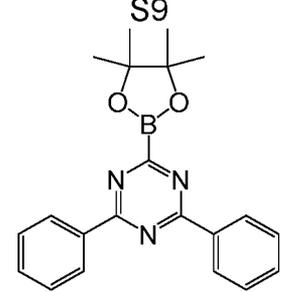
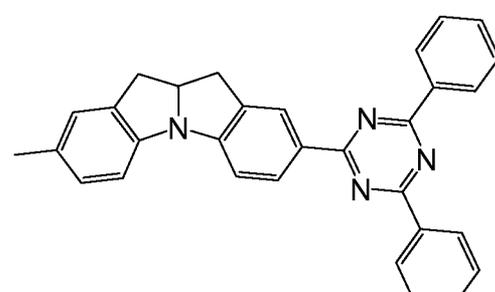
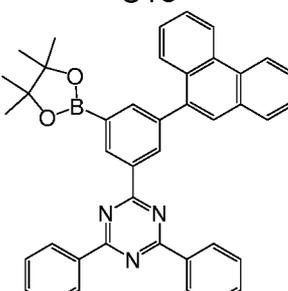
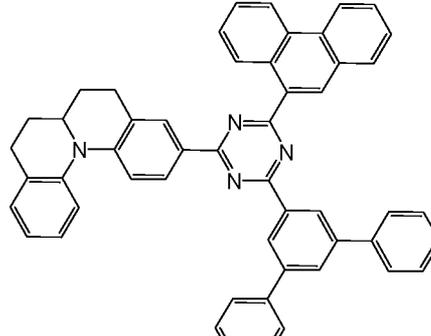
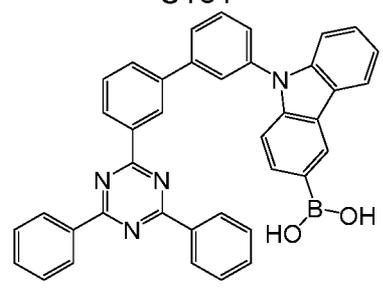
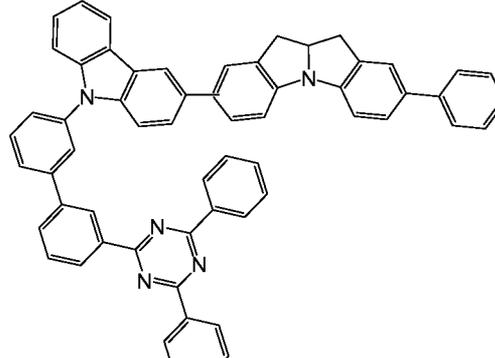
B216	<p>5122-94-1</p> <p>S12</p> <p>Schritt 1</p> <p><math>\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4</math></p>  <p>854952-58-2</p> <p>Schritt 2</p> <p>S-Phos / <math>\text{Pd}(\text{ac})_2</math></p>  <p>914675-52-8</p>	
B217	<p>S13</p> <p>Schritt 1</p> <p><math>\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4</math></p>  <p>100124-06-9</p> <p>Schritt 2</p> <p>S-Phos / <math>\text{Pd}(\text{ac})_2</math></p>  <p>162607-19-4</p>	
B218	<p>S14</p>  <p>100124-06-9</p>	

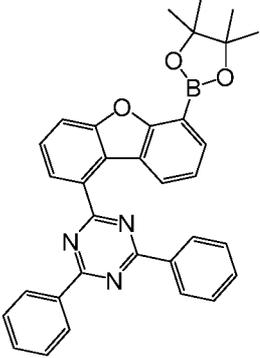
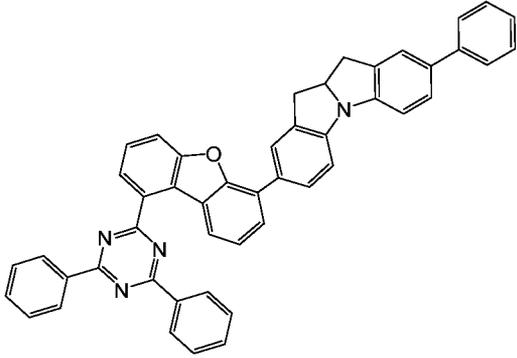
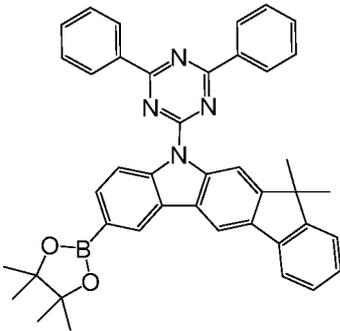
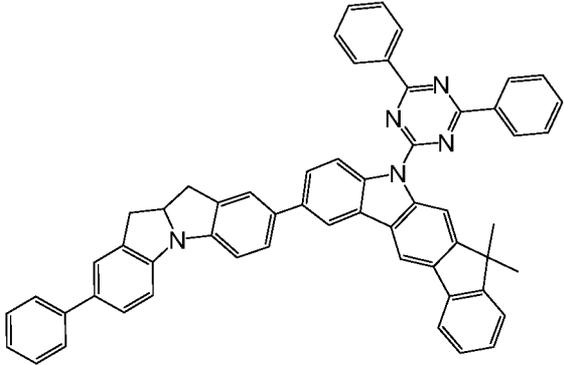
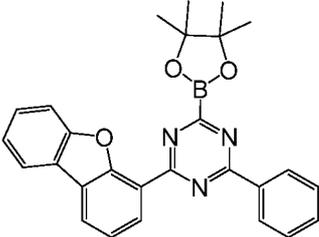
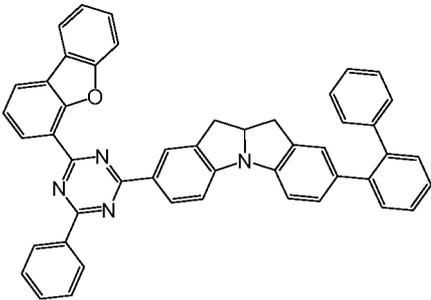
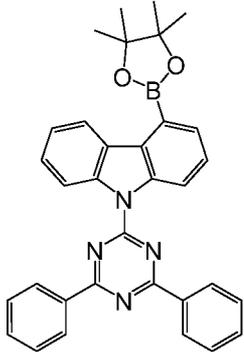
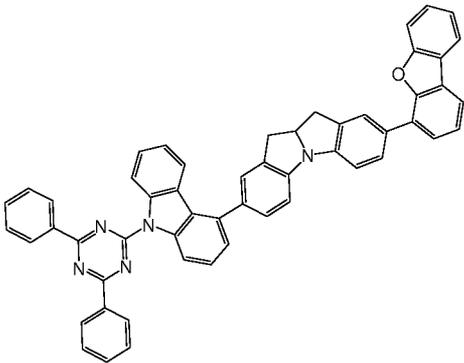
<p>B219</p>	<p>S15</p>  <p>5122-95-2</p>	
<p>B220</p>	<p>S17</p>  <p>333432-28-3</p>	
<p>B221</p>	<p>B951</p>  <p>854952-58-2</p>	
<p>B222</p>	<p>B951</p>  <p>100124-06-9</p>	
<p>B223</p>	<p>B951</p>  <p>914675-52-8</p>	
<p>B224</p>	<p>B952</p>  <p>5122-95-2</p>	

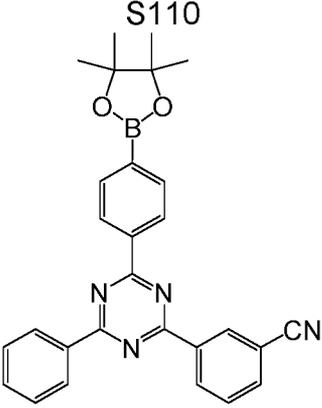
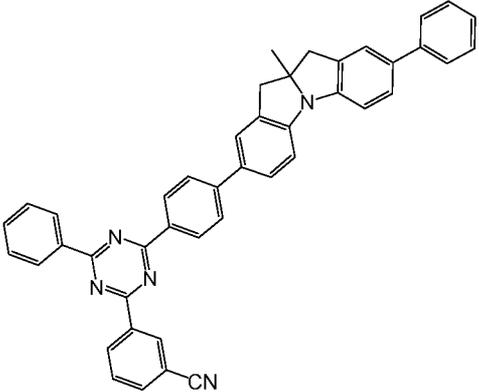
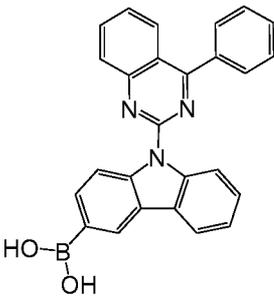
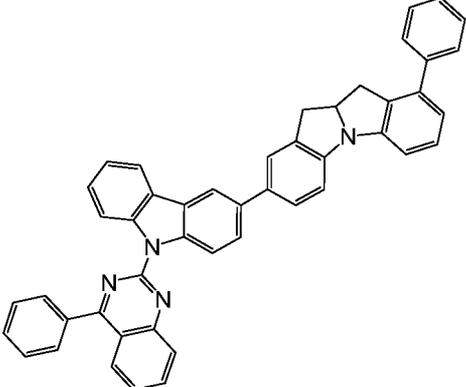
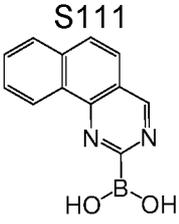
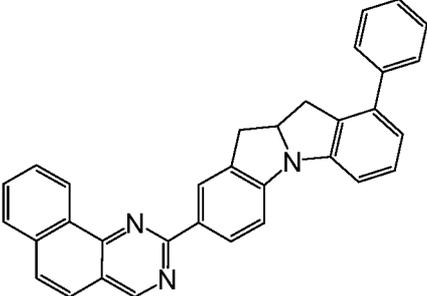
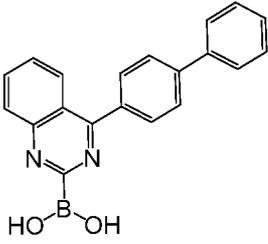
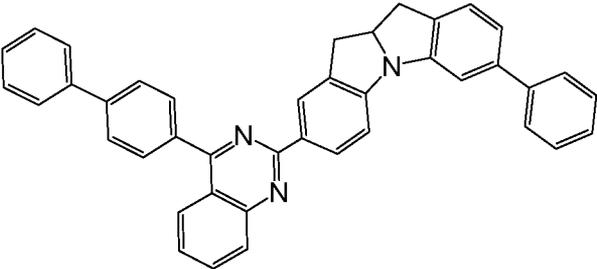
<p>B300</p>	<p>S3</p>  <p>5122-95-2</p>	
<p>B301</p>	<p>S3</p>  <p>100124-06-9</p>	
<p>B302</p>	<p>S7</p>  <p>914675-52-8</p>	
<p>B303</p>	<p>S18</p>  <p>1246022-50-3</p>	
<p>B400</p>	<p>S4</p>  <p>98-80-6</p>	
<p>B401</p>	<p>S8</p>  <p>98-80-6</p>	

- 127 -

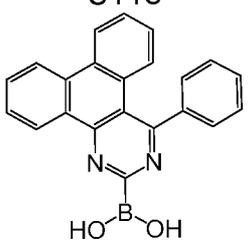
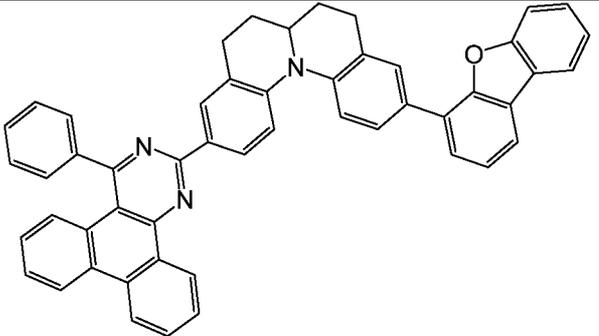
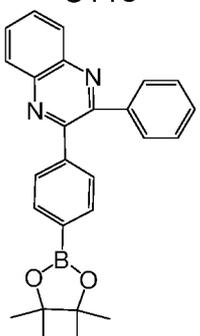
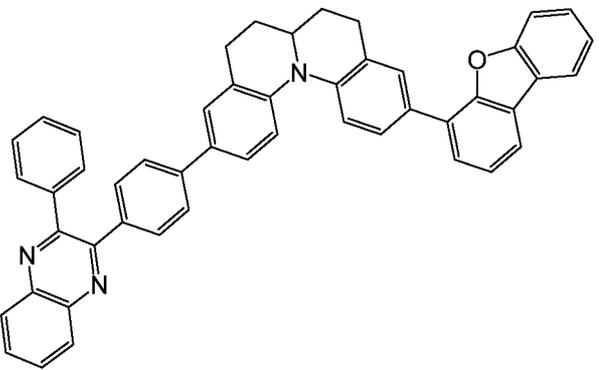
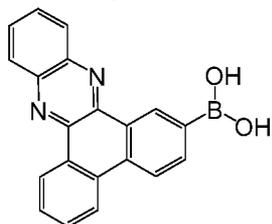
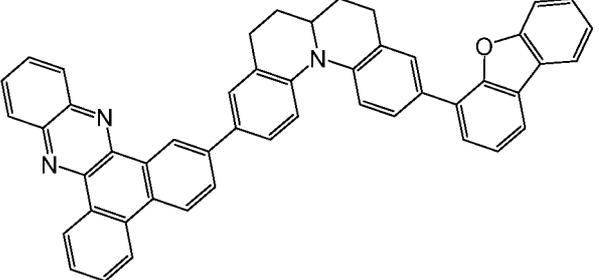
B500	<p>S1</p>  <p>952514-79-3</p>	
B501	<p>S1</p>  <p>867044-33-5</p>	
B502	<p>S1</p>  <p>1219956-23-6</p>	
B503	<p>S5</p>  <p>2168567-62-0</p>	
B504	<p>LS5</p>  <p>1269508-31-7</p>	

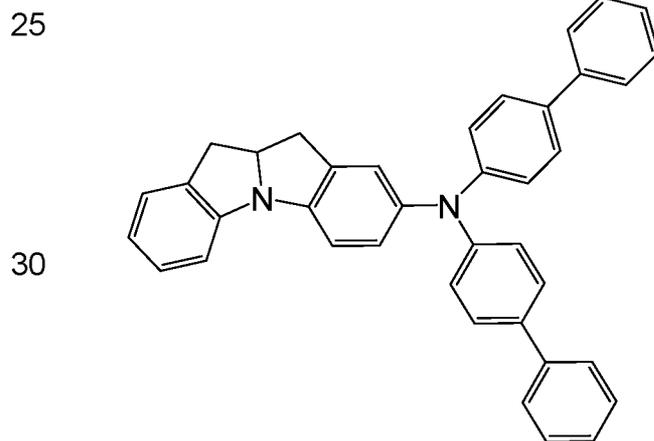
<p>B505</p>	<p>LS6</p>  <p>1361094-91-8</p>	
<p>B506</p>	<p>S9</p>  <p>1345345-08-5</p>	
<p>B507</p>	<p>S16</p>  <p>1380445-20-4</p>	
<p>B508</p>	<p>S101</p>  <p>1642121-83-6</p>	

<p>B509</p>	<p>S101</p>  <p>2138490-95-4</p>	
<p>B510</p>	<p>S101</p>  <p>1346010-98-7</p>	
<p>B511</p>	<p>S107</p>  <p>2263975-78-4</p>	
<p>B512</p>	<p>S108</p>  <p>1872268-95-5</p>	

<p>B513</p>	<p>S110</p>  <p>2412412-14-5</p>	
<p>B514</p>	<p>S111</p>  <p>1642121-58-1</p>	
<p>B515</p>	<p>S111</p>  <p>2468068-39-3</p>	
<p>B516</p>	<p>S112</p>  <p>1962132-61-1</p>	

- 131 -

5 B517	<p style="text-align: center;">S113</p>  <p style="text-align: center;">2253980-01-5</p>	
10 B518	<p style="text-align: center;">S113</p>  <p style="text-align: center;">1621467-75-1</p>	
20 B519	<p style="text-align: center;">S113</p>  <p style="text-align: center;">1313514-52-1</p>	

**Beispiel B600:**

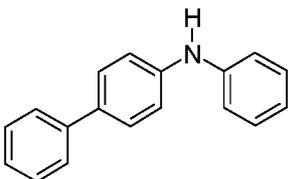
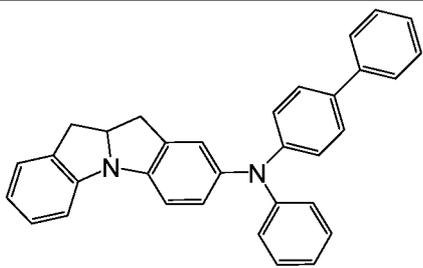
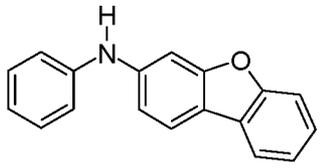
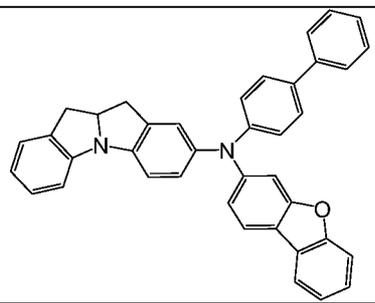
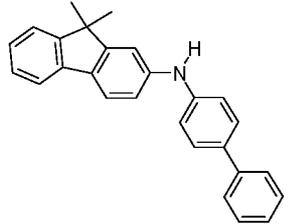
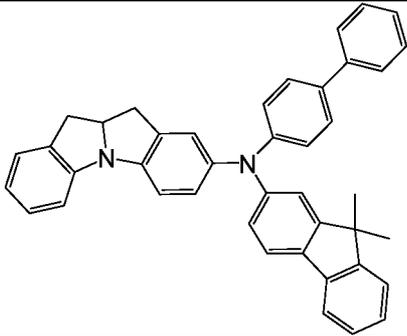
35

Eine Lösung von 20.7 g (100 mmol) S1 und 38.6 g (120 mmol) Bis-p-biphenylamin [102113-98-4] in 500 ml Toluol wird mit 4.0 ml (4 mmol)

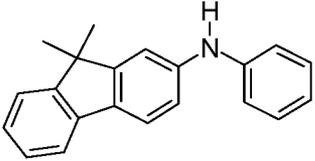
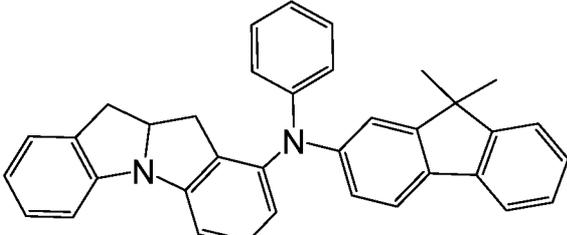
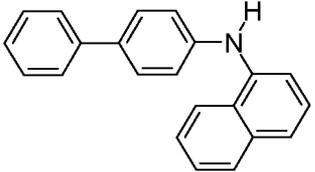
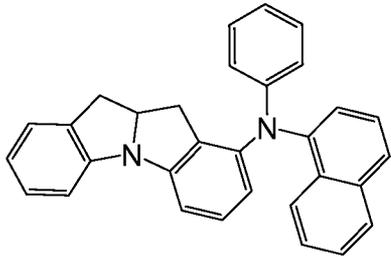
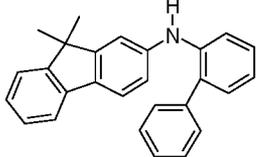
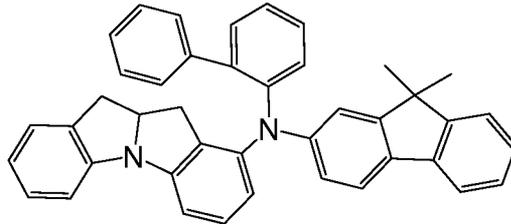
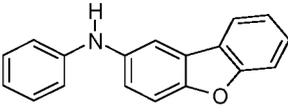
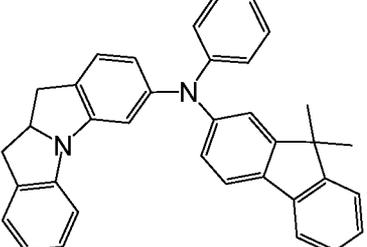
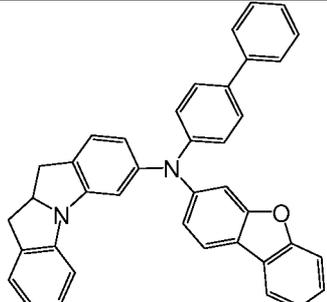
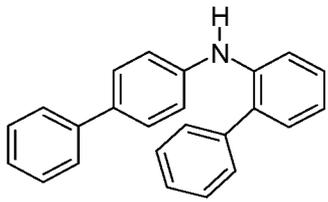
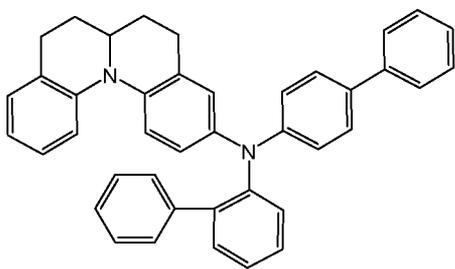
- 132 -

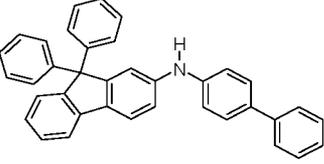
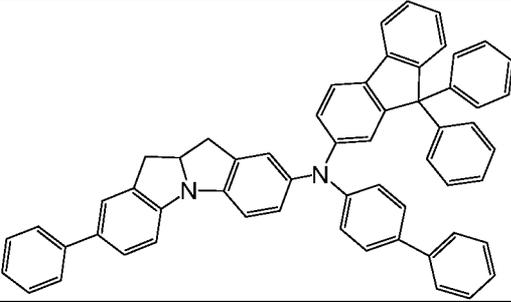
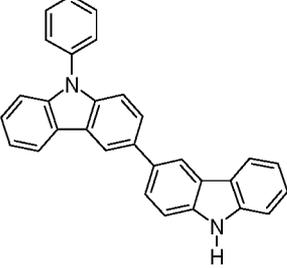
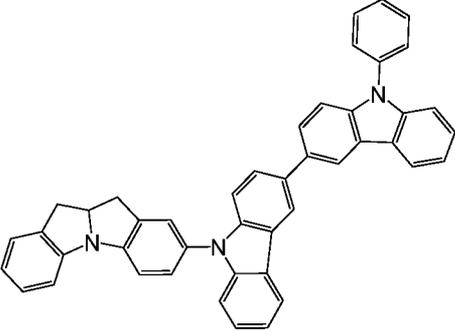
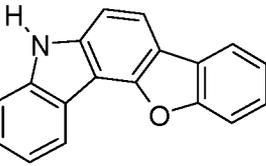
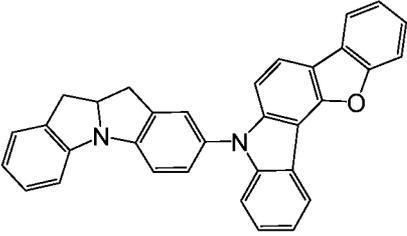
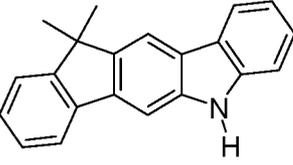
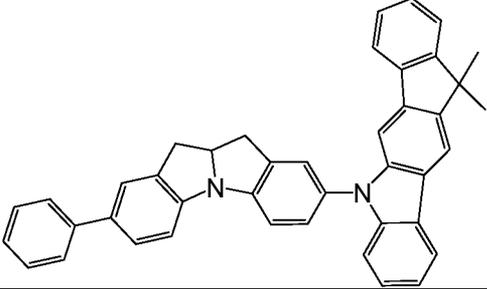
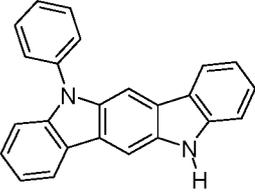
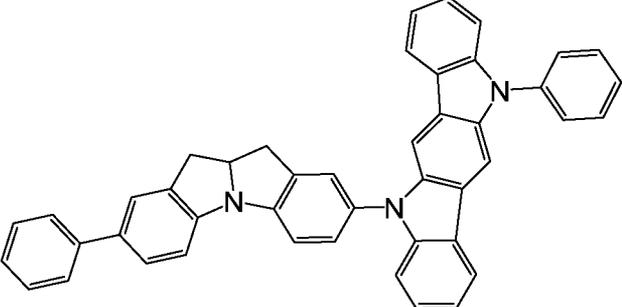
einer Tri-*tert*-butylphosphin-Lösung 1.0 M in Toluol, 449 mg (2 mmol) Palladiumacetat und 15.4 g Natrium-*tert*-butanolat (160 mmol) versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird noch warm über ein Toluol vorgeschlämmtes Celite-Bett filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt, der Rückstand wie mit 300 ml Ethanol heiß  
 5 ausgerührt. Das Rohprodukt wird durch Heißextraktionskristallisation (typische organische Lösungsmittel, bevorzugt Acetonitril bzw. Acetonitril/Dichlormethan Gemische 4:1 bis 1:4 vv) oder Chromatographie (Torrent-Säulenautomat der Fa. A. Semrau) und durch fraktionierte Sublimation im Vakuum ( $p \sim 10^{-5}$  mbar,  $T \sim 280$  °C) gereinigt. Ausbeute:  
 10 40.0 g (72 mmol) 72 %. Reinheit n. HPLC >99.9 %.

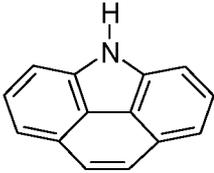
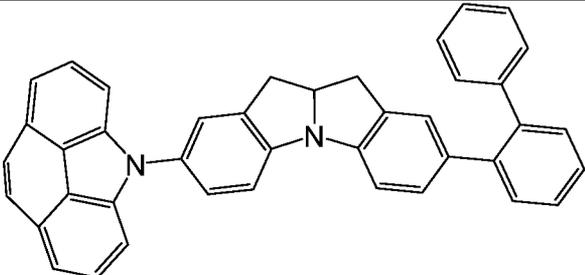
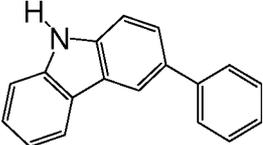
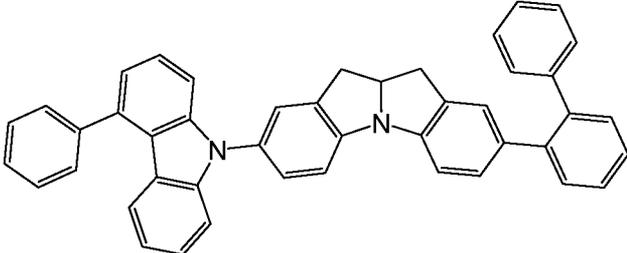
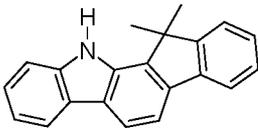
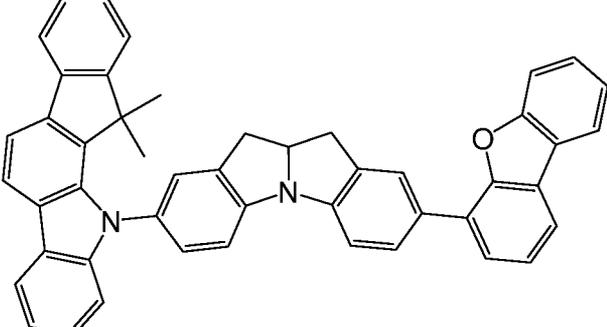
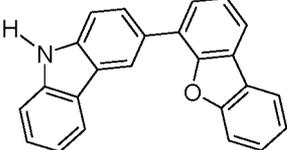
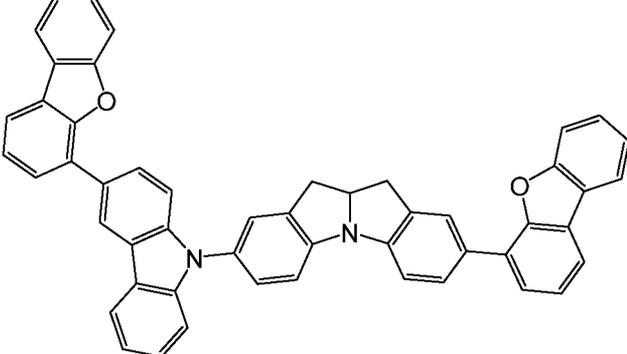
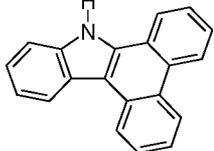
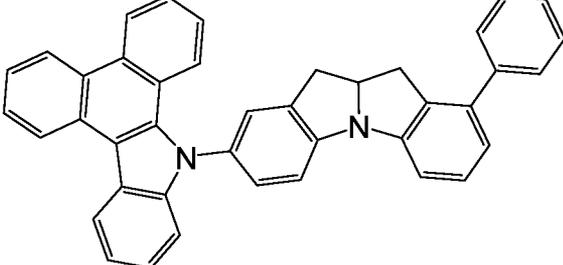
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

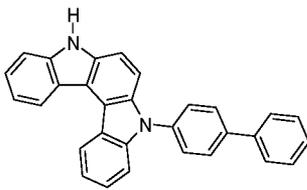
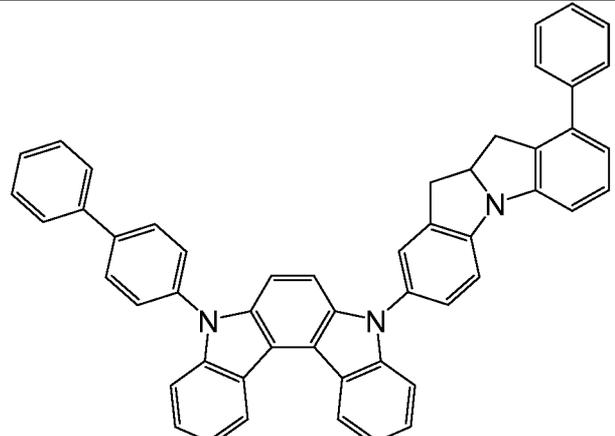
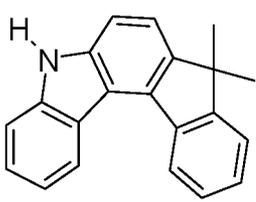
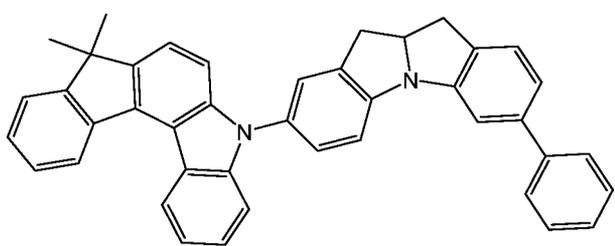
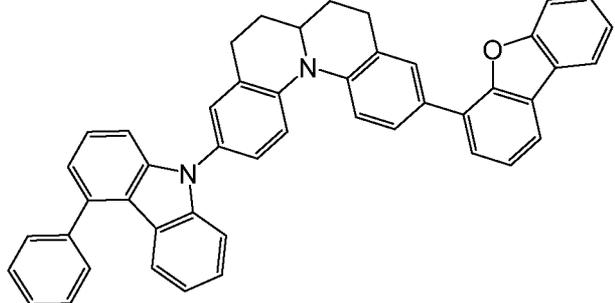
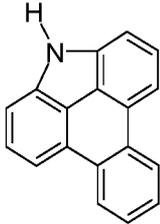
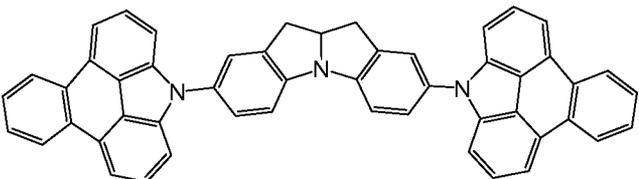
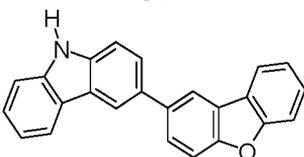
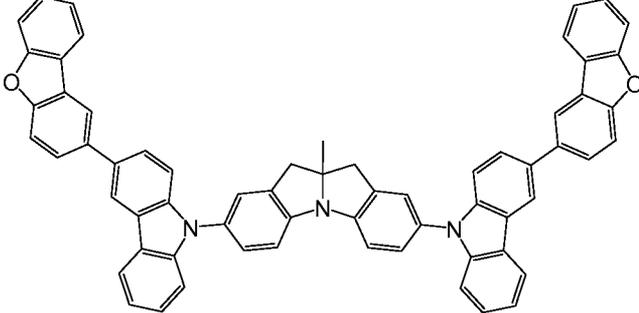
Bsp.	Edukte	Produkt
15 B601	S1  32228-99-2	
20 B602	S1  406488-21-9	
25 30 B603	S5  897671-69-1	

35

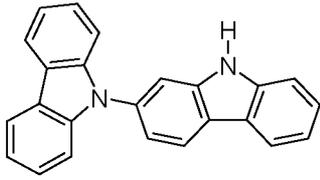
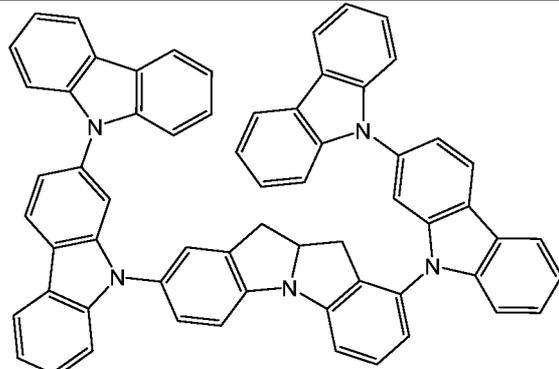
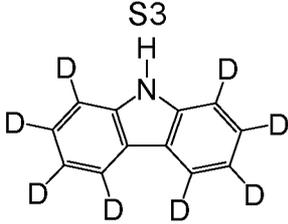
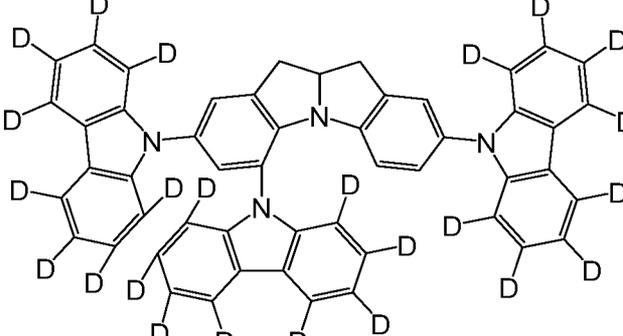
<p>B604</p>	<p>LS5</p>  <p>355832-04-1</p>	
<p>B605</p>	<p>LS5</p>  <p>446242-37-1</p>	
<p>B606</p>	<p>LS5</p>  <p>1198395-24-2</p>	
<p>B607</p>	<p>LS6</p>  <p>861317-95-5</p>	
<p>B608</p>	<p>LS6</p>  <p>1290039-85-8</p>	
<p>B609</p>	<p>S16</p>  <p>1372775-52-4</p>	

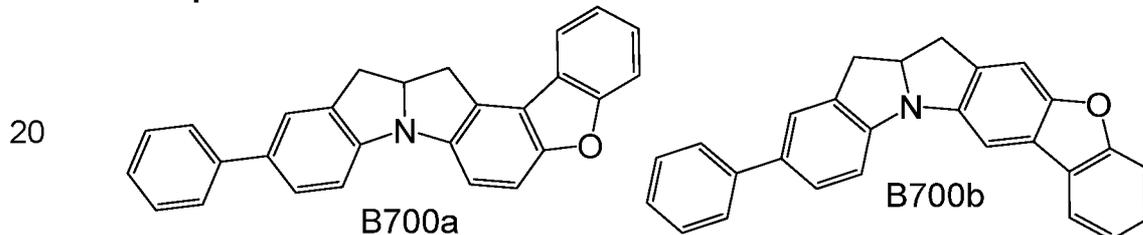
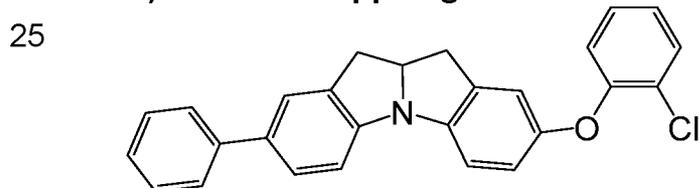
<p>B610</p>	<p>S101</p>  <p>1268520-04-2</p>	
<p>B611</p>	<p>S1</p>  <p>1060735-14-9</p>	
<p>B612</p>	<p>S1</p>  <p>1199616-66-4</p>	
<p>B613</p>	<p>S101</p>  <p>1260228-95-2</p>	
<p>B614</p>	<p>S101</p>  <p>1316311-27-9</p>	

<p>B615</p>	<p>S107</p>  <p>203-65-6</p>	
<p>B616</p>	<p>S107</p>  <p>103012-26-6</p>	
<p>B617</p>	<p>S108</p>  <p>1329054-41-2</p>	
<p>B618</p>	<p>S108</p>  <p>1346669-46-2</p>	
<p>B619</p>	<p>S111</p>  <p>201-67-2</p>	

<p>B620</p>	<p>S111</p>  <p>2071630-78-7</p>	
<p>B621</p>	<p>S112</p>  <p>1623813-70-6</p>	
<p>B622</p>	<p>S113</p>  <p>1201561-34-3</p>	
<p>B623</p>	<p>S2</p>  <p>109606-75-9</p>	
<p>B624</p>	<p>S6</p>  <p>953805-18-0</p>	

- 137 -

5 B625	<p style="text-align: center;">S12</p>  <p style="text-align: center;">1226810-15-6</p>	
10 B626	<p style="text-align: center;">S3</p>  <p style="text-align: center;">38537-24-5</p>	

**Beispiel 700:****A) Ullmann-Kupplung**

Ein Gemisch aus 36.2 g (100 mmol) S101, 14.2 g (110 mmol)  
 2-Chlorphenol [95-57-8], 42.5 g (200 mmol) Trikaliumphosphat wasserfrei,  
 1.23 g (10 mmol) Picolinsäure, 952 mg (5 mmol) Kupfer(I)iodid, 100 g  
 Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 300 ml DMSO wird 20 h bei 100° C  
 gerührt. Man saugt noch heiß über ein mit DMSO vorgeschlämmtes  
 Celite-Bett ab, engt das Filtrat weitgehend ein, rührt den Rückstand mit  
 300 ml eines Methanol / Wasser Gemisch (1:1 vv) heiß aus, saugt vom

35

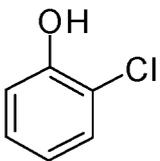
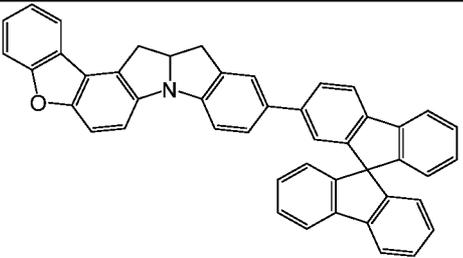
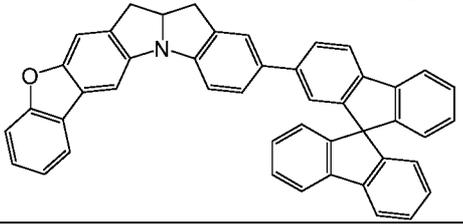
- 138 -

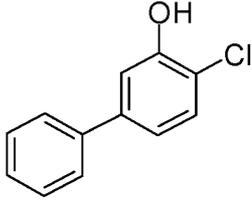
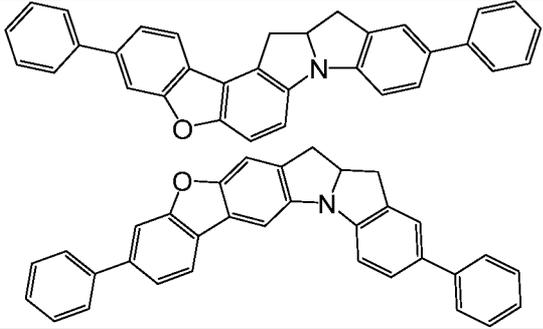
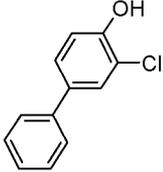
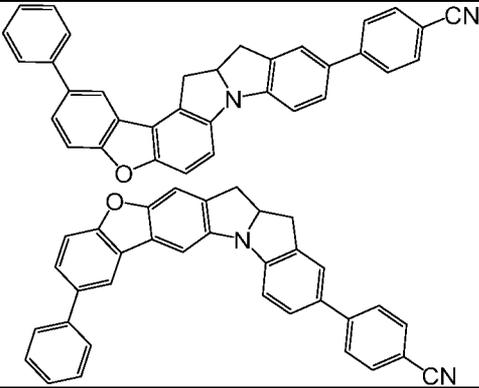
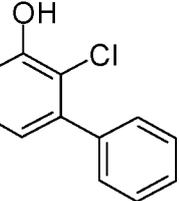
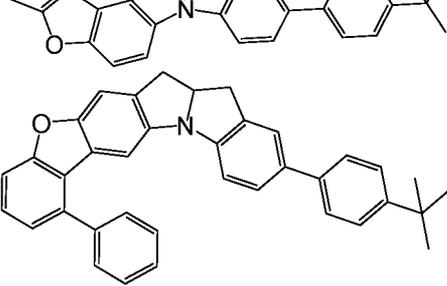
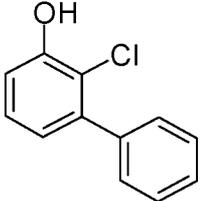
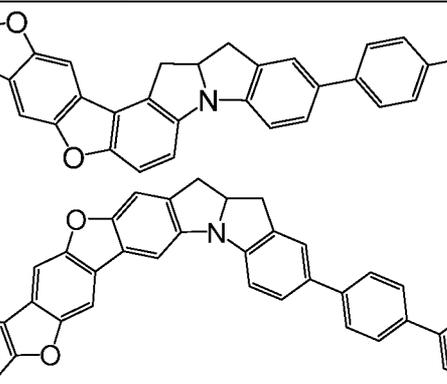
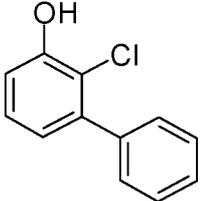
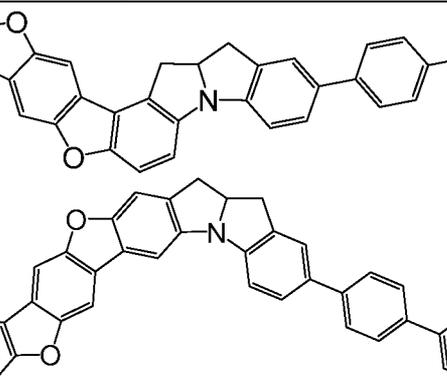
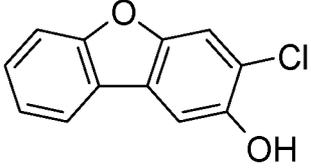
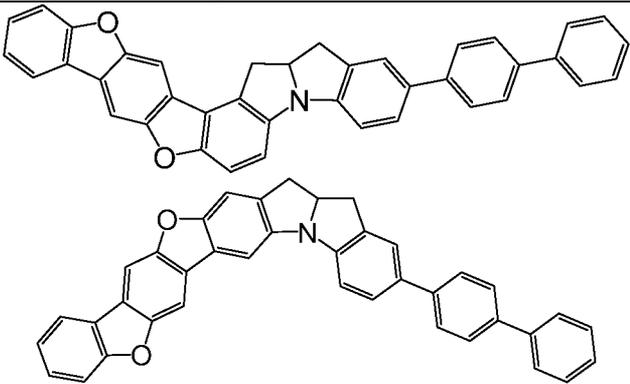
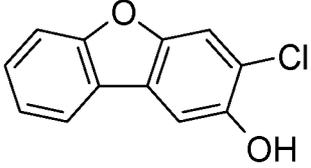
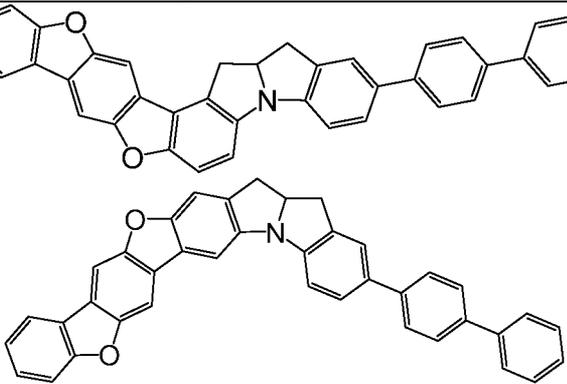
Rohprodukt ab, wäscht zweimal mit je 50 ml Methanol nach, trocknet im Vakuum und kristallisiert aus Acetonitril um. Ausbeute: 25.2 g (62 mmol), 62 %; Reinheit: ca. 95 % ig. n. <sup>1</sup>H-NMR.

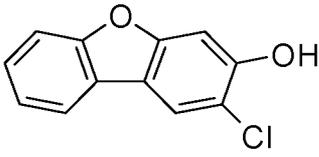
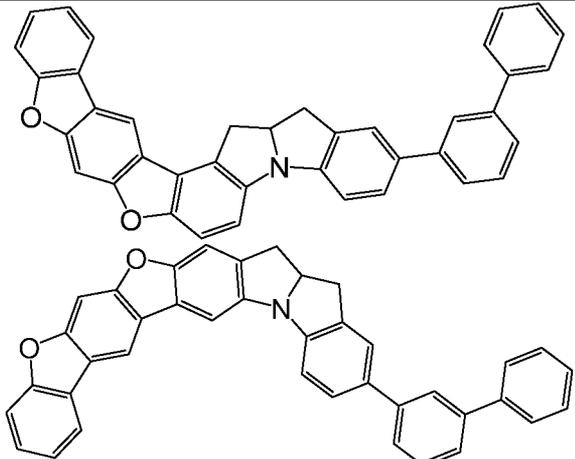
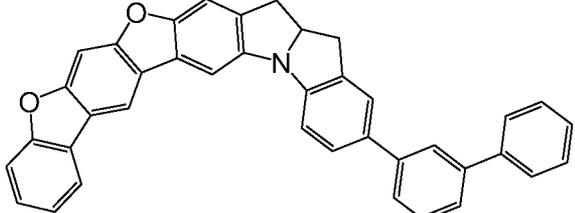
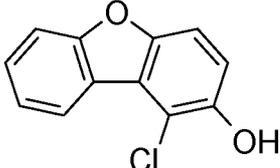
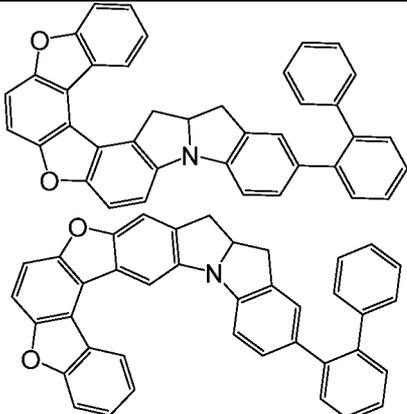
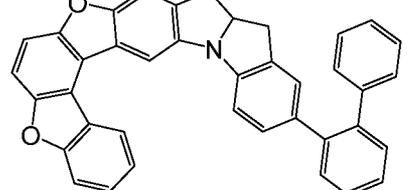
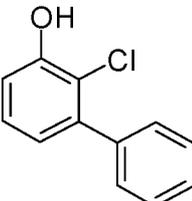
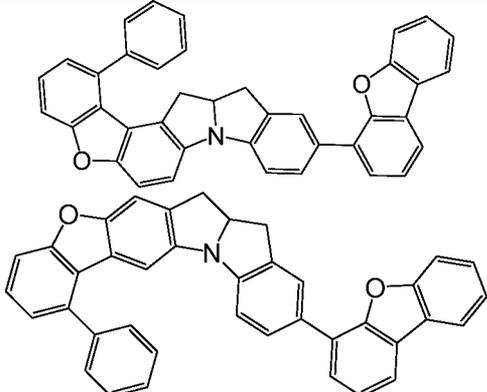
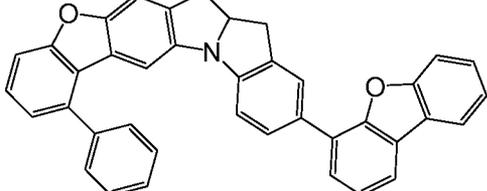
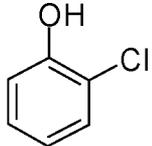
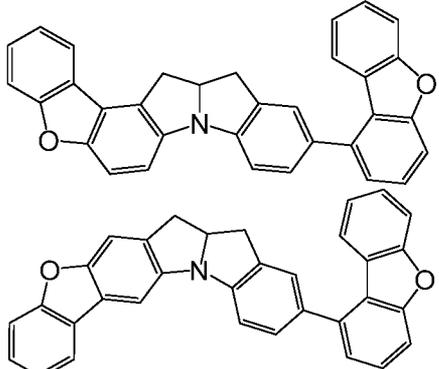
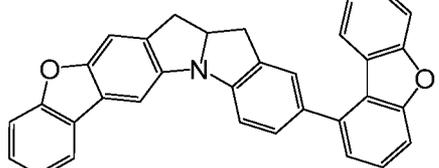
### B) Cyclisierung

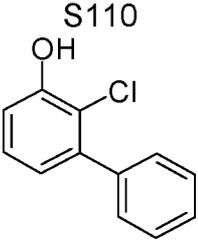
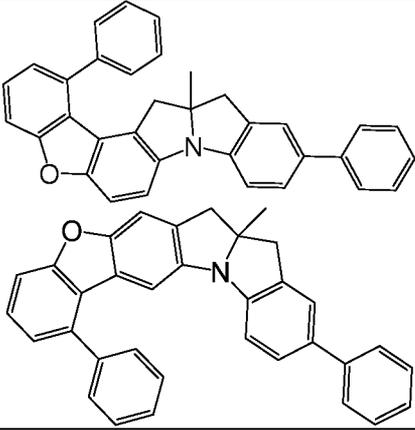
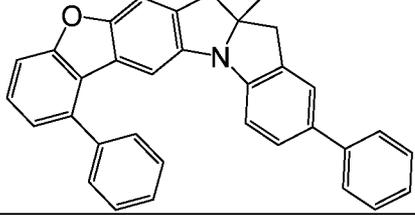
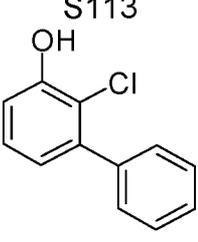
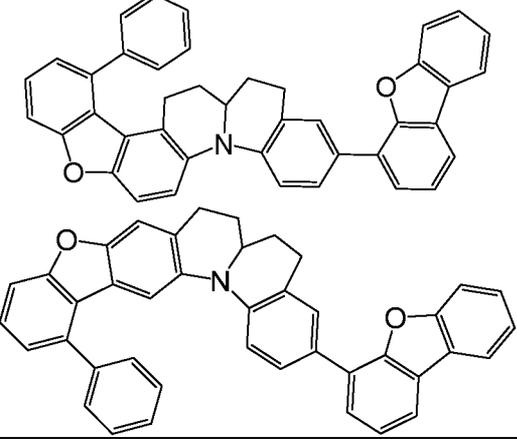
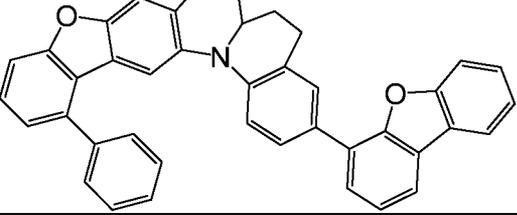
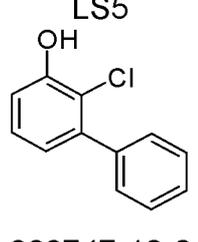
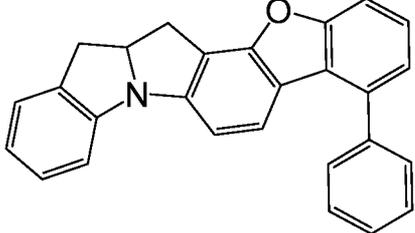
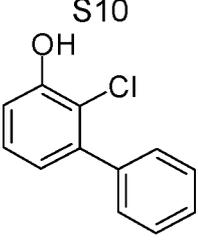
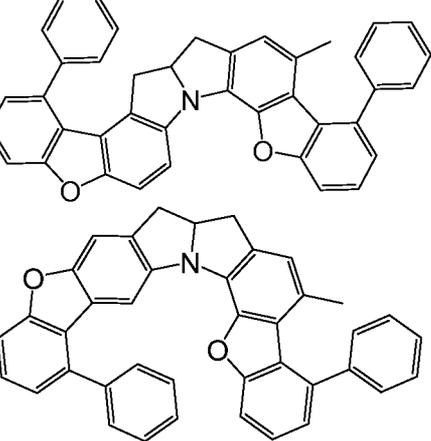
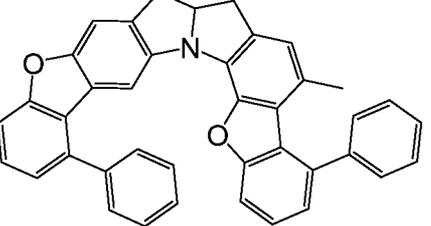
5 Durchführung analog Campeau et al., J. Am. Chem. Soc., **2006**, 128, 593.  
 Ein Gemisch aus 41.0 g (100 mmol) B700 Stufe A), 27.6 g (200 mmol)  
 Kaliumcarbonat, 3.68 g (10 mmol) Tricyclohexylphosphonium-tetra-  
 10 fluoroborat [58656-04-5], 1.12 g (5 mmol) Palladium(II)acetat, 100 g  
 Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 300 ml Dimethylacetamid (DMA)  
 wird 20 h bei 140° C gerührt. Man saugt noch heiß über ein mit DMA  
 vorgeschlämmtes Celite-Bett ab, engt das Filtrat weitgehend ein, rührt den  
 Rückstand mit 300 ml eines Methanol / Wasser Gemischs (1:1 vv) heiß  
 15 aus, saugt vom Rohprodukt ab, wäscht zweimal mit je 50 ml Methanol  
 nach und trocknet im Vakuum. Die Trennung der Regioisomer B700a und  
 B700b erfolgt chromatographisch (Torrent Säulenautomat der Fa. A.  
 Semrau). Die weitere Reinigung der einzelnen Regioisomeren erfolgt  
 jeweils durch wiederholte Heißextraktionskristallisation (übliche org.  
 Lösungsmittel bzw. deren Kombinationen, bevorzugt Acetonitril-DCM, 1:3  
 bis 3:1 vv) und fraktioniere Sublimation bzw. Tempern im Hochvakuum.  
 20 Ausbeute: B700a: 9.7 g (26 mmol) 26 %; Reinheit: ca. 99.9 % ig n. HPLC.  
 B700b: 12.5 g (33 mmol) 33 %; Reinheit: ca. 99.9 % ig n. HPLC.

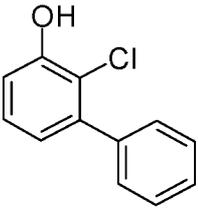
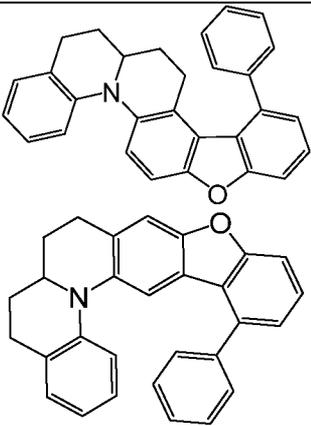
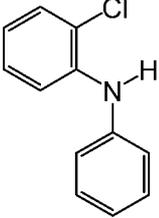
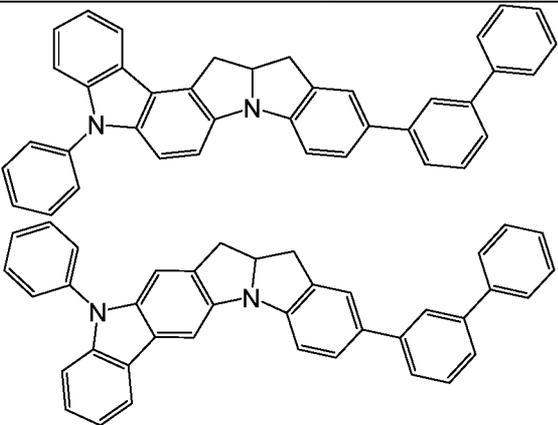
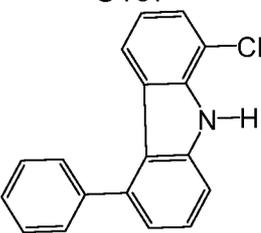
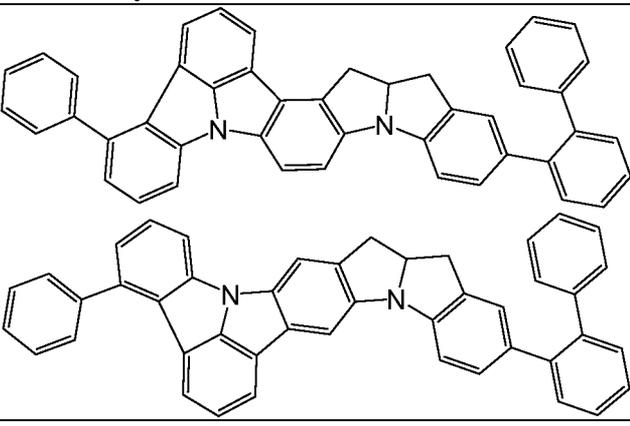
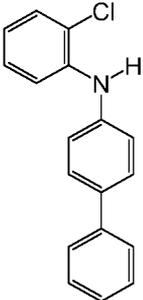
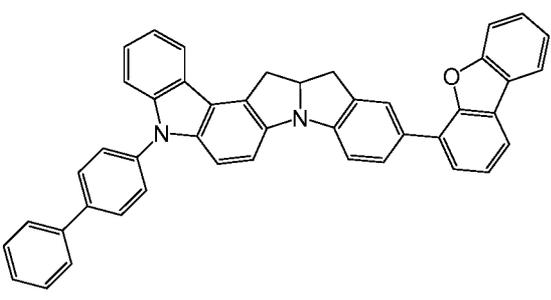
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukte	Produkt
25 B701a	S100 	
30 B701b	95-57-8	
35 B702a	S101	

<p>B702b</p>	 <p>18663-38-1</p>	
<p>B703a</p>	<p>S102</p> 	
<p>B703b</p>	<p>92-04-6</p> 	
<p>B704a</p>	<p>S103</p> 	
<p>B704b</p>	<p>666747-18-8</p> 	
<p>B705a</p>	<p>S105</p> 	
<p>B705b</p>	<p>1822772-25-7</p> 	

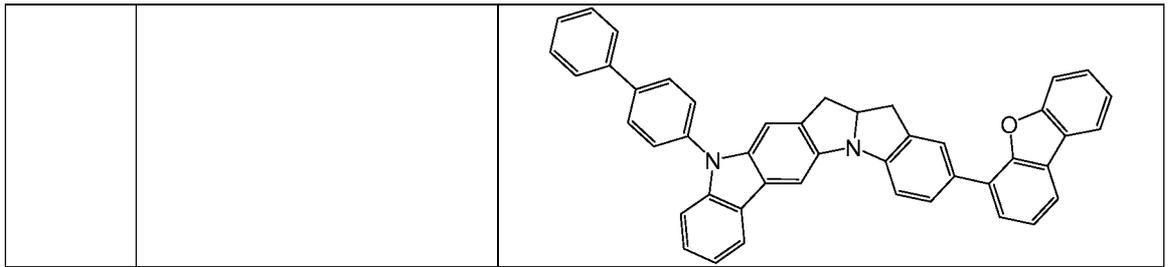
<p>B706a</p>	<p>S106</p> 	
<p>B706b</p>	<p>132951-72-5</p>	
<p>B707a</p>	<p>S107</p> 	
<p>B707b</p>	<p>1684404-26-9</p>	
<p>B708a</p>	<p>S108</p> 	
<p>B708b</p>	<p>666747-18-8</p>	
<p>B709a</p>	<p>S109</p> 	
<p>B709b</p>	<p>95-57-8</p>	

<p>B710a</p>	<p>S110</p> 	
<p>B710b</p>	<p>666747-18-8</p>	
<p>B711a</p>	<p>S113</p> 	
<p>B711b</p>	<p>666747-18-8</p>	
<p>B712</p>	<p>LS5</p> 	
<p>B713a</p>	<p>S10</p> 	
<p>B713b</p>	<p>666747-18-8</p>	

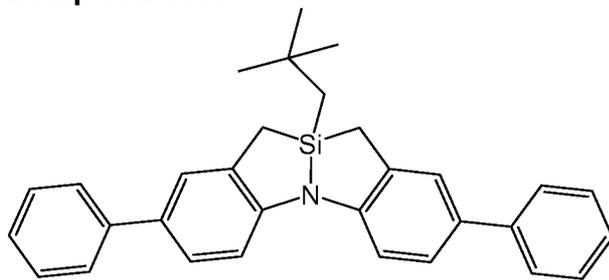
<p>B714a</p>	<p>S16</p>  <p>666747-18-8</p>	
<p>B800a</p>	<p>S106</p>  <p>1205-40-9</p>	
<p>B801a</p>	<p>S107</p>  <p>2607748-00-3</p>	
<p>B802a</p>	<p>S108</p>  <p>1160823-30-2</p>	

- 143 -

5

**Beispiel B900:**

10



15

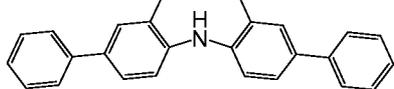
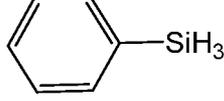
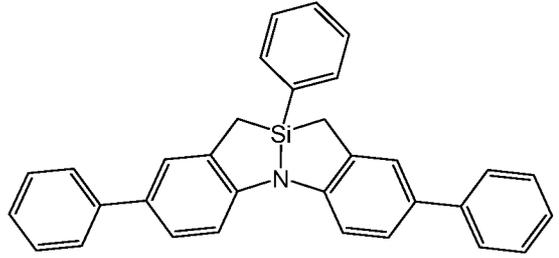
Synthese analog zu Q. Li et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 8471, Verbindung 6a. Anstelle von 2,5-dimethyl-N-methyl-aniline wird (10 mmol) 3-Methyl-N-(3-methyl[1,1'-biphenyl]-4-yl)[1,1'-biphenyl]-4-amine [2410698-02-9], anstelle von Diethylsilan wird neo-Pentylsilan [1186524-08-2] eingesetzt, die übrigen Reagenzien werden entsprechend angepasst. Die Reinigung erfolgt jeweils durch Chromatographie und wiederholte Heißextraktionskristallisation (bliche org. Lösungsmittel bzw. deren Kombinationen, bevorzugt Acetonitril-DCM, 1:3 bis 3:1 vv) und fraktionierte Sublimation bzw. Tempern im Hochvakuum. Ausbeute: 1.7 g (3.8 mmol), 38 %; Reinheit: ca. >99.9 % n. HPLC.

20

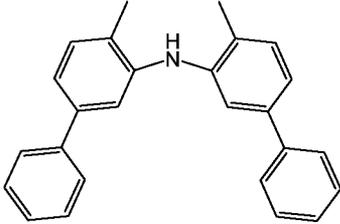
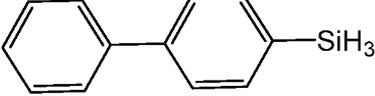
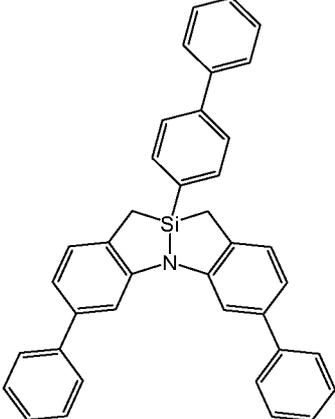
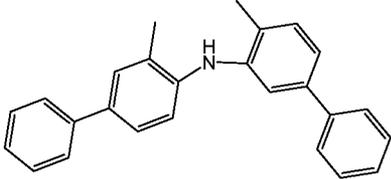
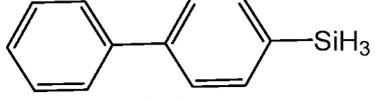
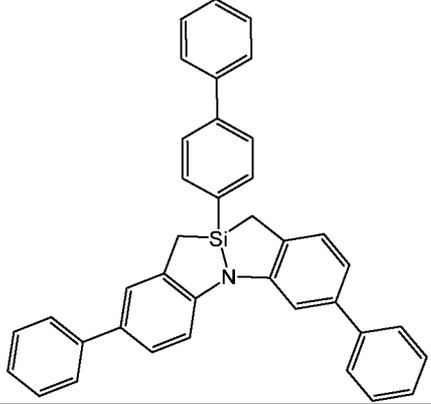
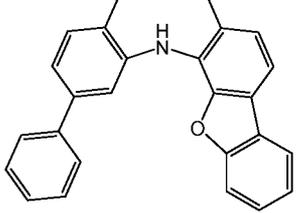
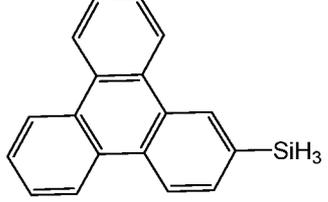
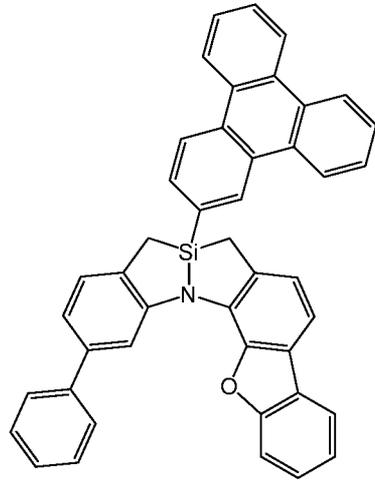
25

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

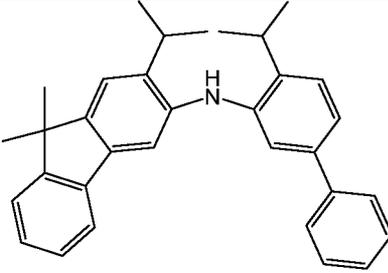
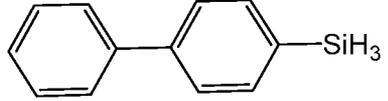
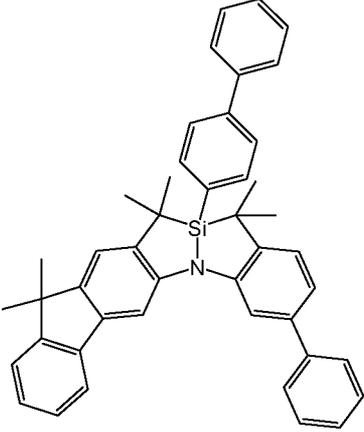
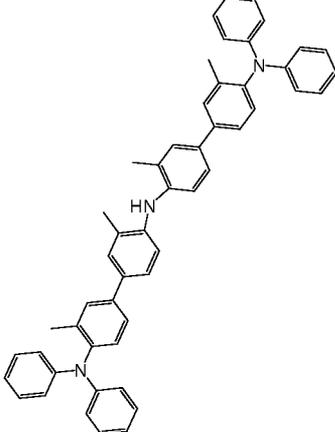
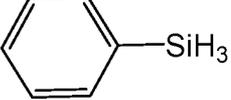
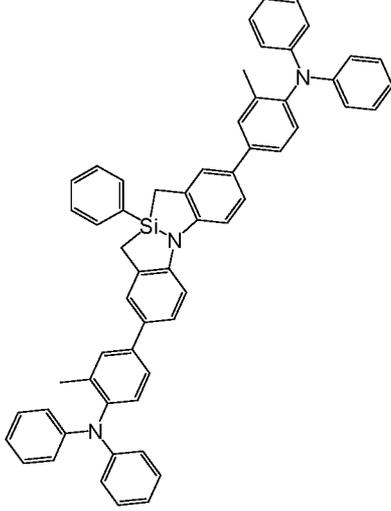
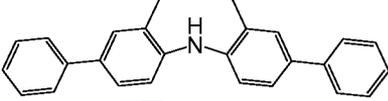
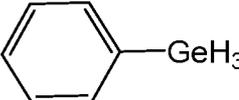
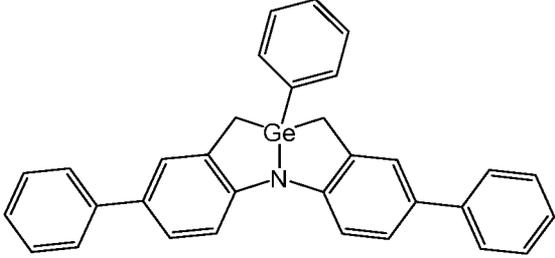
30

Bsp.	Edukte	Produkt
B901	<p>2410698-02-9</p>  <p>694-53-1</p> 	

35

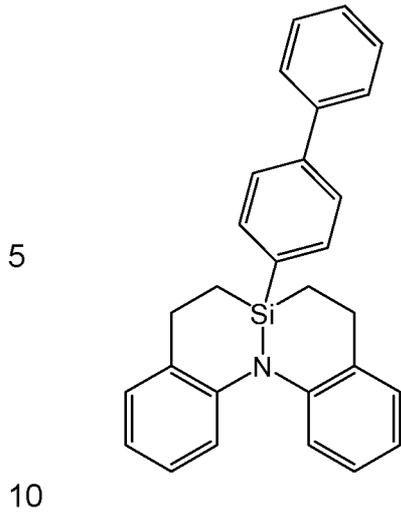
<p>B902</p>	 <p>1890112-76-1</p>  <p>51919-05-2</p>	
<p>B903</p>	 <p>2740513-45-3</p>  <p>51919-05-2</p>	
<p>B904</p>	 <p>2242884-88-2</p>  <p>2844332-41-6</p>	

- 145 -

B905	 <p>2616896-36-5</p>  <p>51919-05-2</p>	
B906	 <p>866024-30-8</p>  <p>694-53-1</p>	
B907	 <p>2410698-02-9</p>  <p>2875-92-5</p>	

**Beispiel 950:**

- 146 -

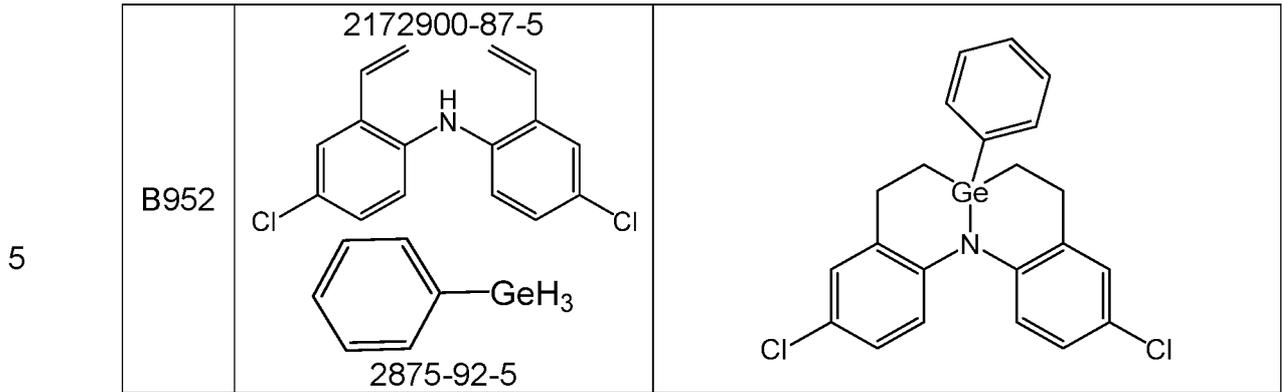


Darstellung nach Z.-Y. Liu et al, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 5817,  
 Schritt 1 Kupplung von 2.21 g (10 mmol) 2-Ethenyl-N-(2-ethenylphenyl)benzenamin [2172900-84-2] mit 1.84 g (10 mmol)  
 Biphenylsilan [51919-05-2], gemäß Vorschrift Fußnote 17, dann Schritt 2  
 15 intermolekulare Bis-hydrosilylierung nach H. Nagashima et al,  
 Organometallics, 1989, 8, 10, Beispiel 7. Die Reinigung erfolgt jeweils  
 durch Chromatographie und wiederholte Heißextraktionskristallisation  
 (übliche org. Lösungsmittel bzw. deren Kombinationen, bevorzugt  
 Acetonitril-DCM, 1:3 bis 3:1 vv) und fraktionierte Sublimation bzw.  
 20 Tempern im Hochvakuum. Ausbeute: 942 mg (3.1 mmol), 31 %; Reinheit:  
 ca. >99.9 % n. HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukte	Produkt
25 B951	<p>2172900-87-5</p> <p>694-53-1</p>	
30		

35



10

### Beispiel: Herstellung der OLEDs

#### 1) Vakuum-prozessierte Devices:

15

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

20

In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Gereinigte Glasplättchen (Reinigung in Miele Laborspülmaschine, Reiniger Merck Extran), die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden 25 Minuten mit UV-Ozon vorbehandelt (UV-Ozon Generator PR-100, Firma UVP). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

25

#### 1a) Blaue Fluoreszenz-OLED- Bauteile – BF:

30

Die erfindungsgemäßen Verbindungen B können in der Lochinjektionsschicht (HIL), Lochtransportschicht (HTL) und in der Elektronenblockierschicht (EBL) verwendet werden. Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht (EML) immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) SMB (s. Tabelle 1) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter) D, der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Co-Verdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie SMB:D (97:3%) bedeutet hierbei, dass das Material SMB in einem Volumenanteil von 97%

35

und der Dotand D in einem Anteil von 3% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien bestehen, s. Tabelle 1. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 5 gezeigt oder beziehen sich auf die zuvor dargelegten Synthesebeispiele.

5

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen bestimmt. Die Angabe der EQE in (%) und der Spannung in (V) erfolgt bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup>.

10

**Die OLEDs haben folgenden Schichtaufbau:**

15

Substrat

Lochinjektionsschicht (HIL) aus HTM1 dotiert mit 5 % NDP-9 (kommerziell erhältlich von der Fa. Novaled), 20 nm

Lochtransportschicht (HTL), s. Tabelle 1

Elektronenblockierschicht (EBL), s. Tabelle 1

20

Emissionsschicht (EML), s. Tabelle 1

Elektronentransportschicht (ETL), s. Tabelle 1

Elektroneninjektionsschicht (EIL) aus ETM2, 1 nm

Kathode aus Aluminium, 100 nm

25

**Tabelle 1: Aufbau Blaue Fluoreszenz-OLED-Bauteile**

Bsp.	HTL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	ETL Dicke
30 <b>BF1</b>	B1 180 nm	EBM1 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
<b>BF2</b>	B5 180 nm	EBM1 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
35 <b>BF3</b>	B108 180 nm	EBM1 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

- 149 -

<b>BF4</b>	B202 180 nm	EBM1 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
<b>BF5</b>	B711a 180 nm	EBM1 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
<b>BF6</b>	HTM1 180 nm	B9 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
<b>BF7</b>	HTM1 180 nm	B38 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
<b>BF8</b>	HTM1 180 nm	B203 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
<b>BF9</b>	B100 180 nm	B215 10 nm	SMB2:D1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
<b>BF10</b>	B608 180 nm	B712 10 nm	SMB3:D1 (95%:5%) 20 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

Tabelle 2: Ergebnisse Blaue Fluoreszenz-OLED- Bauteile

Bsp.	EQE (%)	Spannung (V)
	1000 cd/m <sup>2</sup>	1000 cd/m <sup>2</sup>
<b>BF1</b>	8.1	3.8
<b>BF2</b>	8.0	3.9
<b>BF3</b>	8.3	3.8
<b>BF4</b>	8.0	3.9
<b>BF5</b>	7.8	3.7
<b>BF6</b>	8.5	3.7
<b>BF7</b>	8.5	3.6
<b>BF8</b>	7.7	3.7
<b>BF9</b>	8.0	3.6

- 150 -

<b>BF10</b>	8.1	3.7
-------------	-----	-----

### 1b) Phosphoreszenz-OLED-Bauteile:

Die erfindungsgemäßen Verbindungen B können in der Lochinjektionsschicht (HIL), der Lochtransportschicht (HTL), der Elektronenblockierschicht (EBL) und in der Emissionsschicht (EML) als Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) verwendet werden. Hierfür werden alle Materialien in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem bzw. mehreren Matrixmaterialien M und einem phosphoreszierenden Dotierstoff Ir, der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Co-Verdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie M1:M2:Ir (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material M1 in einem Volumenanteil von 55%, M2 in einem Volumenanteil von 35% und Ir in einem Volumenanteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien bestehen. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 3 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 5 gezeigt oder beziehen sich auf die zuvor dargelegten Synthesebeispiele.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik bestimmt. Die Angabe der EQE in (%) und der Spannung in (V) erfolgt bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup>.

### Die OLEDs haben folgenden Schichtaufbau:

Substrat

Lochinjektionsschicht (HIL) aus HTM1 dotiert mit 5 % NDP-9 (kommerziell erhältlich von der Fa. Novaled), 20 nm

Lochtransportschicht (HTL), s. Tabelle 3

Elektronenblockierschicht (EBL), s. Tabelle 3

Emissionsschicht (EML), s. Tabelle 3

Lochblockerschicht (HBL), s. Tabelle 3

Elektronentransportschicht (ETL), aus ETM1:ETM2 (50%:50%), 30 nm

Elektroneninjectionsschicht (EIL) aus ETM2, 1 nm

Kathode aus Aluminium, 100 nm

5

**Tabelle 3: Aufbau Phosphoreszenz-OLED-Bauteile**

10

15

20

25

30

35

Bsp.	HTL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke
<b>Blau</b>				
BP1	HTM1 180 nm	EBM2 20 nm	M3:B46:IrB1 (30%:62%:8%) 25 nm	HBM2 5 nm
BP2	HTM1 180 nm	EBM2 20 nm	M3:B626:IrB1 (30%:62%:8%) 25 nm	HBM2 5 nm
<b>Grün</b>				
GP1	B5 50 nm	EBM1 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP2	B62 50 nm	EBM1 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP3	HTM1 50 nm	B50 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP4	B218 50 nm	B56 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP5	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	M1:B19:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP6	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	B501:M2:IrG1 (50%:40%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
<b>Gelb</b>				

- 152 -

GP50	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	M1:B207:IrG2 (30%:70%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP51	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	M1:B217:IrG2 (30%:70%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP52	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	M1:B618:IrG2 (30%:70%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP53	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	M1:B619:IrG2 (30%:70%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP54	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	M1:B623:IrG2 (30%:70%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP55	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	M1:B709b:IrG2 (30%:70%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP56	HTM1 50 nm	B901 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP57	HTM1 50 nm	B222 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP58	HTM1 50 nm	B224 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
<b>Rot</b>				
RP1	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	B502:IrR1 (95%:5%) 35 nm	HBM1 10 nm
RP2	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	B503:IrR1 (95%:5%) 35 nm	HBM1 10 nm
RP3	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	B507:IrR1 (95%:5%) 35 nm	HBM1 10 nm
RP4	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	B511:IrR1 (95%:5%) 35 nm	HBM1 10 nm
RP5	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	B516:IrR1 (95%:5%) 35 nm	HBM1 10 nm

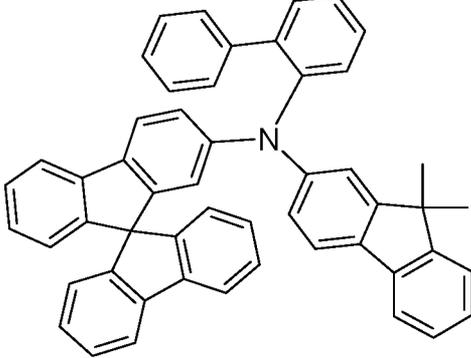
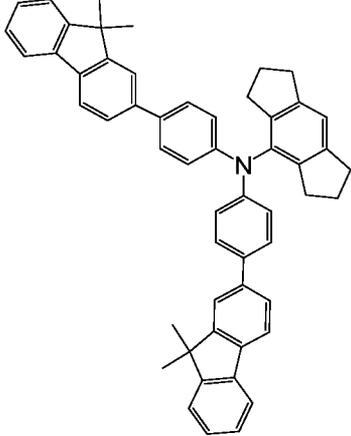
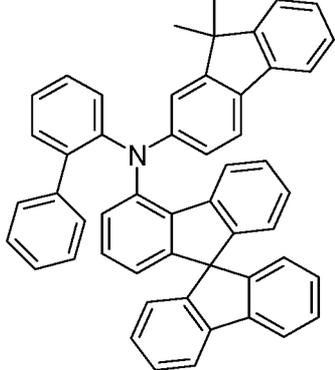
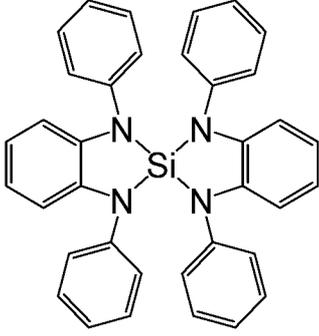
**Tabelle 4: Ergebnisse Phosphoreszenz-OLED-Bauteile**

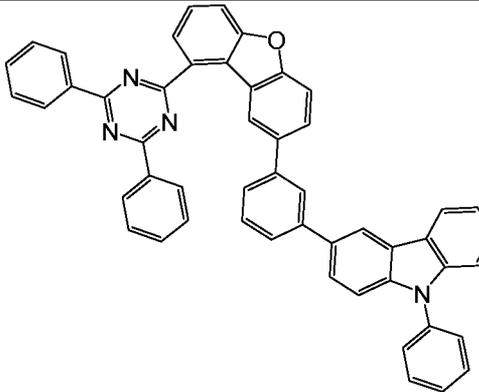
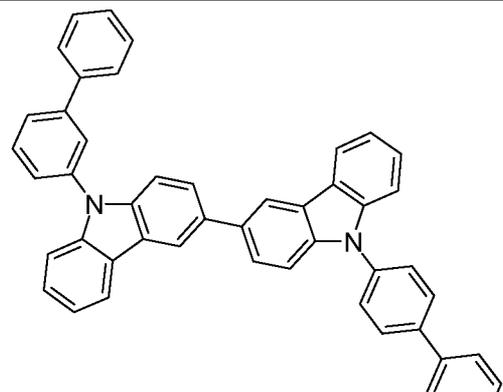
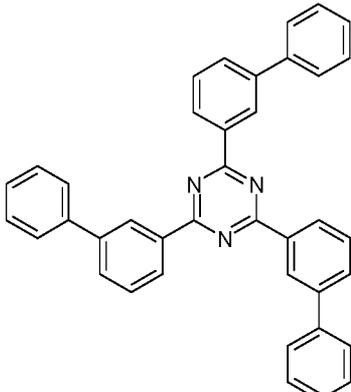
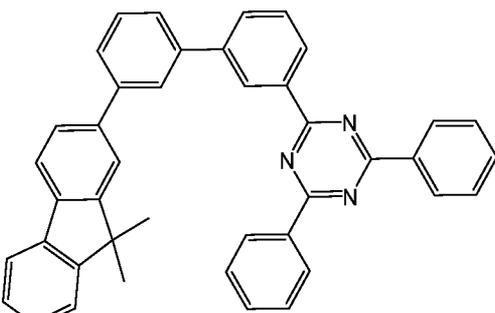
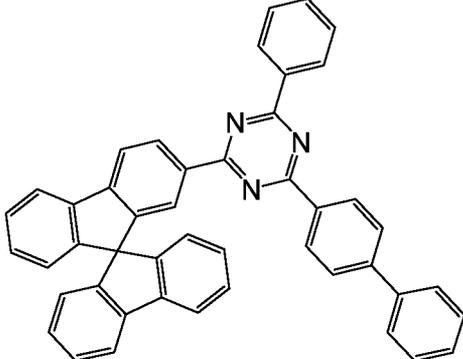
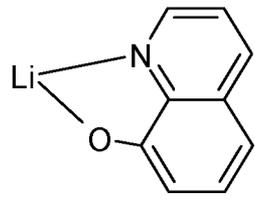
<b>Bsp.</b>	<b>EQE (%) 1000 cd/m<sup>2</sup></b>	<b>Spannung (V) 1000 cd/m<sup>2</sup></b>
<b>Blau</b>		
BP1	20.5	4.2
BP2	20.7	4.1
<b>Grün</b>		
GP1	22.0	3.2
GP2	21.9	3.3
GP3	23.5	3.1
GP4	22.7	3.1
GP5	21.4	3.3
GP6	21.6	3.3
<b>Gelb</b>		
GP50	29.7	3.1
GP51	30.0	3.2
GP52	29.8	3.2
GP53	30.1	3.0
GP54	30.3	3.1
GP55	30.0	3.2
GP56	29.6	3.1
GP57	30.0	3.2
GP58	29.3	3.2
<b>Rot</b>		
RP1	16.6	3.2
RP2	16.7	3.4

- 154 -

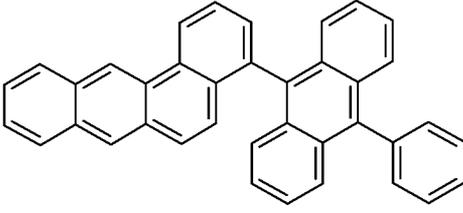
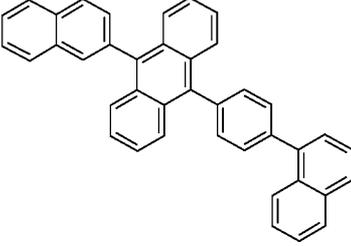
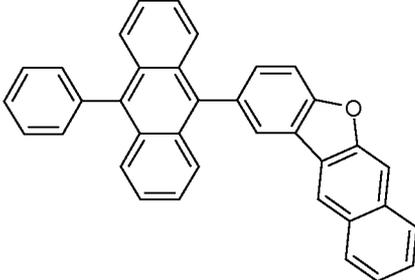
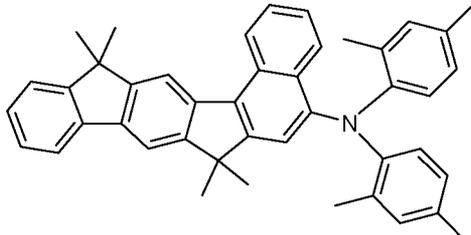
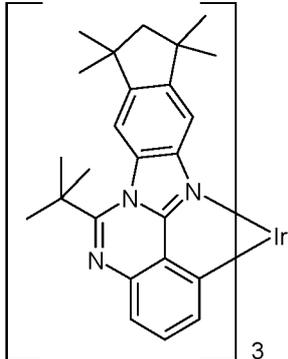
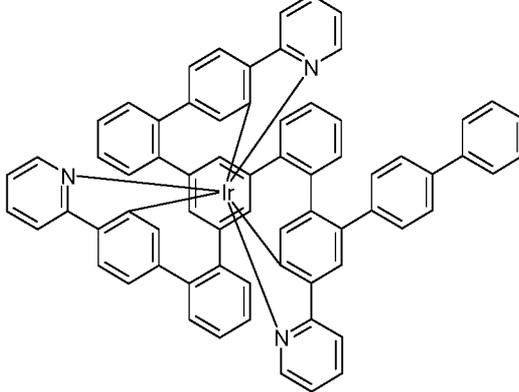
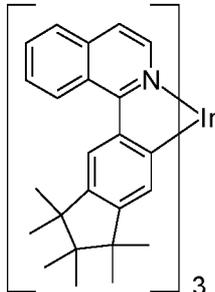
RP3	16.5	3.3
RP4	17.1	3.2
RP5	17.3	3.3

**Tabelle 5: Strukturformeln der verwendeten Materialien**

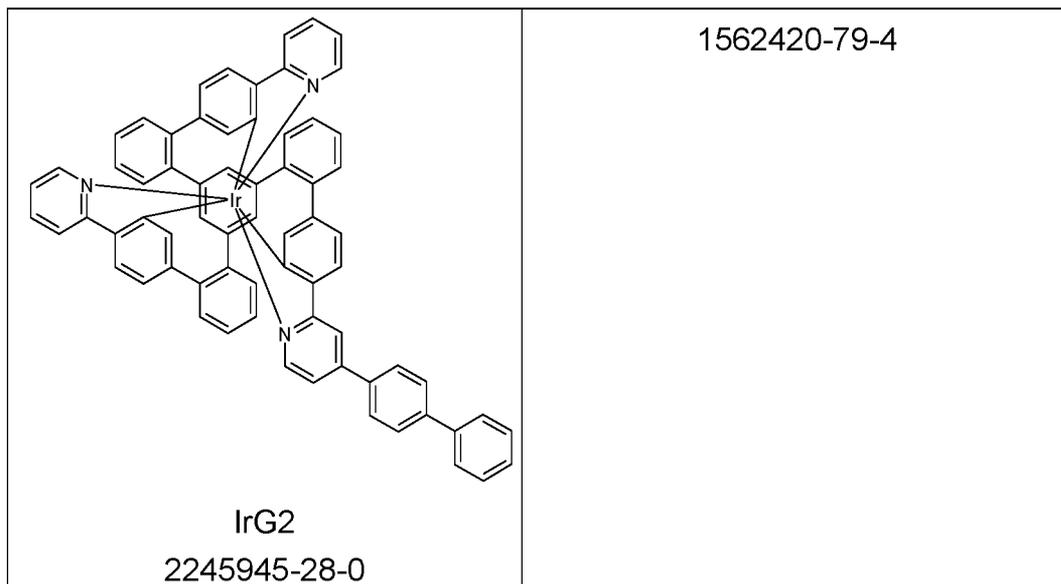
 <p>HTM1 136463-07-5</p>	 <p>Ref-HTM1 12770040-99-6</p>
 <p>EBM1 1450933-44-4</p>	 <p>EBM2 1206465-62-4</p>

 <p style="text-align: center;"><b>M1</b> 1822310-86-0</p>	 <p style="text-align: center;"><b>M2</b> 1643479-47-3</p>
 <p style="text-align: center;"><b>M3 = HBM2</b> 1201800-83-0</p>	 <p style="text-align: center;"><b>HBM1</b> 1955543-57-3</p>
 <p style="text-align: center;"><b>ETM1</b> 1819335-36-8</p>	 <p style="text-align: center;"><b>ETM2</b> 25387-93-3</p>

- 156 -

 <p><b>SMB1</b> 1087346-88-0</p>	 <p><b>SMB2</b> 667940-34-3</p>
 <p><b>SMB3</b> 1627916-48-6</p>	<p><b>Fluoreszent Blau</b></p>  <p><b>D1</b> 1182175-27-4</p>
<p><b>Phosphoreszent Blau</b></p>  <p><b>IrB1</b> 1541114-98-0</p>	<p><b>Phosphoreszent Grün</b></p>  <p><b>IrG1</b> 2245866-06-0</p>
<p><b>Phosphoreszent Gelb</b></p>	<p><b>Phosphoreszent Tiefrot</b></p>  <p><b>IrR1</b></p>

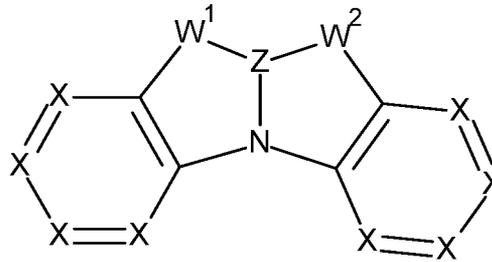
- 157 -



### Patentansprüche

1. Verbindung umfassend mindestens eine Struktur der Formel (I),

5



10

Formel (I)

wobei für die Symbole gilt:

15

Z steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C(R<sup>a</sup>), Si(R<sup>b</sup>) oder Ge(R<sup>b</sup>);

W<sup>1</sup> steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für eine Gruppe -C(R<sup>c</sup>)<sub>2</sub>-, -C(R<sup>c</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>c</sup>)<sub>2</sub>- oder -C(R<sup>c</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>c</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>c</sup>)<sub>2</sub>-;

20

W<sup>2</sup> steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für eine Gruppe -C(R<sup>d</sup>)<sub>2</sub>-, -C(R<sup>d</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>d</sup>)<sub>2</sub>- oder -C(R<sup>d</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>c</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>d</sup>)<sub>2</sub>-;

25

X steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für N oder C(R) mit der Maßgabe, dass nicht mehr als zwei der Gruppen X in einem Cyclus für N stehen;

30

R H, D, OH, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(Ar)<sub>2</sub>, N(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)N(Ar)<sub>2</sub>, C(=O)N(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, C(Ar)<sub>3</sub>, C(R<sup>e</sup>)<sub>3</sub>, Si(Ar)<sub>3</sub>, Si(R<sup>e</sup>)<sub>3</sub>, Ge(Ar)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>e</sup>)<sub>3</sub>, B(Ar)<sub>2</sub>, B(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar, C(=O)R<sup>e</sup>, P(=O)(Ar)<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, P(Ar)<sub>2</sub>, P(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)Ar, S(=O)R<sup>e</sup>, S(=O)<sub>2</sub>Ar, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>e</sup>, OSO<sub>2</sub>Ar, OSO<sub>2</sub>R<sup>e</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder

35

- 159 -

- Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^e$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^eC=CR^e$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^e)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^e$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^e-$ ,  $NR^e$ ,  $P(=O)(R^e)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^e$  substituiert sein kann, oder eine Arylalkyl- oder Heteroarylalkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen und 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, die durch einen oder mehrere Reste  $R^e$  substituiert sein kann; zwei Reste  $R$  auch miteinander oder mindestens ein Rest  $R$  einer weiteren Gruppe ein Ringsystem bilden;
- 5
- 10
- 15
- Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^e$  substituiert sein kann, dabei können zwei Reste  $Ar$ , welche an dasselbe C-Atom, Si-Atom, N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus  $B(R^e)$ ,  $C(R^e)_2$ ,  $Si(R^e)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^e$ ,  $C=C(R^e)_2$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $S=O$ ,  $SO_2$ ,  $N(R^e)$ ,  $P(R^e)$  und  $P(=O)R^e$ , miteinander verbrückt sein;
- 20
- 25
- $R^a$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^1C=CR^1$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $NR^1$ ,  $-O-$  oder  $-S-$ , ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei kann ein Rest  $R^a$  mit einer weiteren
- 30
- 35

- 160 -

Gruppe ein aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden;

5  $R^b$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituirt sein kann, wobei eine oder mehrere nicht  
10 benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^1C=CR^1$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , -O- oder -S-, ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituirt sein kann; dabei kann ein Rest  $R^b$  mit einer weiteren  
15 Gruppe ein aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden;

20  $R^c$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituirt sein kann, wobei eine oder mehrere nicht  
25 benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^1C=CR^1$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , -O- oder -S-, ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituirt sein kann; dabei können zwei Reste  $R^c$  auch miteinander oder mindestens ein Rest  $R^c$  einer weiteren Gruppe ein  
30 aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden;

35  $R^d$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine

- 161 -

5 verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>, C≡C, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, NR<sup>1</sup>, -O- oder -S-, ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R<sup>d</sup> auch miteinander oder mindestens ein Rest R<sup>d</sup> einer weiteren Gruppe ein aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden;

10 R<sup>e</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, OH, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(Ar')<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)N(Ar')<sub>2</sub>, C(=O)N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(Ar')<sub>3</sub>, C(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, Si(Ar')<sub>3</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, Ge(Ar')<sub>3</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, B(Ar')<sub>2</sub>, B(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar', C(=O)R<sup>1</sup>, P(=O)(Ar')<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, P(Ar')<sub>2</sub>, P(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)Ar', S(=O)R<sup>1</sup>, S(=O)<sub>2</sub>Ar', S(=O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, OSO<sub>2</sub>Ar', OSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>, C≡C, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>1</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>1</sup>-, NR<sup>1</sup>, P(=O)(R<sup>1</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R<sup>e</sup> auch miteinander oder mindestens ein Rest R<sup>e</sup> einer weiteren Gruppe ein Ringsystem bilden;

35

- 162 -

- Ar' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, dabei können zwei Reste Ar', welche an dasselbe C-Atom, Si-Atom, N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>1</sup>, C=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>), P(R<sup>1</sup>) und P(=O)R<sup>1</sup>, miteinander verbrückt sein;
- R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(Ar'')<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar'', C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)(Ar'')<sub>2</sub>, P(Ar'')<sub>2</sub>, B(Ar'')<sub>2</sub>, B(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(Ar'')<sub>3</sub>, C(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, Si(Ar'')<sub>3</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, Ge(Ar'')<sub>3</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>2</sup>-, NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Reste R<sup>1</sup> miteinander ein Ringsystem bilden, dabei können einer oder mehrere Reste R<sup>1</sup> mit einem weiteren Teil der Verbindung ein Ringsystem bilden;

- 163 -

5 Ar'' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, dabei können zwei Reste Ar'', welche an dasselbe C-Atom, Si-Atom, N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R<sup>2</sup>), C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>2</sup>, C=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>), P(R<sup>2</sup>) und P(=O)R<sup>2</sup>, miteinander verbrückt sein;

10 R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können und das durch  
15 ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, dabei können zwei oder mehrere Substituenten R<sup>2</sup> miteinander ein Ringsystem bilden;

20

wobei die Struktur der Formel (I) keinen Sechsring umfasst, in welchem ein Bor-Atom in para-Stellung zu einem Stickstoffatom angeordnet ist,

25

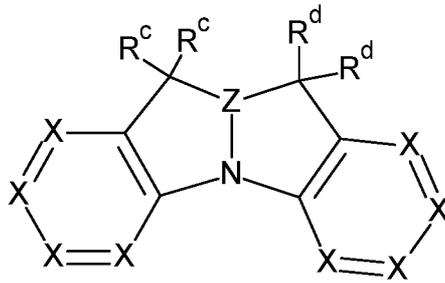
30

und Verbindungen mit den CAS-Nummern CAS 1187049-34-8, CAS 1644382-05-7, CAS 1187049-50-8, CAS 1187049-48-4, CAS 1187049-54-2, CAS 1187049-57-5, CAS 1187049-56-4, CAS 1187049-46-2, CAS 1187049-52-0, CAS 941598-79-4, CAS 136638-71-6, CAS 2576721-78-1, CAS 2241934-41-6, CAS 1211481-23-0, CAS 1211481-22-9, CAS 1211481-21-8, CAS 1211481-11-6, CAS 1211481-14-9, CAS 1211481-13-8, CAS 2429897-27-6, CAS 2738960-82-0, CAS 2429897-26-5, CAS 2576721-65-6 CAS 2290579-28-9 und CAS 2429897-25-4 vom Schutz ausgenommen sind.

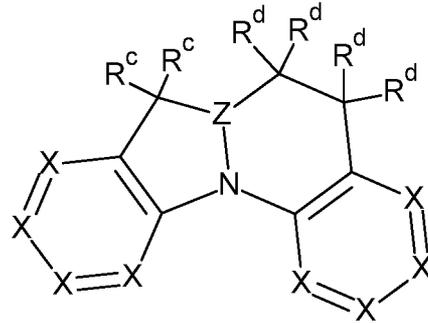
35

2. Verbindung nach Anspruch 1, umfassend mindestens eine Struktur der Formeln (I-1) bis (I-6),

5



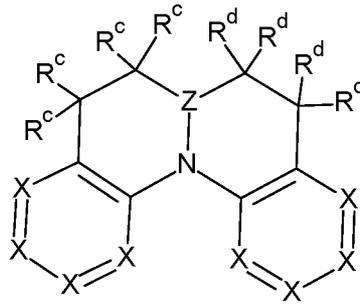
Formel (I-1)



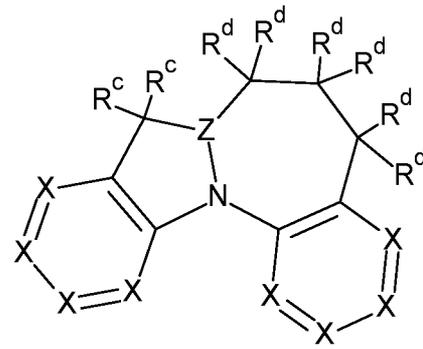
Formel (I-2)

10

15



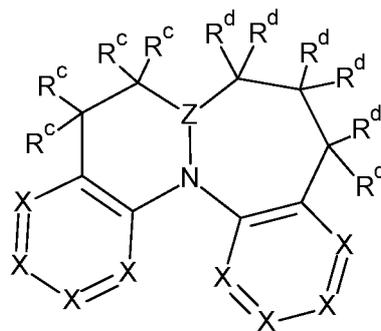
Formel (I-3)



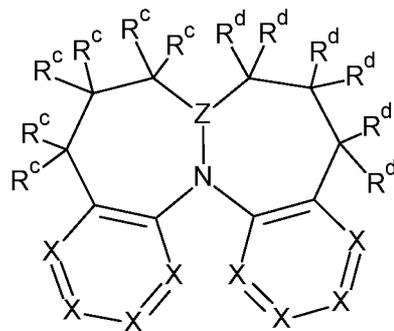
Formel (I-4)

20

25



Formel (I-5)



Formel (I-6)

30

wobei die Symbole X, Z, R<sup>c</sup> und R<sup>d</sup> die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

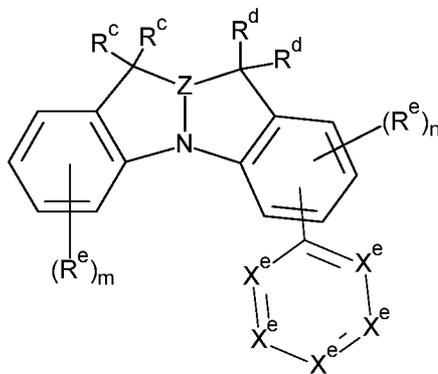
35

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest Ar beziehungsweise R ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen darstellt, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>e</sup> substituiert sein kann..

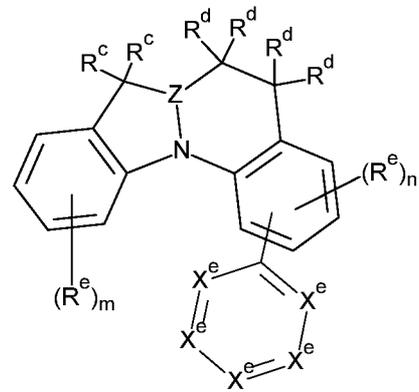
5

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, umfassend mindestens eine Struktur der Formeln (II-1) bis (II-26),

10



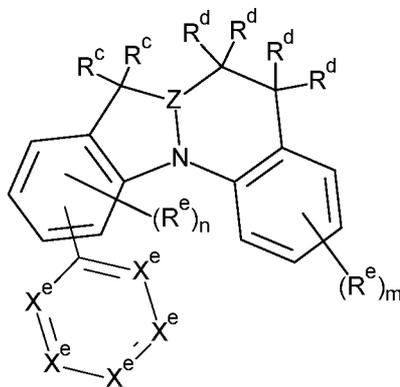
Formel (II-1)



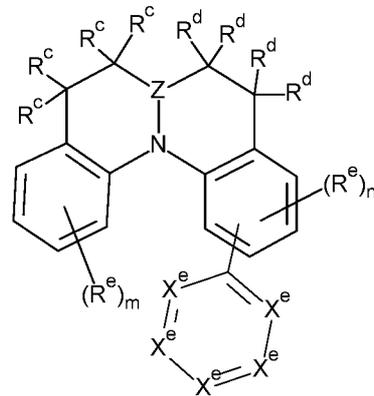
Formel (II-2)

15

20



Formel (II-3)

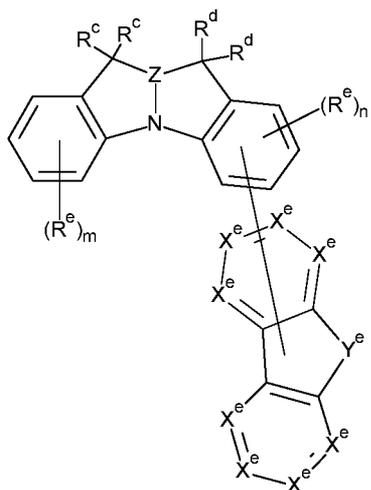


Formel (II-4)

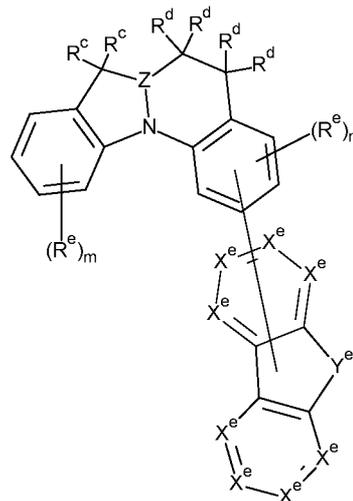
25

30

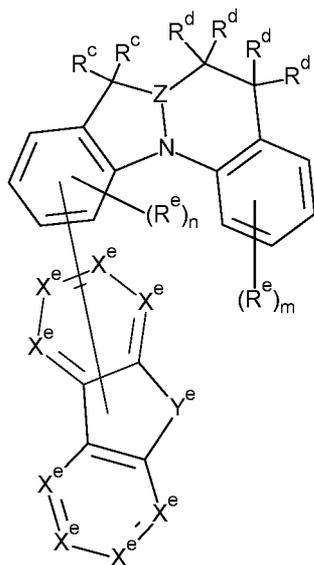
35



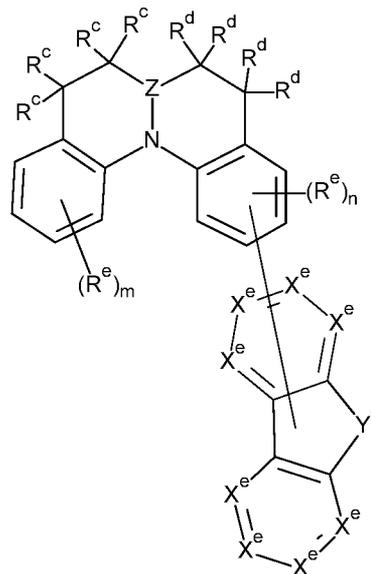
Formel (II-5)



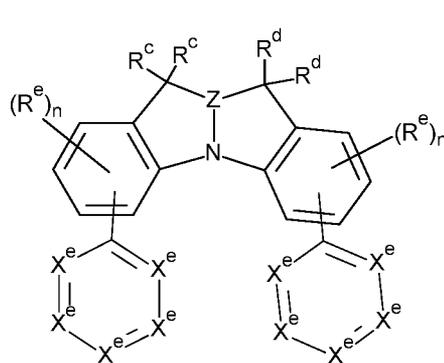
Formel (II-6)



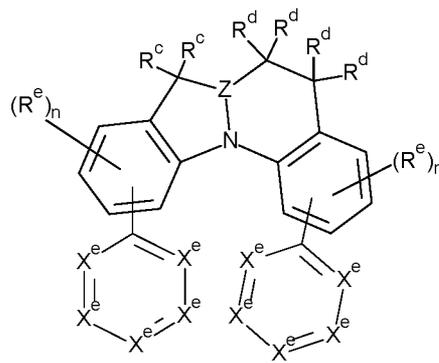
Formel (II-7)



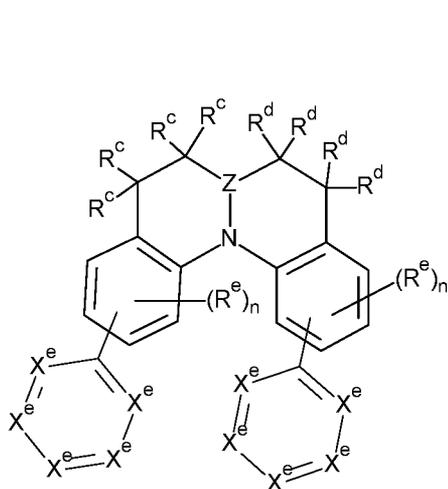
Formel (II-8)



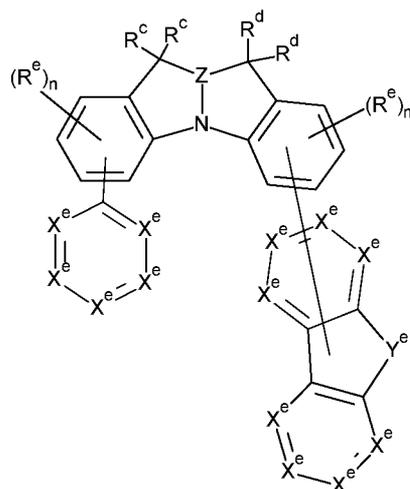
Formel (II-9)



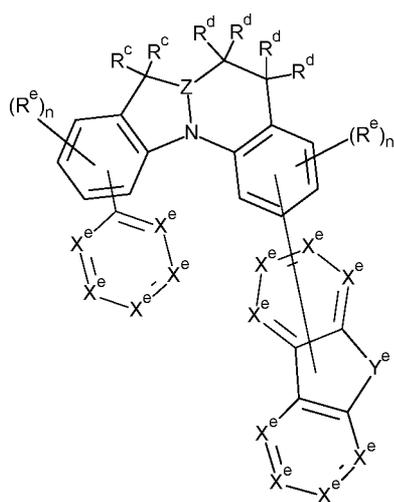
Formel (II-10)



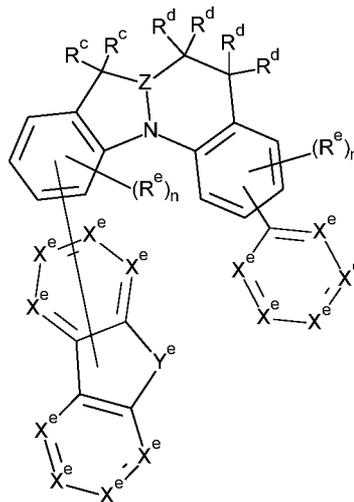
Formel (II-11)



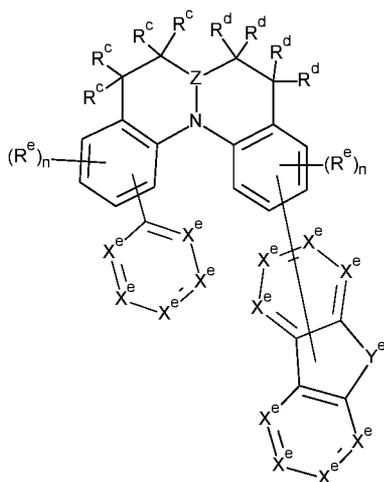
Formel (II-12)



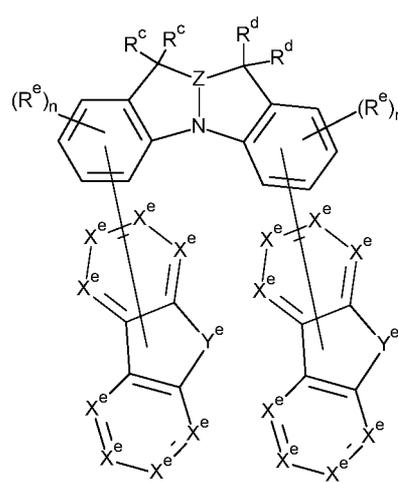
Formel (II-13)



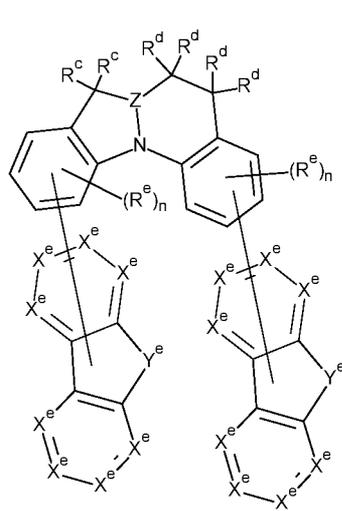
Formel (II-14)



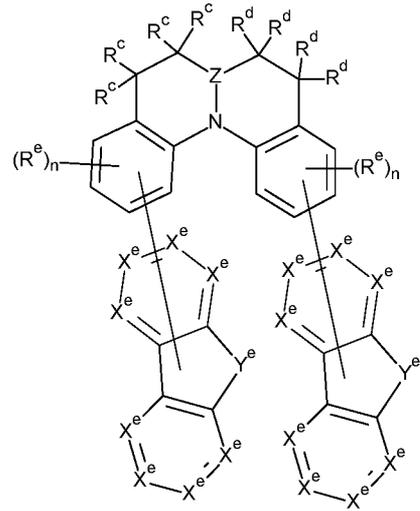
Formel (II-15)



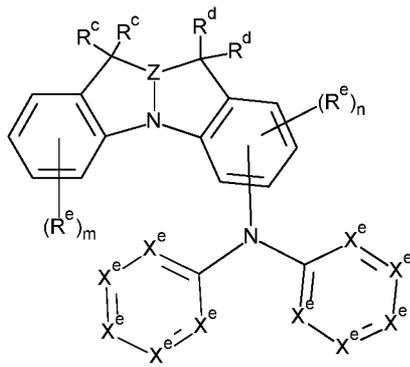
Formel (II-16)



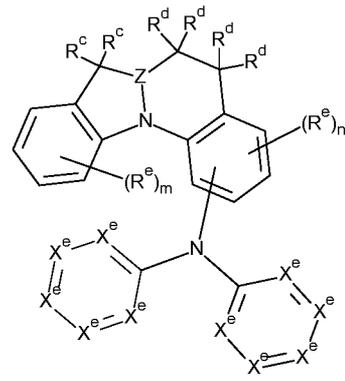
Formel (II-17)



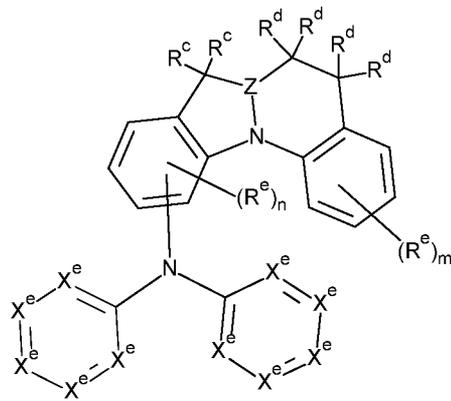
Formel (II-18)



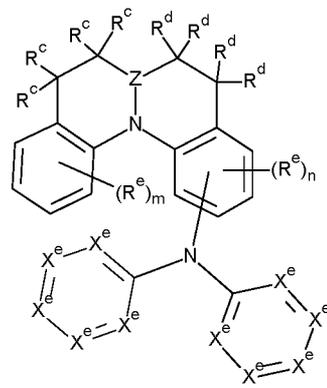
Formel (II-19)



Formel (II-20)



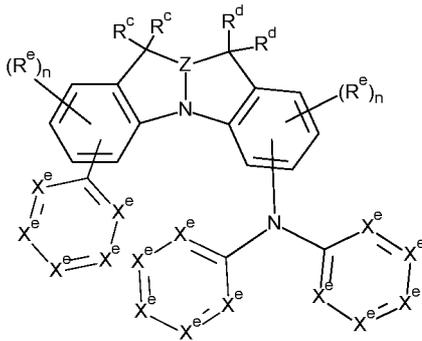
Formel (II-21)



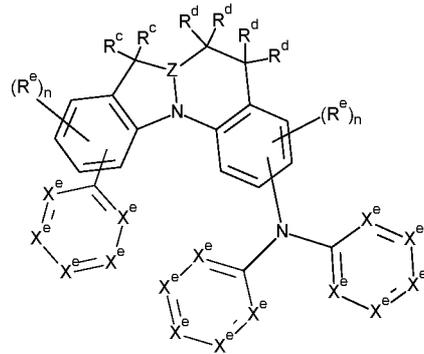
Formel (II-22)

- 169 -

5

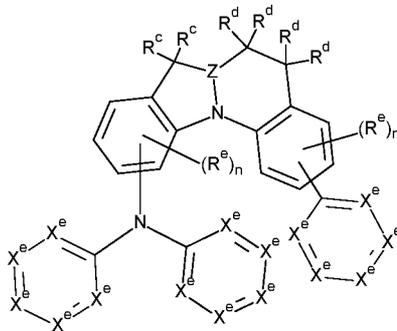


Formel (II-23)

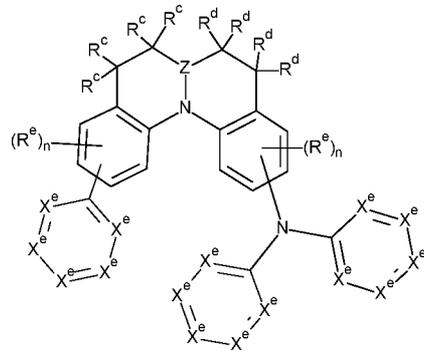


Formel (II-24)

10



Formel (II-25)



Formel (II-26)

20

wobei die Symbole Z,  $R^c$  und  $R^d$  die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

25

$Y^e$  steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für  $C(R^e)_2$ ,  $Si(R^e)_2$ ,  $Ge(R^e)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^e$ ,  $C=C(R^e)_2$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $S=O$ ,  $SO_2$ ,  $N(R^e)$ ,  $P(R^e)$  oder  $P(=O)R^e$ , wobei  $R^e$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung aufweist, oder für den Fall, dass eine Gruppe an die Struktur bindet, für N-,  $C(R^e)$ -,  $Si(R^e)$ - oder  $Ge(R^e)$ -;

30

$X^e$  steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für N,  $CR^e$  oder C, für den Fall, dass eine Gruppe an die Struktur bindet, mit der Maßgabe, dass nicht mehr als drei der Gruppen  $X^e$  in einem Cyclus für N stehen, wobei  $R^e$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung aufweist;

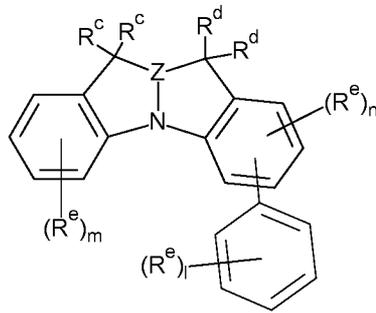
35

n ist 0, 1, 2 oder 3;

m ist 0, 1, 2, 3 oder 4.

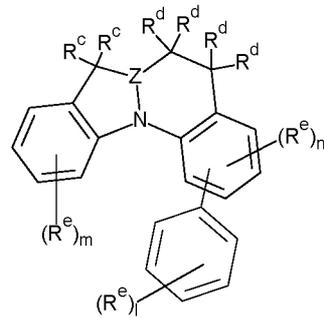
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, umfassend mindestens eine Struktur der Formeln (III-1) bis (III-34),

5



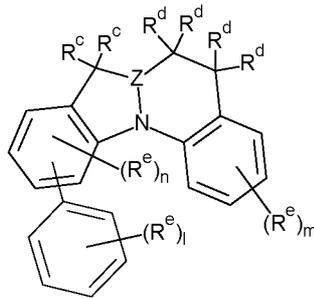
Formel (III-1)

10



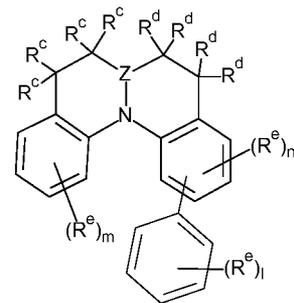
Formel (III-2)

15



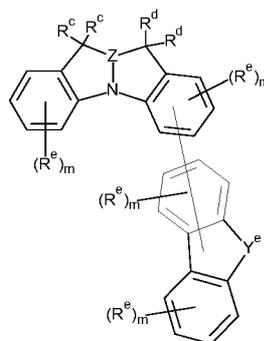
Formel (III-3)

20



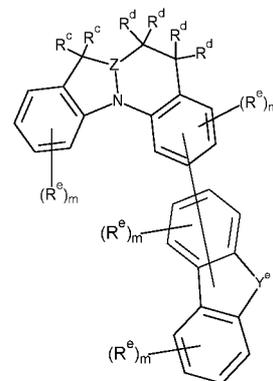
Formel (III-4)

25



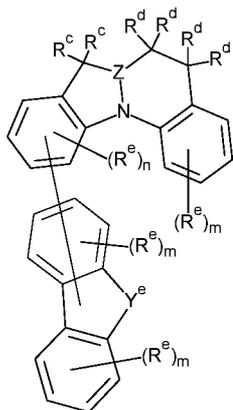
Formel (III-5)

30

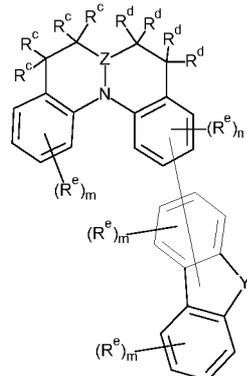


Formel (III-6)

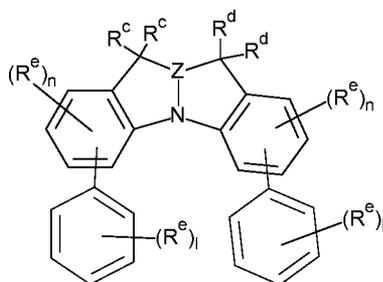
35



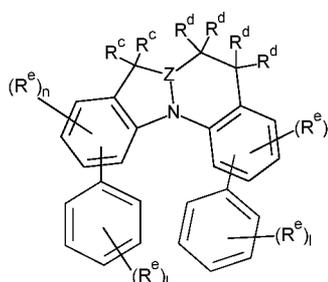
Formel (III-7)



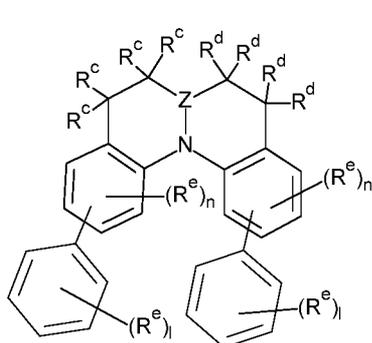
Formel (III-8)



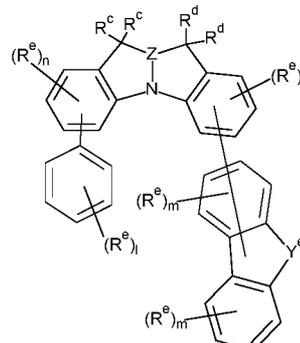
Formel (III-9)



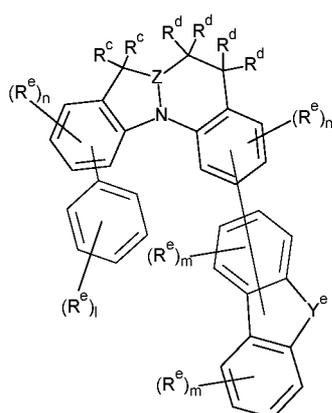
Formel (III-10)



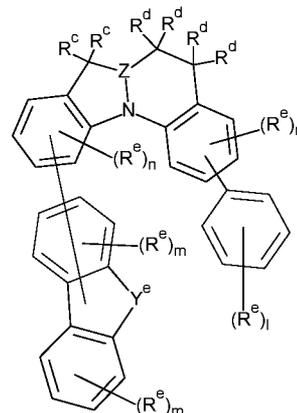
Formel (III-11)



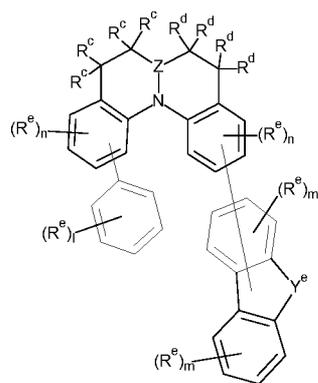
Formel (III-12)



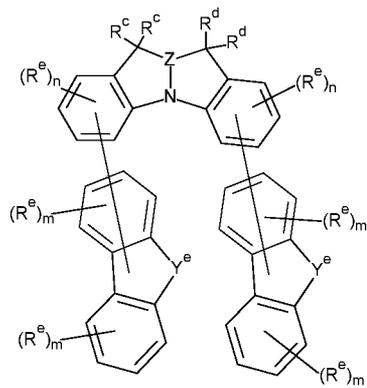
Formel (III-13)



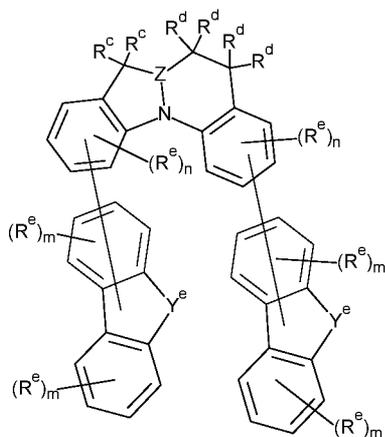
Formel (III-14)



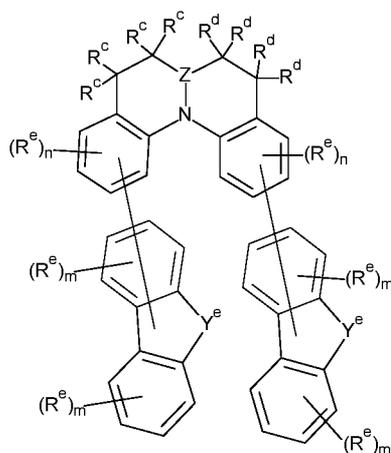
Formel (III-15)



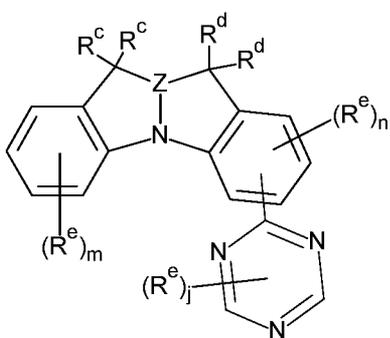
Formel (III-16)



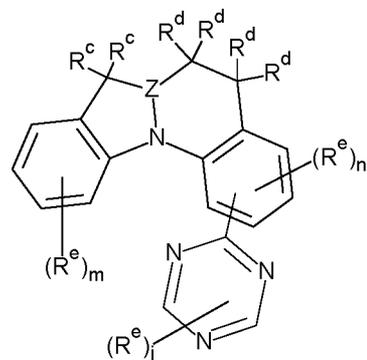
Formel (III-17)



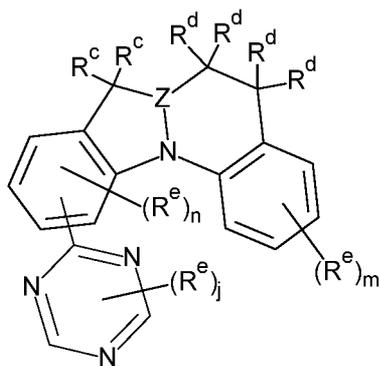
Formel (III-18)



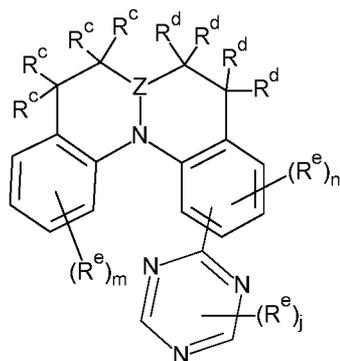
Formel (III-19)



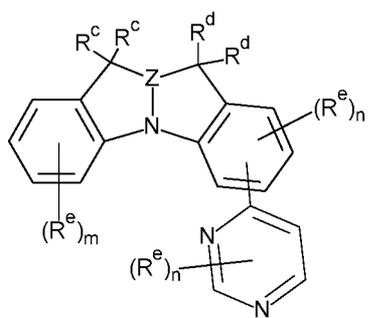
Formel (III-20)



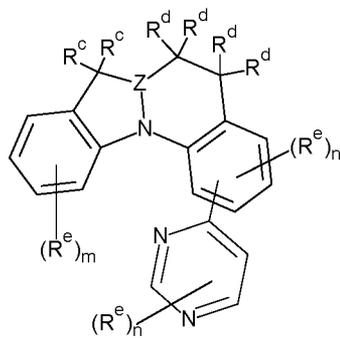
Formel (III-21)



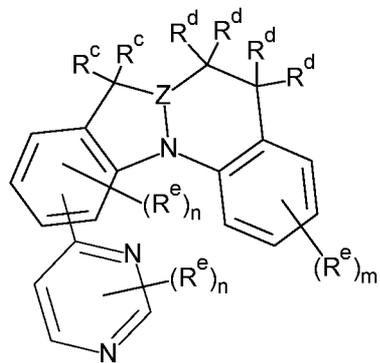
Formel (III-22)



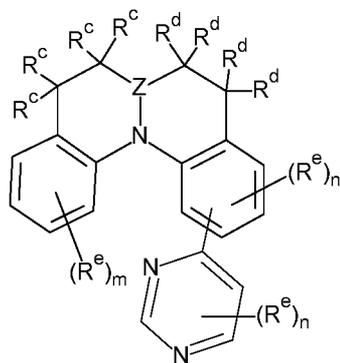
Formel (III-23)



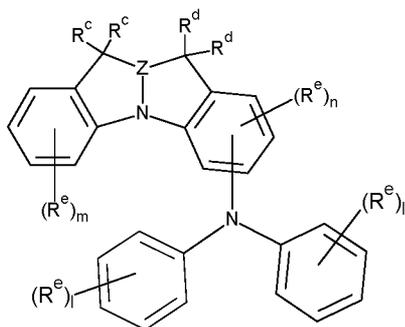
Formel (III-24)



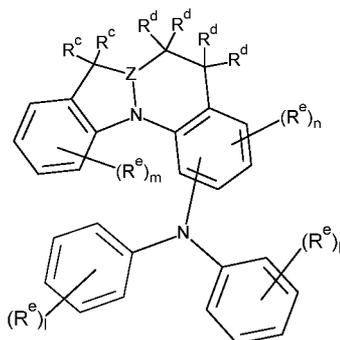
Formel (III-25)



Formel (III-26)

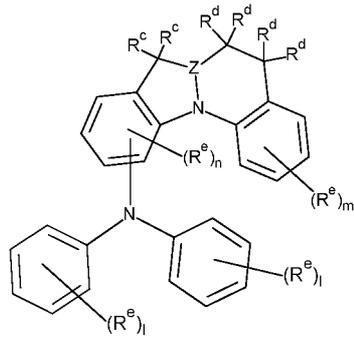


Formel (III-27)

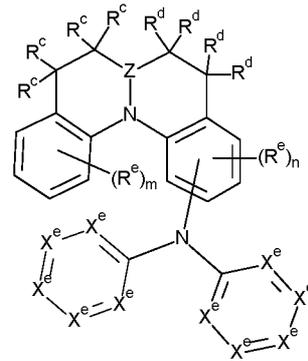


Formel (III-28)

5

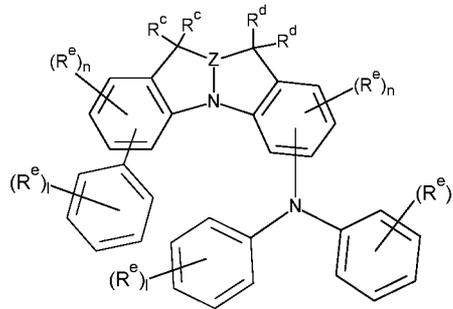


Formel (III-29)

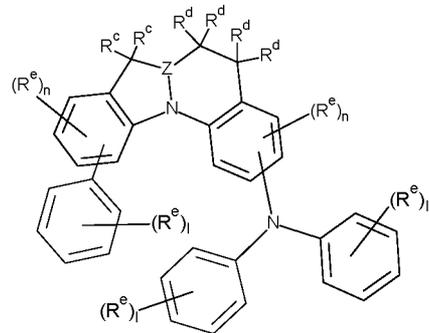


Formel (III-30)

10



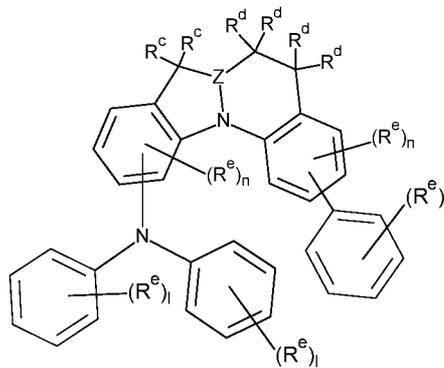
Formel (III-31)



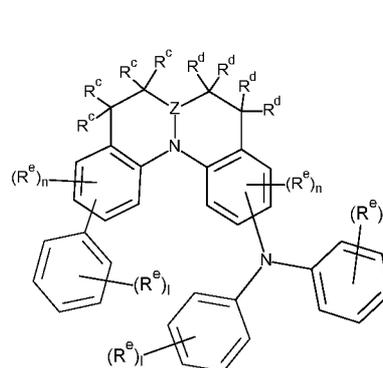
Formel (III-32)

15

20



Formel (III-33)



Formel (III-34)

25

30

wobei die Symbole Z, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> und R<sup>e</sup> die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

35

Y<sup>e</sup> steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>e</sup>, C=C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>e</sup>), P(R<sup>e</sup>) oder P(=O)R<sup>e</sup>, wobei R<sup>e</sup> die in Anspruch 1 genannte

Bedeutung aufweist, oder für den Fall, dass eine Gruppe an die Struktur bindet, für N-, C(R<sup>e</sup>)-, Si(R<sup>e</sup>)- oder Ge(R<sup>e</sup>)-;

j ist 0, 1 oder 2;

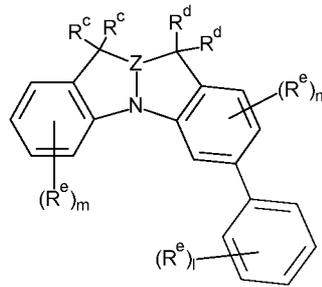
5 n ist 0, 1, 2 oder 3;

m ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

10 l ist 0, 1, 2, 3, 4 oder 5.

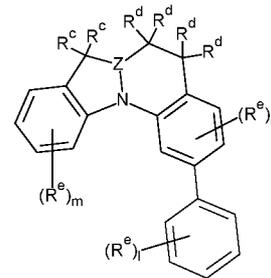
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, umfassend mindestens eine Struktur der Formeln (IV-1) bis (IV-48),

15



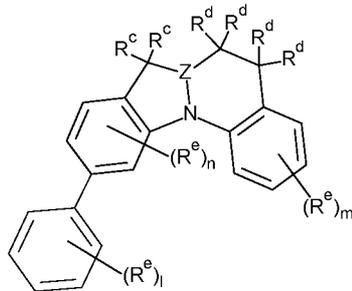
Formel (IV-1)

20

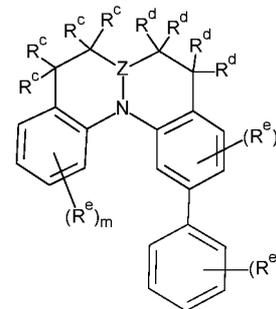


Formel (IV-2)

25

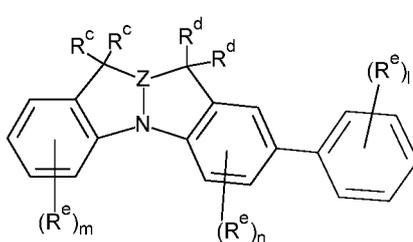


Formel (IV-3)



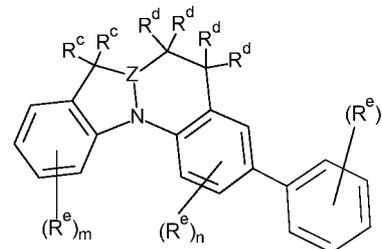
Formel (IV-4)

30

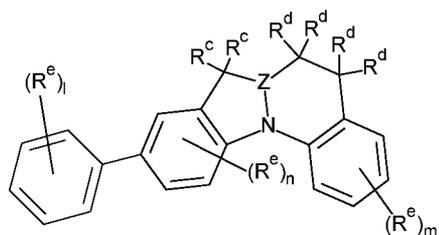


Formel (IV-3)

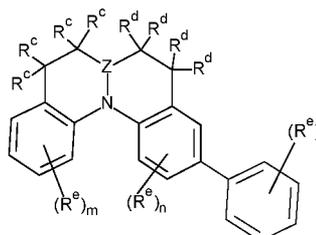
35



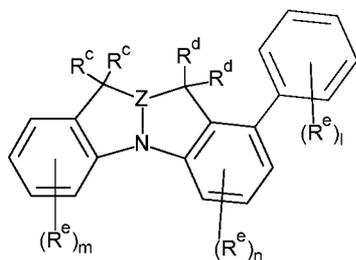
Formel (IV-4)



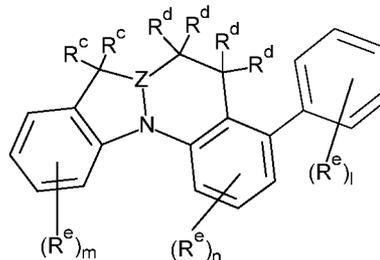
Formel (IV-7)



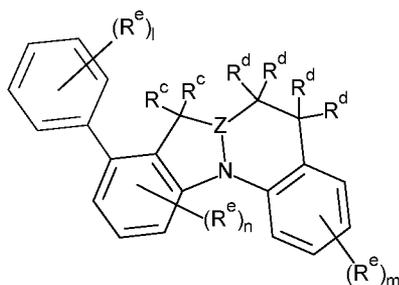
Formel (IV-8)



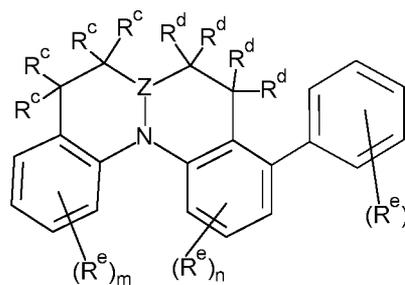
Formel (IV-9)



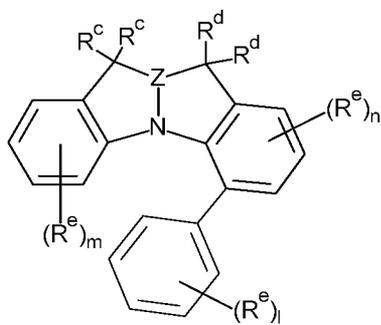
Formel (IV-10)



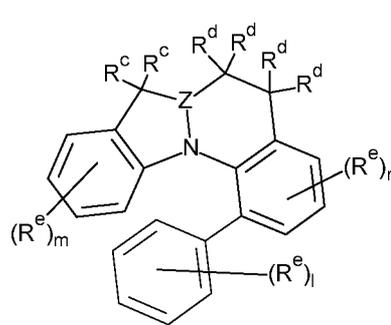
Formel (IV-11)



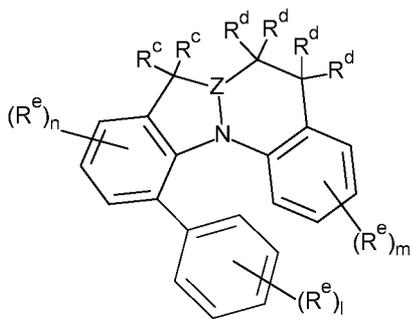
Formel (IV-12)



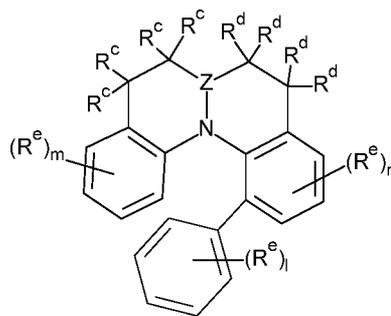
Formel (IV-13)



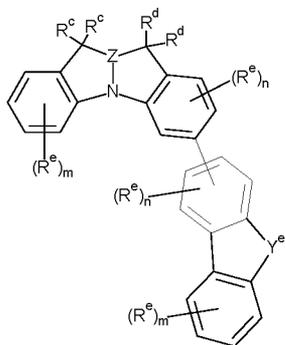
Formel (IV-14)



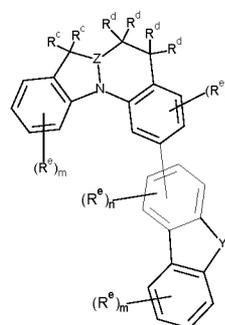
Formel (IV-15)



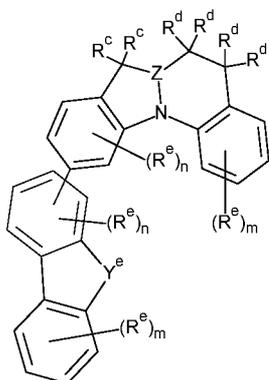
Formel (IV-16)



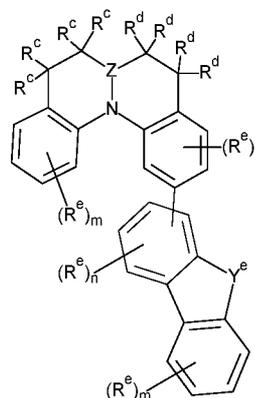
Formel (IV-17)



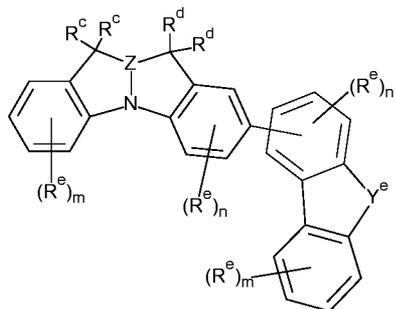
Formel (IV-18)



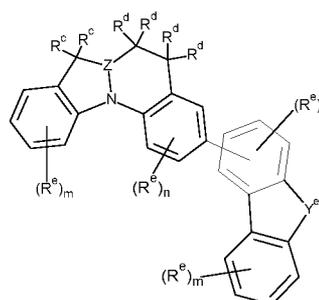
Formel (IV-19)



Formel (IV-20)

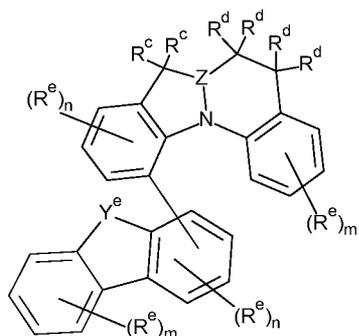


Formel (IV-21)

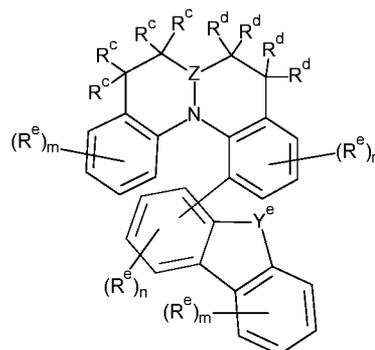


Formel (IV-22)

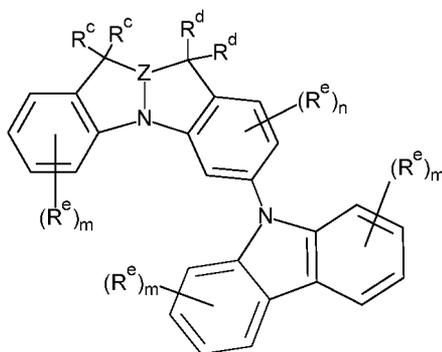




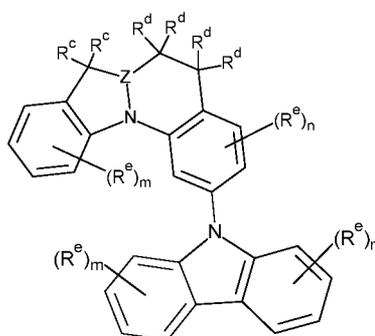
Formel (IV-31)



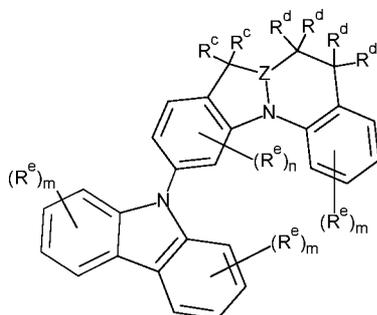
Formel (IV-32)



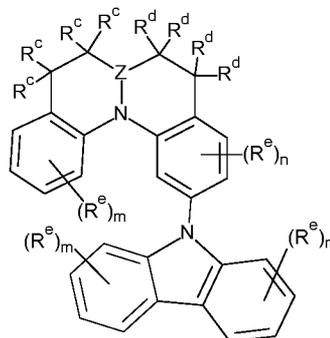
Formel (IV-33)



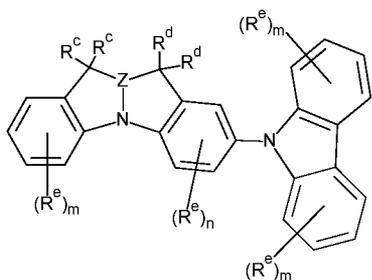
Formel (IV-34)



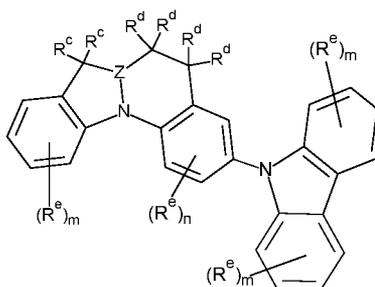
Formel (IV-35)



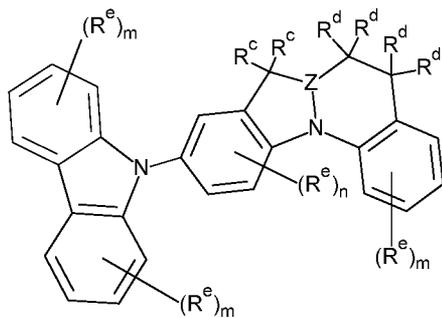
Formel (IV-36)



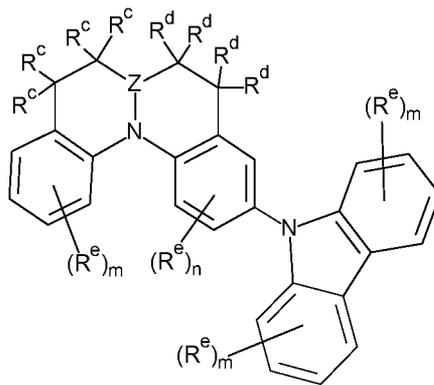
Formel (IV-37)



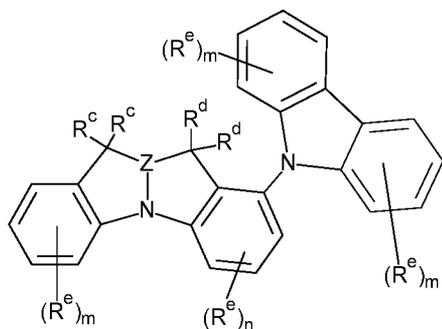
Formel (IV-38)



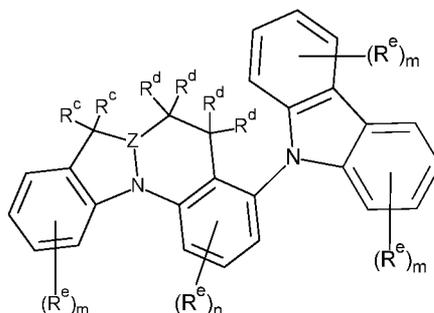
Formel (IV-39)



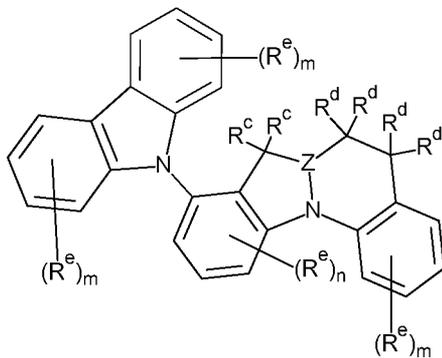
Formel (IV-40)



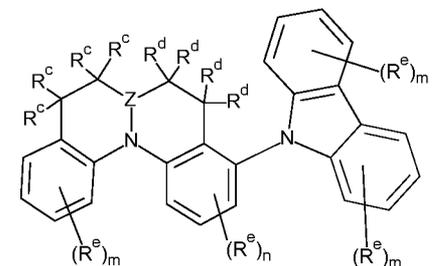
Formel (IV-41)



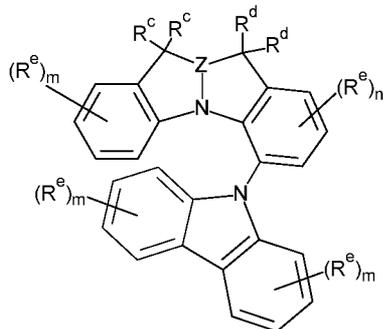
Formel (IV-42)



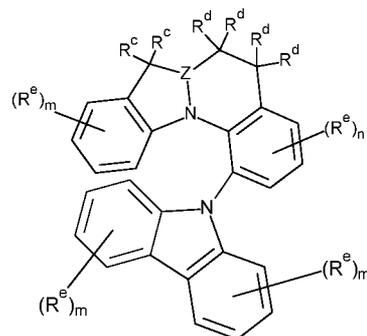
Formel (IV-43)



Formel (IV-44)

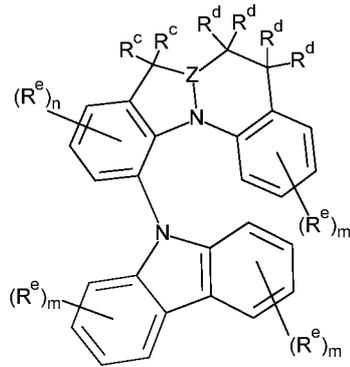


Formel (IV-45)

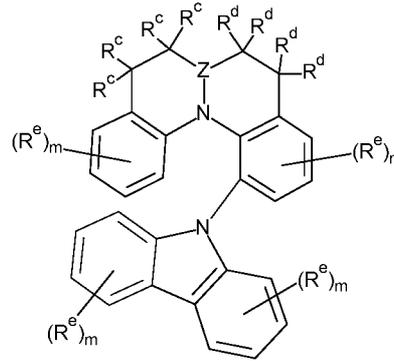


Formel (IV-46)

5



Formel (IV-47)



Formel (IV-48)

10

wobei die Symbole Z, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> und R<sup>e</sup> die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

15

Y<sup>e</sup> steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>e</sup>, C=C(R<sup>e</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>e</sup>), P(R<sup>e</sup>) oder P(=O)R<sup>e</sup>;

n ist 0, 1, 2 oder 3;

20

m ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

l ist 0, 1, 2, 3, 4 oder 5.

25

7. Verbindung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> für H oder D stehen.

30

8. Verbindung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die an ein C-Atom gebundenen Gruppen R<sup>c</sup> oder die an ein C-Atom gebundenen Gruppen R<sup>d</sup> ausgewählt sind aus geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können, vorzugsweise deuteriert sein können, dabei können zwei oder mehrere Substituenten R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> miteinander ein Ringsystem bilden.

35

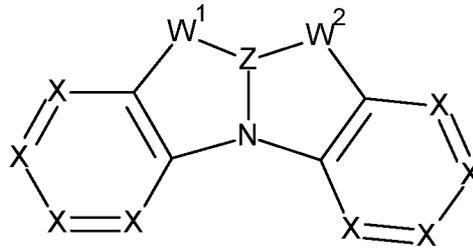
- 182 -

- 5
9. Verbindung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Z für C(R<sup>a</sup>) steht und die Gruppe R<sup>a</sup> gewählt ist aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 15 C-Atomen, wobei die Alkylgruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen steht, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann.
- 10
10. Verbindung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Z für Si(R<sup>b</sup>) oder Ge(R<sup>b</sup>) steht und die Gruppe R<sup>b</sup> gewählt ist aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 15 C-Atomen, wobei die Alkylgruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen steht, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann.
- 15
- 20
11. Verbindung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung kein Bor-Atom umfasst.
- 25
12. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei statt eines Wasserstoffatoms oder eines Substituenten eine oder mehrere Bindungen der Verbindungen zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind.
- 30
13. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 oder ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 12 und mindestens eine weitere Verbindung, wobei die weitere Verbindung ausgewählt ist aus einem oder mehreren Lösemitteln.
- 35

- 183 -

14. Zusammensetzung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach Formel (I)

5



10

Formel (I)

15

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, wobei die Struktur der Formel (I) keinen Sechsring umfasst, in welchem sich ein Bor-Atom in para-Stellung zu einem Stickstoffatom angeordnet ist, und mindestens eine weitere Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus fluoreszierenden Emittlern, phosphoreszierenden Emittlern, Emittlern, die TADF zeigen, Hostmaterialien, Elektronentransportmaterialien, Elektroneninjektionsmaterialien, Lochleiternmaterialien, Lochinjektionsmaterialien, Elektronenblockiermaterialien und Lochblockiermaterialien.

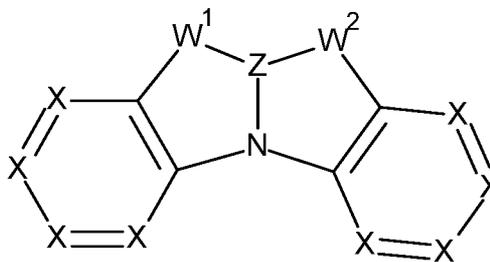
20

25

15. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Grundgerüst mit einer Aminogruppe synthetisiert wird und mindestens ein aromatischer oder heteroaromatischer Rest eingeführt wird.

30

16. Verwendung einer Verbindung nach Formel (I)



35

Formel (I)

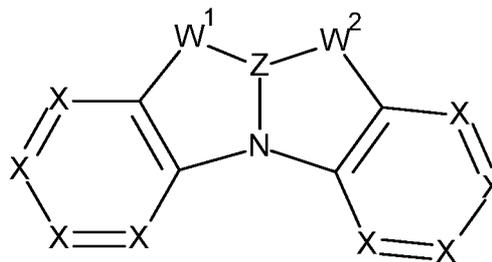
- 184 -

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, wobei die Struktur der Formel (I) keinen Sechsring umfasst, in welchem ein Bor-Atom in para-Stellung zu einem Stickstoffatom angeordnet ist, in einer elektronischen Vor-

5

17. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach Formel (I)

10



15

Formel (I)

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, wobei die Struktur der Formel (I) keinen Sechsring umfasst, in welchem ein Bor-Atom in para-Stellung zu einem Stickstoffatom angeordnet ist.

20

18. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 17, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach Formel (I) als Hostmaterial, Lochleiternmaterial, Lochinjektionsmaterial, Elektronenblockiermaterial eingesetzt wird.

25

30

35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/054151

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C07D 471/04(2006.01)i; C07D 487/04(2006.01)i; C07F 7/08(2006.01)i; C07F 7/30(2006.01)i; H10K 50/00(2023.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D; C07F; H01K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WANG ET AL. "Unsymmetric N-heterocyclic carbene ligand enabled nickel-catalysed arylation of bulky primary and secondary amines" CHEM. SCI., United Kingdom, Vol. 14, No. 16, 28 March 2023 (2023-03-28), pages 4390-4396 DOI: 10.1039/D3SC00492A ISSN: 2041-6520, XP093150566 page 4392, table 2: compound 3c.	1, 2, 7, 11, 13, 15
X	HUANG ET AL. "Intermolecular Dehydrative [4 + 2] Aza-Annulation of N -Arylamides with Alkenes: A Direct and Divergent Entrance to Aza-Heterocycles" ORG. LETT., US, Vol. 21, No. 6, 26 February 2019 (2019-02-26), pages 1681-1685 DOI: 10.1021/acs.orglett.9b00233 ISSN: 1523-7060, XP093150655 page 1684, scheme 6: compound 7a.	1, 2, 9, 11, 13
X	Li et al. "Chiral phosphoric acid-catalyzed direct asymmetric mannich reaction of cyclic: C - acylimines with simple ketones" 24 July 2018 (2018-07-24), abstract No. Database accession no. 33251554, 33251557, Retrieved from: Reaxys [online] Elsevier Life Sciences IP Limited XP093150666 abstract	1, 2, 7, 11, 13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>18 April 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>25 April 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands (Kingdom of the)</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Weisbrod, Thomas</b> Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& Li et al. "Electronic Supplementary Information (ESI) for: Chiral Phosphoric Acid-Catalyzed Direct Asymmetric Mannich Reaction of Cyclic C-Acylimines with Simple Ketones: Facile Access to C2-Quaternary Indolin-3-ones" <i>Chem. Commun.</i> 2018,54, 9151-9154, 24 July 2018 (2018-07-24), pages 1-92, Retrieved from the Internet: <a href="https://www.rsc.org/suppdata/c8/cc/c8cc05125a/c8cc05125a1.pdf">https://www.rsc.org/suppdata/c8/cc/c8cc05125a/c8cc05125a1.pdf</a> [retrieved on 2024-04-11] XP093150661 page 24, second paragraph, compound 10, "minor" and "major" enantiomers	
X	SCHULTZ ET AL. "Supporting Information for: Synthesis of Polycyclic Nitrogen Heterocycles via Alkene Aminopalladation/Carbopalladation Cascade Reactions" <i>ORG. LETT.</i> 2010, 12, 1028-2031, US, Vol. 12, No. 5, 08 February 2010 (2010-02-08), pages S1-S25 DOI: 10.1021/ol100033s ISSN: 1523-7060, XP093150716 pages S19-S23: compounds 31a-31c, 34a-34c.	1, 2, 9, 11, 13, 15
X	BUNESCU ET AL. "Three-Component Povarov Reaction-Heteroannulation with Arynes: Synthesis of 5,6-Dihydroindolo[1,2-a]quinolines" <i>ORG. LETT.</i> , Vol. 16, No. 6, 21 March 2014 (2014-03-21), pages 1756-1759 DOI: 10.1021/ol500447r ISSN: 1523-7060, XP055141532 page 1757, scheme 3: compound 11a.	1, 2, 9, 11, 13, 15
A	SHERMAN, CHEMLER. "Copper(II)-Catalyzed Aminooxygenation and Carboamination of N-Aryl-2-allylanilines" <i>ADV. SYNTH. CATAL.</i> , Vol. 351, No. 3, 02 February 2009 (2009-02-02), pages 467-471 DOI: 10.1002/ADSC.200800705 ISSN: 1615-4150, XP072352369 page 468, table 1: compounds 4a-4h.	1-18
X	EP 4123735 A1 (SFC CO LTD [KR]) 25 January 2023 (2023-01-25) cited in the application abstract; claim 1, page 66: formula D; claim 6, page 86: compounds 16-18.	1-18
X	WO 2012139692 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; MUJICA-FERNAUD TERESA [DE] ET AL.) 18 October 2012 (2012-10-18) page 3, lines 5-32; page 48, line 7 to page 49, line 3; claims 1, 8, 12; pages 71, 73, 74: examples 1-4.	1-18

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/EP2024/054151</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	4123735	A1	25 January 2023	CN	115428179	A	02 December 2022
				EP	4123735	A1	25 January 2023
				JP	2023520184	A	16 May 2023
				KR	20210117219	A	28 September 2021
				US	2023140927	A1	11 May 2023
				WO	2021187924	A1	23 September 2021
<hr/>							
WO	2012139692	A1	18 October 2012	CN	103476774	A	25 December 2013
				EP	2697225	A1	19 February 2014
				JP	6271417	B2	31 January 2018
				JP	2014516471	A	10 July 2014
				JP	2018056569	A	05 April 2018
				KR	20140025456	A	04 March 2014
				US	2014027755	A1	30 January 2014
				WO	2012139692	A1	18 October 2012
<hr/>							

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2024/054151

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07D471/04 C07D487/04 C07F7/08 C07F7/30 H10K50/00  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07D C07F H01K

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	<p><b>WANG ET AL.: "Unsymmetric N-heterocyclic carbene ligand enabled nickel-catalysed arylation of bulky primary and secondary amines",</b>  <b>CHEM. SCI.,</b>  <b>Bd. 14, Nr. 16, 28. März 2023 (2023-03-28)</b>  <b>, Seiten 4390-4396, XP093150566,</b>  <b>United Kingdom</b>  <b>ISSN: 2041-6520, DOI: 10.1039/D3SC00492A</b>  <b>Seite 4392, Tabelle 2: Verbindung 3c.</b></p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	<p>1, 2, 7, 11, 13, 15</p>



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. April 2024

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/04/2024

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Weisbrod, Thomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>HUANG ET AL.: "Intermolecular Dehydrative [4 + 2] Aza-Annulation of N -Arylamides with Alkenes: A Direct and Divergent Entrance to Aza-Heterocycles",            ORG. LETT.,            Bd. 21, Nr. 6,            26. Februar 2019 (2019-02-26), Seiten 1681-1685, XP093150655,            US            ISSN: 1523-7060, DOI:            10.1021/acs.orglett.9b00233            Seite 1684, Schema 6: Verbindung 7a.</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1, 2, 9, 11, 13
X	<p>DATABASE Reaxys [Online]            Elsevier Life Sciences IP Limited;            24. Juli 2018 (2018-07-24),            Li et al.: "Chiral phosphoric acid-catalyzed direct asymmetric mannich reaction of cyclic: C -acylimines with simple ketones",            XP093150666,            Database accession no. 33251554, 33251557            Zusammenfassung            -&amp; Li et al.: "Electronic Supplementary Information (ESI) for: Chiral Phosphoric Acid-Catalyzed Direct Asymmetric Mannich Reaction of Cyclic C-Acylimines with Simple Ketones: Facile Access to C2-Quaternary Indolin-3-ones",            Chem. Commun. 2018, 54, 9151-9154,            24. Juli 2018 (2018-07-24), Seiten 1-92,            XP093150661,            Gefunden im Internet:            URL: <a href="https://www.rsc.org/suppdata/c8/cc/c8c05125a/c8cc05125a1.pdf">https://www.rsc.org/suppdata/c8/cc/c8c05125a/c8cc05125a1.pdf</a>            [gefunden am 2024-04-11]            Seite 24, zweiter Absatz, Verbindung 10,            "minor" und "major" Enantiomere.</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1, 2, 7, 11, 13
X	<p>SCHULTZ ET AL.: "Supporting Information for: Synthesis of Polycyclic Nitrogen Heterocycles via Alkene Aminopalladation/Carbopalladation Cascade Reactions",            ORG. LETT. 2010, 12, 1028-2031,            Bd. 12, Nr. 5,            8. Februar 2010 (2010-02-08), Seiten S1-S25, XP093150716,            US            ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/o1100033s            Seiten S19-S23: Verbindungen 31a-31c, 34a-34c.</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1, 2, 9, 11, 13, 15

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>BUNESCU ET AL.: "Three-Component Povarov Reaction-Heteroannulation with Arynes: Synthesis of 5,6-Dihydroindolo[1,2-a]quinolines",            ORG. LETT.,            Bd. 16, Nr. 6, 21. März 2014 (2014-03-21),            Seiten 1756-1759, XP055141532,            ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/o1500447r            Seite 1757, Schema 3: Verbindung 11a.</p> <p>-----</p>	1, 2, 9, 11, 13, 15
A	<p>SHERMAN, CHEMLER: "Copper(II)-Catalyzed Aminooxygenation and Carboamination of N-Aryl-2-allylanilines",            ADV. SYNTH. CATAL.,            Bd. 351, Nr. 3,            2. Februar 2009 (2009-02-02), Seiten            467-471, XP072352369,            ISSN: 1615-4150, DOI:            10.1002/ADSC.200800705            Seite 468, Tabelle 1: Verbindungen 4a-4h.</p> <p>-----</p>	1-18
X	<p>EP 4 123 735 A1 (SFC CO LTD [KR])            25. Januar 2023 (2023-01-25)            in der Anmeldung erwähnt            Zusammenfassung; Anspruch 1, Seite 66:            Formel D; Anspruch 6, Seite 86:            Verbindungen 16-18.</p> <p>-----</p>	1-18
X	<p>WO 2012/139692 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE];            MUJICA-FERNAUD TERESA [DE] ET AL.)            18. Oktober 2012 (2012-10-18)            Seite 3, Zeilen 5-32; Seite 48, Zeile 7            bis Seite 49, Zeile 3; Ansprüche 1, 8, 12;            Seitern 71, 73, 74: Beispiele 1-4.</p> <p>-----</p>	1-18

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2024/054151**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
<b>EP 4123735</b>	<b>A1</b>	<b>25-01-2023</b>	<b>CN 115428179 A</b>	<b>02-12-2022</b>
			<b>EP 4123735 A1</b>	<b>25-01-2023</b>
			<b>JP 2023520184 A</b>	<b>16-05-2023</b>
			<b>KR 20210117219 A</b>	<b>28-09-2021</b>
			<b>US 2023140927 A1</b>	<b>11-05-2023</b>
			<b>WO 2021187924 A1</b>	<b>23-09-2021</b>
-----				
<b>WO 2012139692</b>	<b>A1</b>	<b>18-10-2012</b>	<b>CN 103476774 A</b>	<b>25-12-2013</b>
			<b>EP 2697225 A1</b>	<b>19-02-2014</b>
			<b>JP 6271417 B2</b>	<b>31-01-2018</b>
			<b>JP 2014516471 A</b>	<b>10-07-2014</b>
			<b>JP 2018056569 A</b>	<b>05-04-2018</b>
			<b>KR 20140025456 A</b>	<b>04-03-2014</b>
			<b>US 2014027755 A1</b>	<b>30-01-2014</b>
			<b>WO 2012139692 A1</b>	<b>18-10-2012</b>
-----				