

(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. November 2015 (12.11.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/169412 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 407/14 (2006.01) C07D 403/14 (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/000705

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. April 2015 (01.04.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14001573.6 5. Mai 2014 (05.05.2014) EP

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

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

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2015/169412 A1

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to carbazole, dibenzofurane, dibenzothiophene and fluorene derivatives which are substituted with electron-deficient heteroaryl groups, in particular for use as triplet matrix materials in organic light emitting devices. The invention further relates to a method for producing the compounds according to the invention, and to electronic devices comprising the same.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt Carbazol-, Dibenzofuran-, Dibenzothiophen- und Fluorenderivate, welche mit elektronenarmen Heteroarylgruppen substituiert sind, insbesondere zur Verwendung als Triplettmatrixmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen, enthaltend diese.

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung beschreibt Carbazol-, Dibenzofuran-, Dibenzothiophen- und Fluorenderivate, welche mit elektronenarmen Heteroaromaten substituiert sind, insbesondere zur Verwendung als Triplettmatrixmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen.

5

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

10

15

20

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

25

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

30

35

-2-

als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Aus der WO 2011/057706 sind Carbazolderivate bekannt, welche mit zwei Triphenyltriazingruppen substituiert sind. Hier sind noch weitere Verbesserungen, insbesondere in Bezug auf das Triplettniveau sowie auf die Sublimationsstabilität wünschenswert. Aus der WO 2011/046182 sind

5 Carbazol-Arylen-Triazin-Derivate bekannt, welche am Triazin mit einer Fluorenylgruppe substituiert sind. Das charakterisierende Merkmal dieser Verbindungen ist die Anwesenheit der Fluorenylgruppe. Verbindungen, die keine Fluorenylgruppe als Substituent aufweisen, sind nicht offenbart. Aus der WO 2013/077352 sind Triazinderivate bekannt, worin die Triazin-

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

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

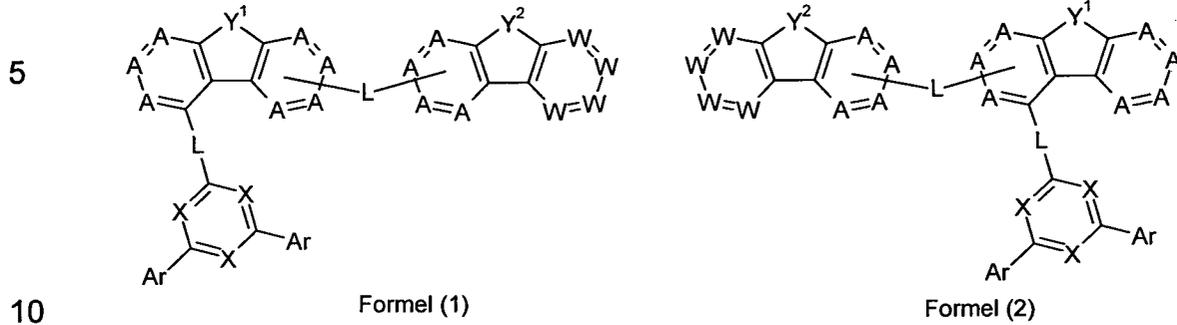
20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer phosphoreszierenden oder fluoreszierenden OLED eignen, insbesondere als Matrixmaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzustellen, welche sich für rot, gelb und grün phosphoreszierende

25 OLEDs und gegebenenfalls auch für blau phosphoreszierende OLEDs eignen und 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 Elektrolumineszenzvorrichtung.

30 Es wurde überraschend gefunden, dass Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Verbindungen gemäß der folgenden Formel (1) oder Formel (2) enthalten, Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen, insbesondere beim Einsatz als Matrixmaterial für phosphoreszierende

35 Dotanden.

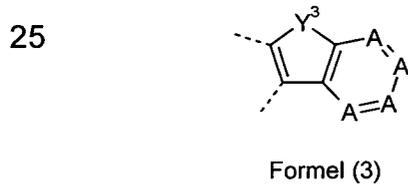
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1) oder (2),



wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

15 A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, wobei maximal zwei Gruppen A pro Cyclus, bevorzugt maximal eine Gruppe A pro Cyclus, für N stehen und wobei A für C steht, wenn an diese Position eine Gruppe L gebunden ist;

20 W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, wobei maximal zwei Gruppen W für N stehen, oder zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (3), wobei die Verbindung der Formel (1) bzw. Formel (2) maximal eine Gruppe der Formel (3) aufweist,



30 wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe andeuten und A die oben genannten Bedeutungen aufweist; mit der Maßgabe, dass die Verbindung der Formel (2) keine Gruppe der Formel (3) aufweist, wenn Y¹ für C(R)₂ steht;

35

-4-

- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N mit der Maßgabe, dass mindestens eine Gruppe X für N steht;
- Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- Y¹, Y², Y³ sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, NR, S oder C(R)₂, wobei der Rest R, der an N gebunden ist, ungleich H ist;
- L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar¹)₂, N(R¹)₂, C(=O)Ar¹, C(=O)R¹, P(=O)(Ar¹)₂, P(Ar¹)₂, B(Ar¹)₂, Si(Ar¹)₃, Si(R¹)₃, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, Si(R¹)₂, C=O, C=S, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R, die an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte

Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

5 Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar^1 ,
10 welche an dasselbe N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^1)$, $C(R^1)_2$, O oder S, miteinander verbrückt sein;

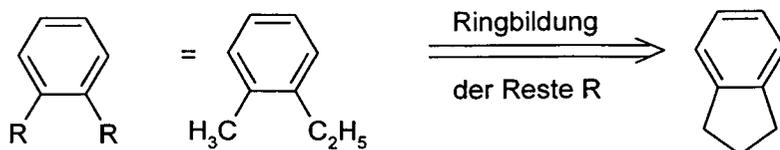
15 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome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

25 Benachbarte Kohlenstoffatome im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Kohlenstoffatome, die direkt miteinander verknüpft sind.

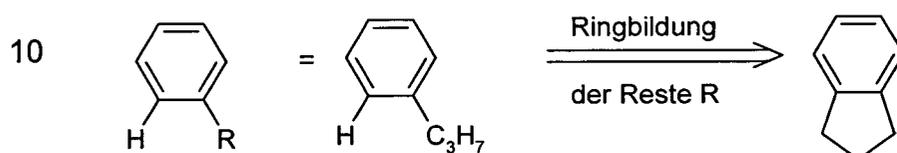
30 Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung unter formaler Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen verknüpft sind.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

35

-6-



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



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

15 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

25 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom

im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 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 lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind. Weiterhin sollen Systeme, in denen zwei oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen direkt aneinander gebunden sind, wie z. B. Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl oder Bipyridin, ebenfalls als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

Unter einer cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe im Sinne dieser Erfindung wird eine monocyclische, eine bicyclische oder eine polycyclische Gruppe verstanden.

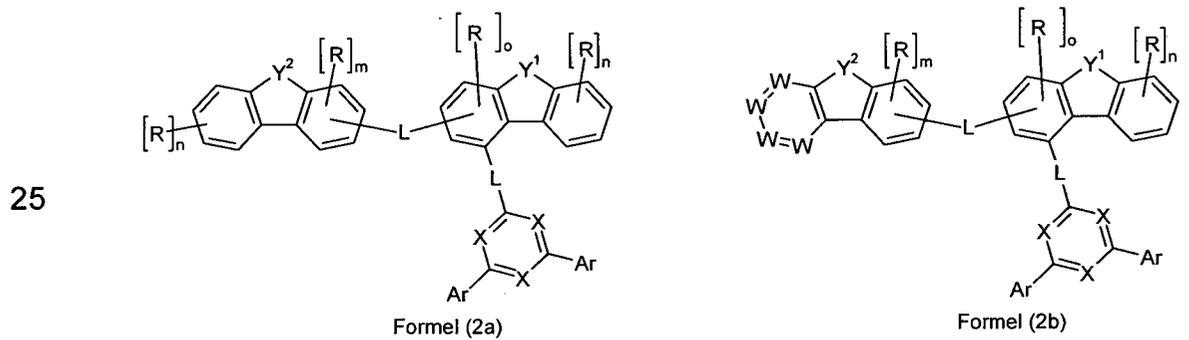
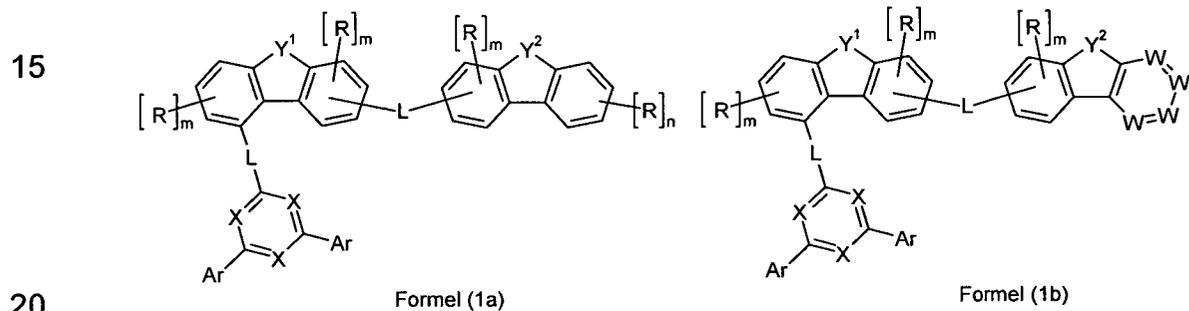
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1-Dimethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-

hexadec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-octadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-octadec-1-yl-, 1-(n-Propyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Butyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Hexyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Octyl)-cyclohex-1-yl- und 1-(n-Decyl)-cyclohex-1-yl- verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 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, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin,

Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Aza-
 carbazol, 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-Thia-
 diazol, 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 Benzo-
 thiadiazol.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht W gleich oder
 verschieden bei jedem Auftreten für CR oder zwei W stehen für eine
 Gruppe der Formel (3a) und die verbleibenden W stehen für CR, und A
 steht gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR. Bevorzugt sind
 also die Verbindungen der folgenden Formeln (1a), (1b), (2a) bzw. (2b),

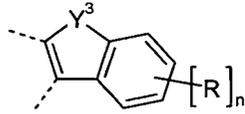


wobei gilt:

zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe
 der folgenden Formel (3a) und die anderen beiden Gruppen W
 stehen für CR und bevorzugt für CH,

35

-10-



Formel (3a)

5 wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe andeuten;

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

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

o ist 0, 1 oder 2;

15 die weiteren verwendeten Symbole weisen die oben genannten Bedeutungen auf;

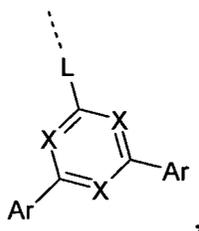
wobei Verbindungen der Formel (2b), in denen Y¹ für CR₂ steht, von der Erfindung ausgenommen sind.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen mindestens zwei Gruppen X für N, und die gegebenenfalls verbleibende Gruppe X steht für CR, insbesondere für CH. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Gruppen X für N. Es handelt sich besonders bevorzugt also um eine Diaryltriazingruppe.

25

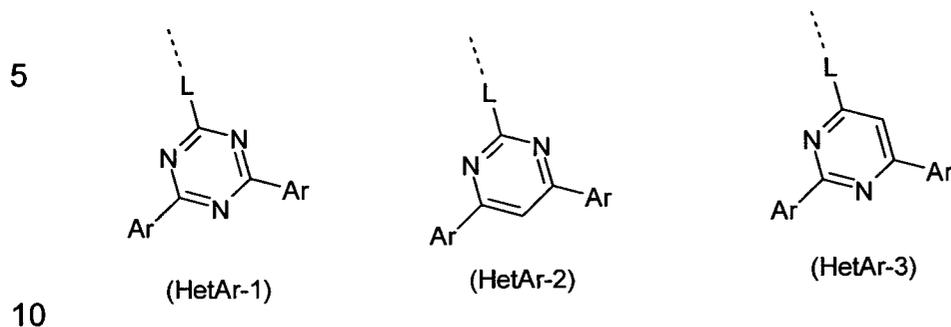
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die folgende Gruppe,

30



35

die in Formeln (1) und (2) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen gebunden ist, daher ausgewählt aus den folgenden Gruppen (HetAr-1), (HetAr-2) oder (HetAr-3),



wobei L und Ar die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppe andeutet.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen Y^1 und Y^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O, NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist, oder S. Dabei ist es bevorzugt, dass mindestens eine der Gruppen Y^1 und/oder Y^2 für NR steht und dass in Formel (2) Y^1 für O oder S steht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen Y^1 und Y^2 gleich oder ver-

20 verschieden für O oder NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist, wobei bevorzugt Y^1 und Y^2 verschieden sind. Ganz besonders bevorzugt steht Y^1 für O und Y^2 für NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist.

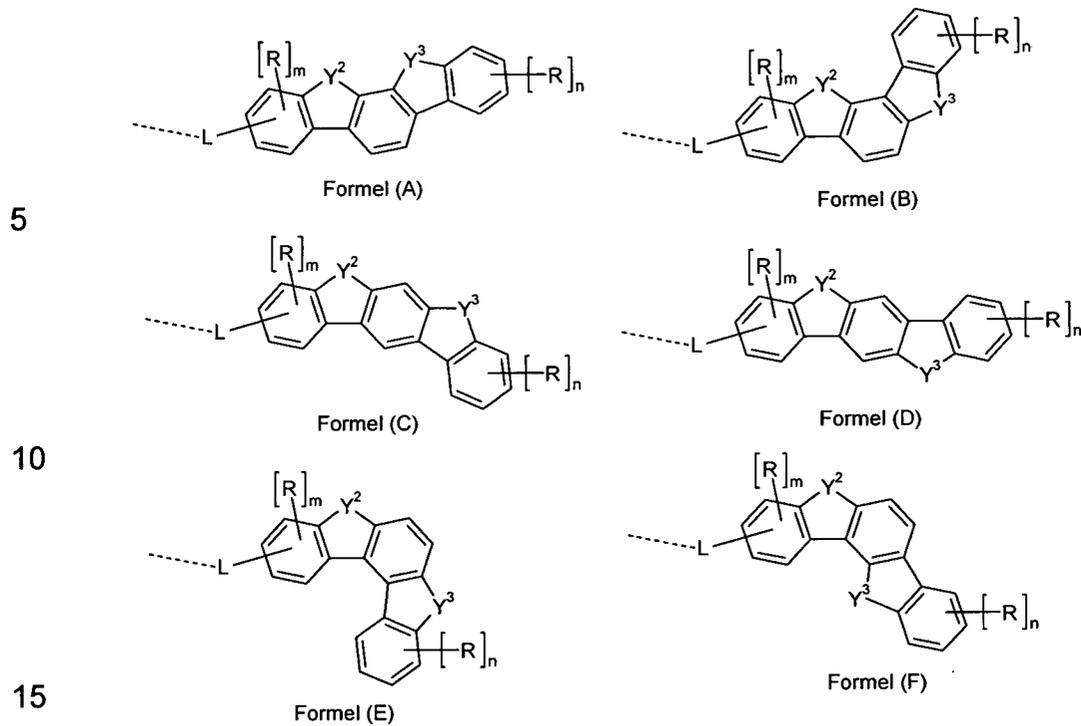
25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht Y^3 , falls die Verbindung eine Gruppe der Formel (3) enthält, für O, NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist, oder $C(R)_2$, besonders bevorzugt für NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist, oder $C(R)_2$ und ganz besonders bevorzugt für $C(R)_2$.

30

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung eine Gruppe der Formel (3) enthält, so kann diese in verschiedenen Positionen gebunden sein. Dies wird im Folgenden schematisch anhand von bevorzugten Ausführungsformen, in denen die Gruppen A und die anderen Gruppen W für CR stehen, durch

35 die Formeln (A) bis (F) dargestellt:

-12-



wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Verknüpfung in der erfindungsgemäßen Verbindung darstellt.

20

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

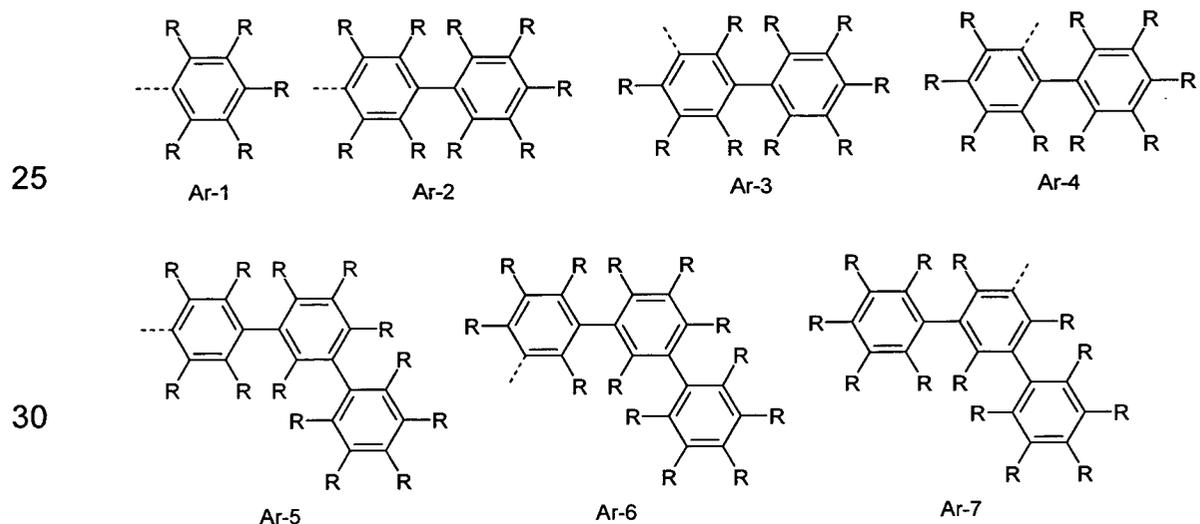
35

-13-

mehrere Reste R substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht Ar
 5 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder
 heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen,
 bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt für
 ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen bzw.
 ein heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ring-
 10 atomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein
 kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Beispiele für geeignete Gruppen Ar
 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, ortho-, meta- oder
 para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quater-
 phenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-
 Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3-
 15 oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl und 1-, 2-, 3- oder
 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert
 sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

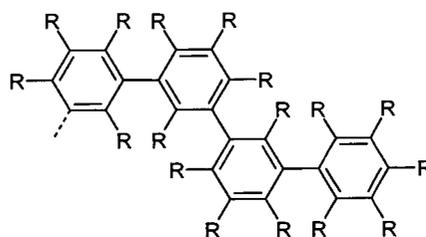
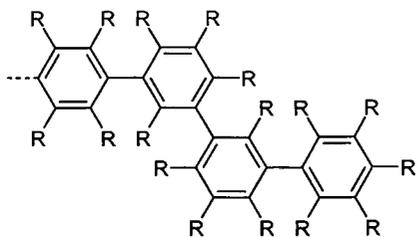
Beispiele für geeignete Gruppen Ar sind die im Folgenden aufgeführten
 20 Strukturen Ar-1 bis Ar-19,



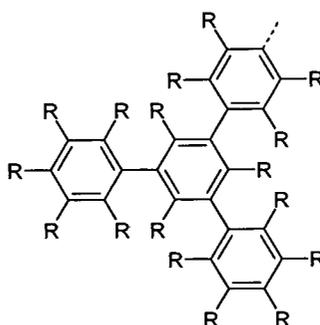
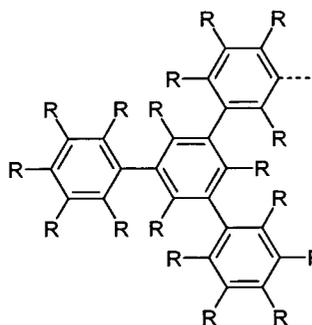
35

-14-

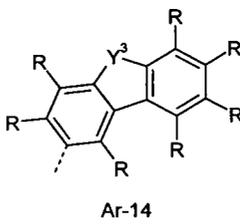
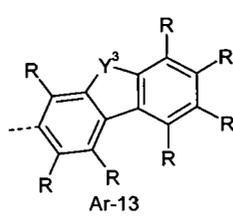
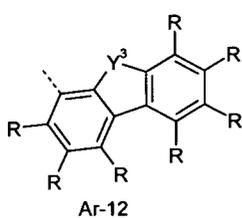
5



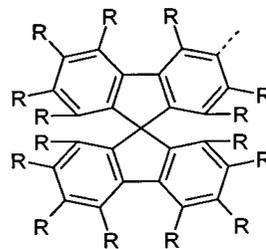
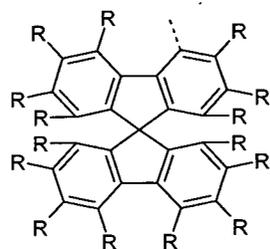
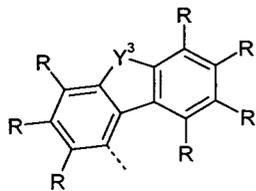
10



15



20



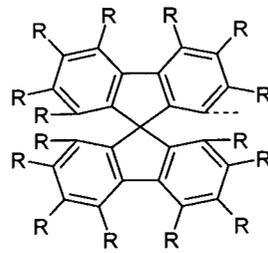
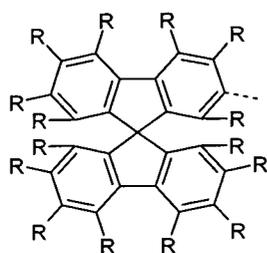
25

Ar-15

Ar-16

Ar-17

30



35

wobei Y^3 und R die oben genannten Bedeutungen aufweisen und die gestrichelte Bindung die Bindung an die Sechsring-Heteroarylgruppe in Formel (1) bzw. Formel (2) darstellt.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist in Verbindungen der Formel (1a) bzw. (2a) der Index $n = 0, 1, 2$ oder 3, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt 0 oder 1.

10 In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist in Verbindungen der Formel (1a) bzw. (2a) der Index $m = 0, 1$ oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1 und ganz besonders bevorzugt 0.

15 In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist in Verbindungen der Formel (1a) bzw. (2a) der Index $o = 0$ oder 1, besonders bevorzugt 0.

20 Im Folgenden werden bevorzugte Substituenten R beschrieben. Dabei hängen die bevorzugten Substituenten davon ab, ob sie an A bzw. W oder an Ar oder an Y^1, Y^2 oder Y^3 gebunden sind und hängen auch davon ab, wie Y^1, Y^2 bzw. Y^3 gewählt sind.

25 Wenn A für CR steht bzw. wenn W für CR steht bzw. wenn die Gruppen Ar durch Substituenten R substituiert sind, dann sind diese Substituenten R bevorzugt gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, $N(Ar^1)_2$, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F
30 ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring-system mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein
35 kann; dabei können optional zwei Substituenten R, die an dasselbe

Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann.

5 Besonders bevorzugt sind diese Substituenten R ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar¹)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 3 oder 4 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-
10 Atomen, bevorzugt mit 2, 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen,
15 das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können optional zwei Substituenten R, die an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder
20 mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

Ganz besonders bevorzugt sind die Substituenten R ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit
25 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Beispiele für geeignete Substituenten R sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder
30 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothieryl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind. Dabei sind geeignete Strukturen R die gleichen
35

Strukturen, wie sie vorne für Ar-1 bis Ar-19 abgebildet sind, wobei diese Strukturen durch R^1 statt R substituiert sind. Für Substituenten R an den Gruppen Ar sind außer den oben genannten Gruppen auch geradkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder verzweigte oder cyclische Alkylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen besonders bevorzugt.

5

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

25

Wenn Y^1 bzw. Y^2 bzw. Y^3 für $C(R)_2$ steht, ist es bevorzugt, wenn die Reste R, die an dieses Kohlenstoffatom gebunden sind, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für eine geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen stehen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder

35

mehreren Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können optional die beiden Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann. Durch Ringbildung der beiden Substituenten R wird ein Spirosystem aufgespannt, beispielsweise ein Spirobifluoren bzw. Derivat eines Spirobifluorens, wenn die Gruppen R für Phenylgruppen stehen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 24 aromatischen Ringatome, besonders bevorzugt mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung mit aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen R bzw. R^1 bzw. Ar bzw. Ar^1 substituiert ist, so ist es bevorzugt, wenn diese keine Aryl- oder Heteroarylgruppen mit mehr als zwei direkt aneinander kondensierten aromatischen Sechsringen aufweisen. Besonders bevorzugt weisen die Substituenten überhaupt keine Aryl- oder Heteroarylgruppen mit direkt aneinander kondensierten Sechsringen auf. Diese Bevorzugung ist mit der geringen Triplettenergie derartiger Strukturen zu begründen. Kondensierte Arylgruppen mit mehr als zwei direkt aneinander kondensierten aromatischen Sechsringen, die dennoch auch erfindungsgemäß geeignet sind, sind Phenanthren und Triphenylen, da auch diese ein hohes Triplettniveau aufweisen.

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

Bevorzugt sind somit Verbindungen der oben genannten Formel (1), (2), (1a), (1b), (2a) bzw. (2b) für die gilt:

- X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N, wobei mindestens zwei Gruppen X für N stehen und die gegebenenfalls verbleibende Gruppe X für CR, insbesondere für CH, steht;
- 5 Y¹, Y² stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O, NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist, oder S; dabei steht bevorzugt mindestens eine der Gruppen Y¹ und/oder Y² für NR und Y¹ in Formeln (2), (2a) und (2b) für O oder S;
- 10 Y³ steht für O, NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist, oder CR₂;
- L steht gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;
- 15
- Ar steht gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;
- 20
- n ist in Formel (1a), (1b), (2a) bzw. (2b) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0, 1 oder 2;
- 25
- m ist in Formel (1a), (1b), (2a) bzw. (2b) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1;
- 30
- o ist in Formel (1a), (1b), (2a) bzw. (2b) 0 oder 1;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar¹)₂, C(=O)Ar¹, P(=O)(Ar¹)₂, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit
- 35

3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R, die an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

15 R^1 ist wie oben definiert.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der oben genannten Formeln (1), (2), (1a), (1b), (2a) bzw. (2b), für die gilt:

20 X ist N;

Y^1, Y^2 stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist; dabei gilt bevorzugt: Y^1 steht für O und Y^2 steht für NR, oder Y^1 steht für NR und Y^2 steht für O, oder Y^1 und Y^2 stehen für NR;

Y^3 steht für NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist, oder CR_2 ;

30 L steht für eine Einfachbindung;

Ar steht gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ring-

35

-21-

atomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;

- 5 n ist in Formeln (1a) bis (2b) bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen 0 oder 1;
- m ist in Formeln (1a) bis (2b) 0;
- o ist in Formeln (1a) bis (2b) 0;
- 10 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar¹)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 3 oder 4 C-Atomen, oder einer Alkenyl-
- 15 gruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 2, 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ring-
- 20 atomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können optional
- 25 zwei Substituenten R, die an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;

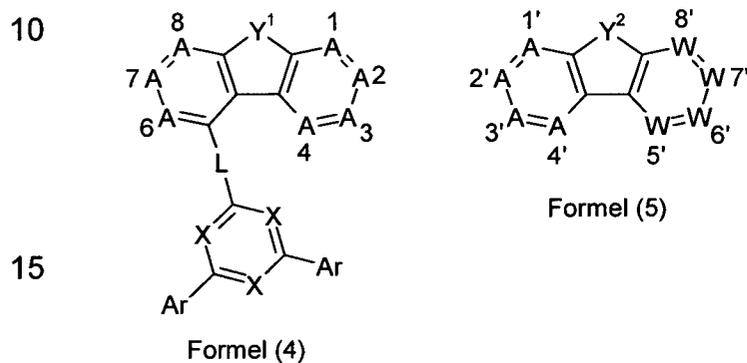
30 R¹ ist wie oben definiert.

Bei den Gruppen enthaltend Y¹ und Y² handelt es sich für Y¹ bzw. Y² = O um Dibenzofuranderivate, für Y¹ bzw. Y² = NR um Carbazolderivate, für Y¹ bzw. Y² = S um Dibenzothiophenderivate und für Y¹ bzw. Y² = C(R)₂ um Fluorenderivate. Wenn die beiden Reste R in der CR₂-Gruppe miteinander

35

einen Ring bilden, entsteht hieraus ein Spirosystem, beispielsweise ein Spirobifluorenderivat, wenn die Reste R für Phenyl stehen.

Diese Gruppen können in verschiedenen Positionen miteinander verknüpft werden und können in verschiedenen Positionen substituiert sein. Die Nummerierung der Positionen der einzelnen Gruppen ist im Folgenden durch die Formeln (4) und (5) schematisch dargestellt, wobei sich die erfindungsgemäßen Verbindungen durch Verknüpfung der Formeln (4) und (5) miteinander über eine Gruppe L ergeben:



Für Verbindungen der Formel (1) eignen sich somit die Verknüpfungen 1-1', 1-2', 1-3', 1-4', 2-1', 2-2', 2-3', 2-4', 3-1', 3-2', 3-3', 3-4', 4-1', 4-2', 4-3' und 4-4'. Dabei bedeutet beispielsweise eine Verknüpfung 1-2', dass die Gruppe der Formel (4) über die 1-Position und die Gruppe der Formel (5) über die 2'-Position miteinander über eine Gruppe L verknüpft sind.

Für Verbindungen der Formel (2) eignen sich die Verknüpfungen 6-1', 6-2', 6-3', 6-4', 7-1', 7-2', 7-3', 7-4', 8-1', 8-2', 8-3' und 8-4'.

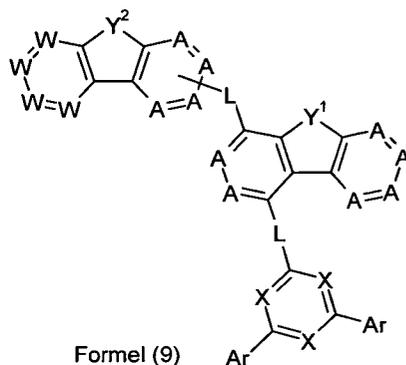
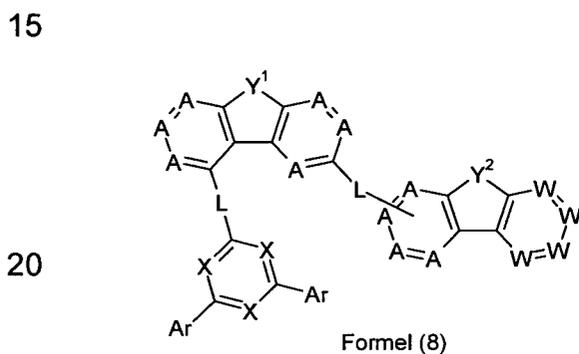
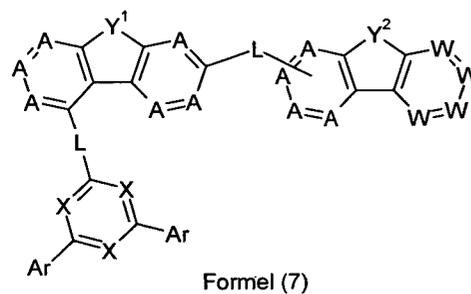
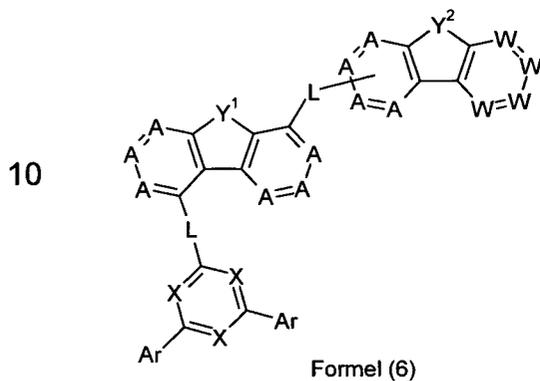
Dabei können prinzipiell alle oben genannten Verknüpfungsmuster mit den oben genannten Bevorzugungen für die Symbole und Indizes kombiniert werden. Das bevorzugte Verknüpfungsmuster hängt von der Wahl von Y¹ bzw. Y² ab.

Wenn Y¹ für O, NR oder S steht, ist die Gruppe der Formel (4) bevorzugt über die 1-Position, die 2-Position oder die 3-Position in Formel (1) bzw. über die 8-Position in Formel (2) verknüpft. Für Verbindungen der Formel

-23-

(1) mit $Y^1 = O$, NR oder S sind somit die Verknüpfungen 1-1', 1-2', 1-3', 1-4', 2-1', 2-2', 2-3', 2-4', 3-1', 3-2', 3-3' und 3-4' und für Verbindungen der Formel (2) die Verknüpfungen 8-1', 8-2', 8-3' und 8-4' bevorzugt.

5 Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen sind somit die Verbindungen der folgenden Formeln (6), (7), (8) und (9)



25 wobei Y^1 für O, NR oder S steht, die weiteren verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und A bevorzugt gleich oder verschieden für CR steht und W bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR steht oder zwei Gruppen W stehen für eine Gruppe der oben genannten Formel (3) und die anderen Gruppen W stehen für CR. Besonders bevorzugt stehen A und W gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR.

30

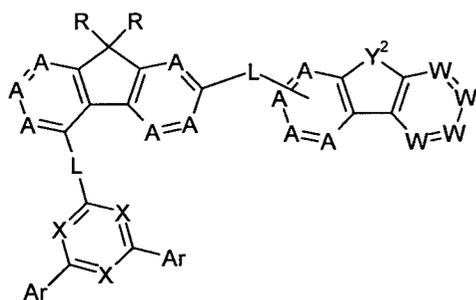
Wenn Y^1 für $C(R)_2$ steht, ist die Gruppe der Formel (4) bevorzugt über die 2-Position in Formel (1) bzw. über die 7-Position in Formel (2) verknüpft.

35 Für Verbindungen der Formel (1) mit $Y^1 = C(R)_2$ sind somit die Ver-

knüpfungen 2-1', 2-2', 2-3' und 2-4' und für Verbindungen der Formel (2) die Verknüpfungen 7-1', 7-2', 7-3' und 7-4' bevorzugt. Insbesondere handelt es sich für $Y = C(R)_2$ um eine Verbindung der Formel (1) und nicht um eine Verbindung der Formel (2). Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindungen ist für $Y^1 = CR_2$ somit die Verbindung der folgenden Formel (10),

5

10



Formel (10)

15

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und wobei A und W bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR stehen.

20

Wenn Y^2 für O steht, ist die Gruppe der Formel (5) bevorzugt über die 1'-, 3'- oder die 4'-Position verknüpft. Für Verbindungen der Formel (1) sind somit die Verknüpfungen 1-1', 1-3', 1-4', 2-1', 2-3', 2-4', 3-1', 3-3', 3-4', 4-1', 4-3' und 4-4' bevorzugt. Für Verbindungen der Formel (2) sind die Verknüpfungen 6-1', 6-3', 6-4', 7-1', 7-3', 7-4', 8-1', 8-3' und 8-4' bevorzugt.

25

Wenn Y^2 für NR steht, ist die Gruppe der Formel (5) bevorzugt über die 2'- oder die 3'-Position verknüpft. Für Verbindungen der Formel (1) sind somit die Verknüpfungen 1-2', 1-3', 2-2', 2-3', 3-2', 3-3', 4-2' und 4-3' bevorzugt. Für Verbindungen der Formel (2) sind die Verknüpfungen 6-2', 6-3', 7-2', 7-3', 8-2' und 8-3' bevorzugt.

30

Wenn Y^2 für S steht, ist die Gruppe der Formel (5) bevorzugt über die 1-, die 2-, die 3- oder die 4-Position verknüpft. Für Verbindungen der Formel (1) sind somit die Verknüpfungen 1-1', 1-2', 1-3', 1-4', 2-1', 2-2', 2-3', 2-4', 3-1', 3-2', 3-3', 3-4', 4-1', 4-2', 4-3' und 4-4' bevorzugt. Für Verbindungen

35

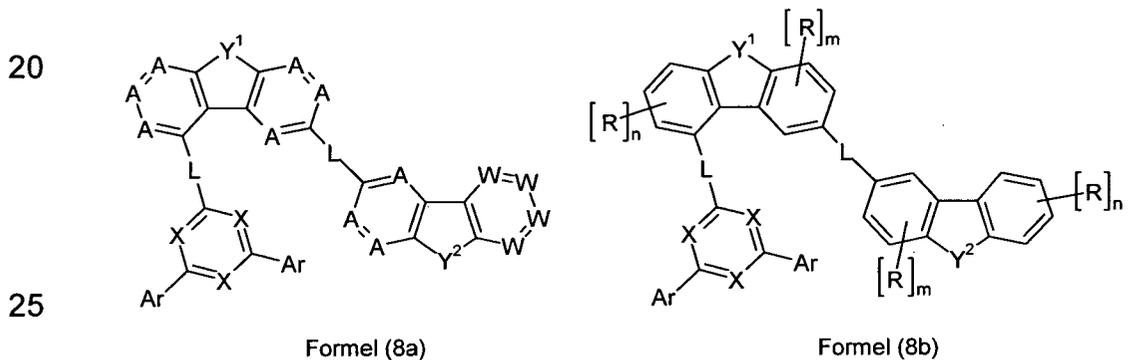
-25-

der Formel (2) sind die Verknüpfungen 6-1', 6-2', 6-3', 6-4', 7-1', 7-2', 7-3', 7-4', 8-1', 8-2', 8-3' und 8-4' bevorzugt.

Wenn Y^2 für $C(R)_2$ steht, ist die Gruppe der Formel (5) bevorzugt über die 1'-, die 2'- oder die 4'-Position verknüpft, besonders bevorzugt über die 2'- oder die 4'-Position. Für Verbindungen der Formel (1) sind somit die Verknüpfungen 1-1', 2-1', 3-1', 4-1', 1-2', 2-2', 3-2', 4-2', 1-4', 2-4', 3-4' und 4-4' und für Verbindungen der Formel (2) die Verknüpfungen 6-1', 7-1', 8-1', 6-2', 7-2', 8-2', 6-4', 7-4' und 8-4' bevorzugt.

Dabei hängt das genaue bevorzugte Verknüpfungsmuster für die oben angegebenen Gruppen Y^2 jeweils von der verwendeten Gruppe Y^1 ab, wie oben beschrieben.

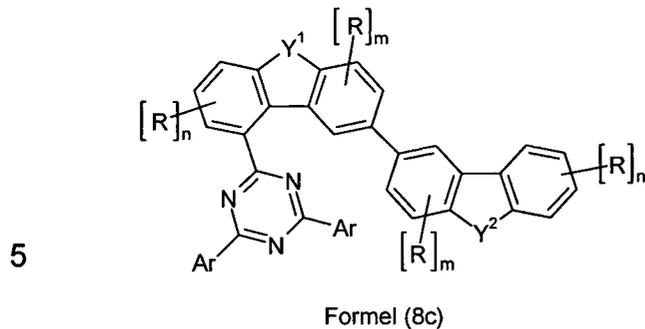
Bevorzugt sind Verbindungen der oben genannten Formel (8), in denen Y^2 für NR, O oder S steht und die Gruppe der Formel (5) über die 3'-Position verknüpft ist, gemäß der folgenden Formel (8a) und bevorzugt gemäß der folgenden Formel (8b),



wobei Y^1 für O, NR oder S, Y^2 für NR, O oder S steht und die weiteren verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und insbesondere die oben als bevorzugt und besonders bevorzugt genannten Bedeutungen aufweisen.

Besonders bevorzugt sind somit die Verbindungen der folgenden Formel (8c),

35



wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- 10 Y^1, Y^2 stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O, NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist, oder S, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen Y^1 und/oder Y^2 für NR steht, und stehen bevorzugt für O oder NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist;
- 15 Ar steht gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;
- 20 n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1;
- 25 m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1, besonders bevorzugt 0;
- o ist 0 oder 1, besonders bevorzugt 0;
- 30 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, $N(Ar^1)_2$, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen,
- 35 die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann,

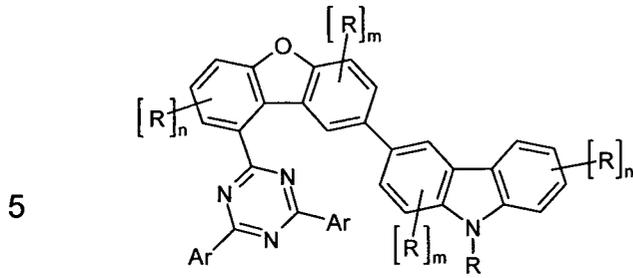
wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R, die an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann; bevorzugt ist R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar¹)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 3 oder 4 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, bevorzugt mit 2, 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können optional zwei Substituenten R, die an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

30

Dabei hat R¹ die oben genannten Bedeutungen und wenn Y¹ und/oder Y² für NR steht, so ist dieser Rest R bevorzugt aus den Substituenten ausgewählt, wie sie oben als bevorzugte Substituenten an R angegeben sind.

35

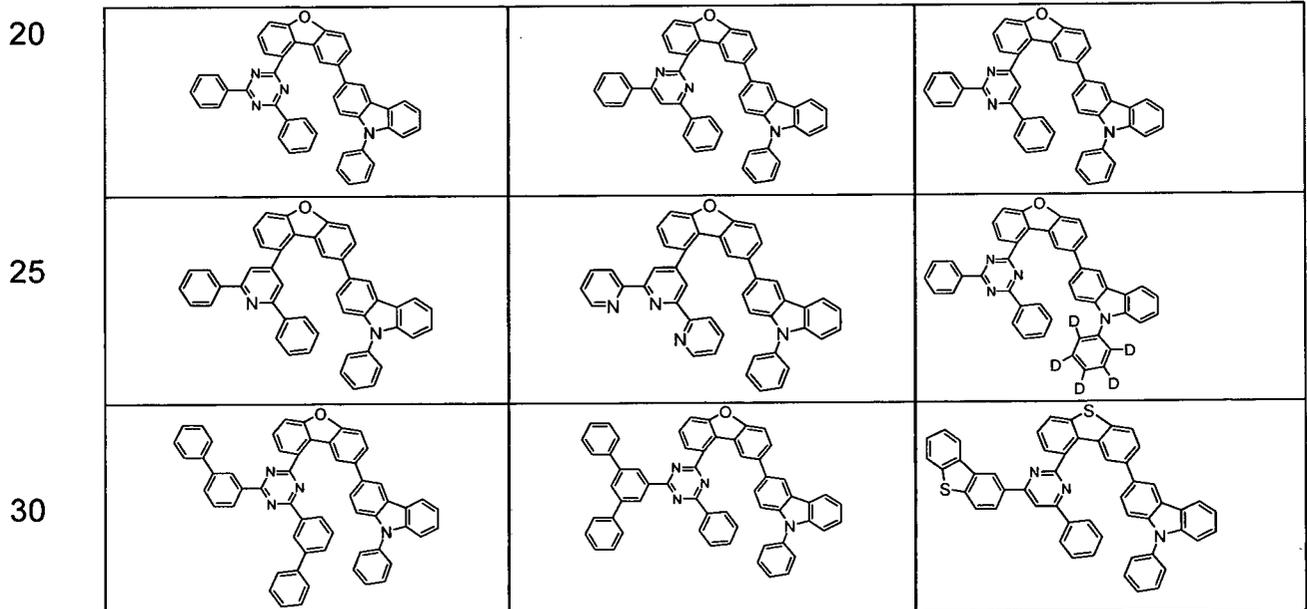
Ganz besonders bevorzugt ist eine Verbindung der folgenden Formel (8d),



Formel (8d)

10 wobei die verwendeten Symbole und Indizes die unter Formel (8c) genannten Bedeutungen aufweisen und der an den Stickstoff gebundene Rest R für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen steht, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, 15 das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann.

Beispiele für geeignete erfindungsgemäße Verbindungen sind die nachstehend gezeigten Strukturen.



5

10

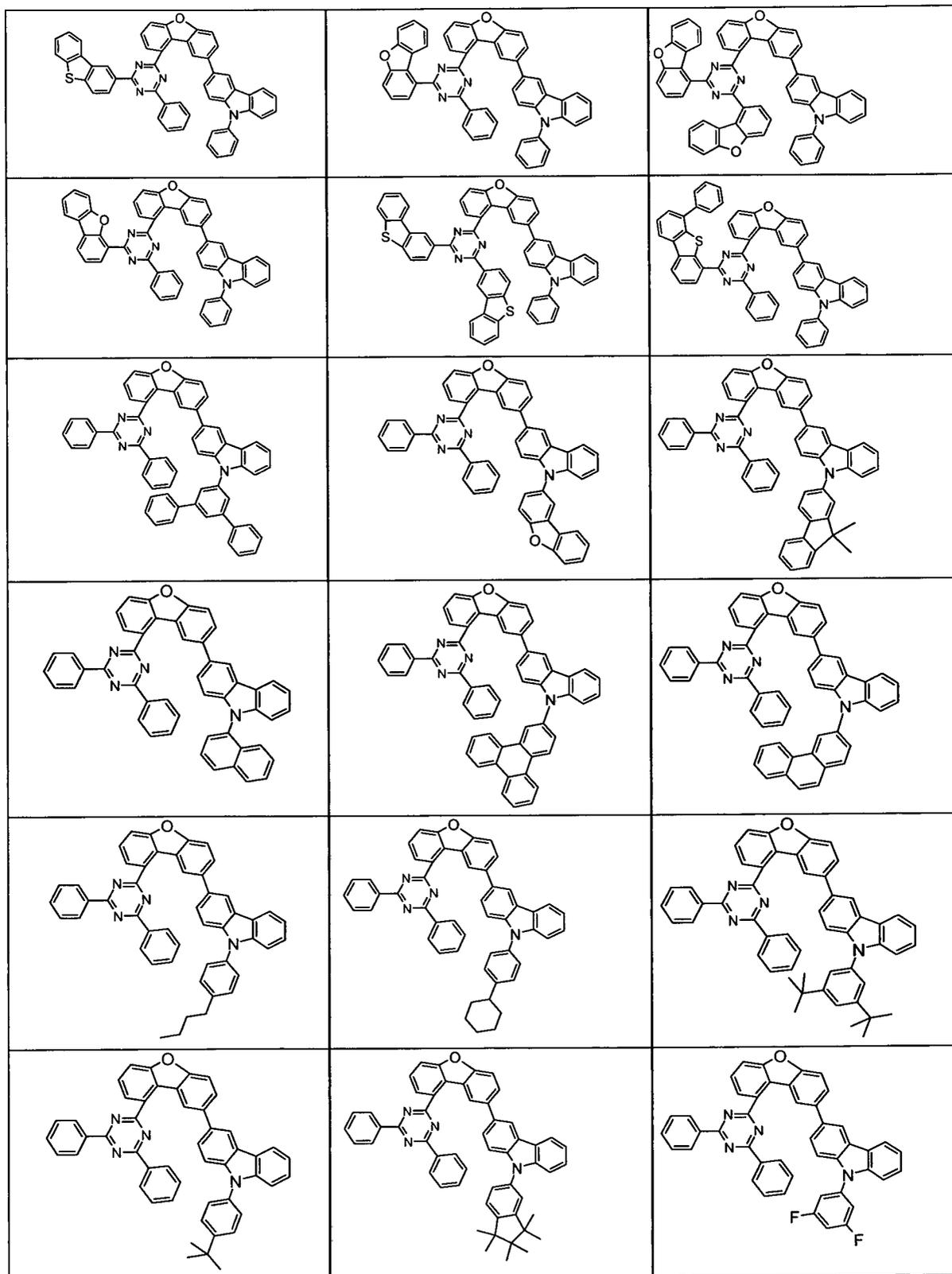
15

20

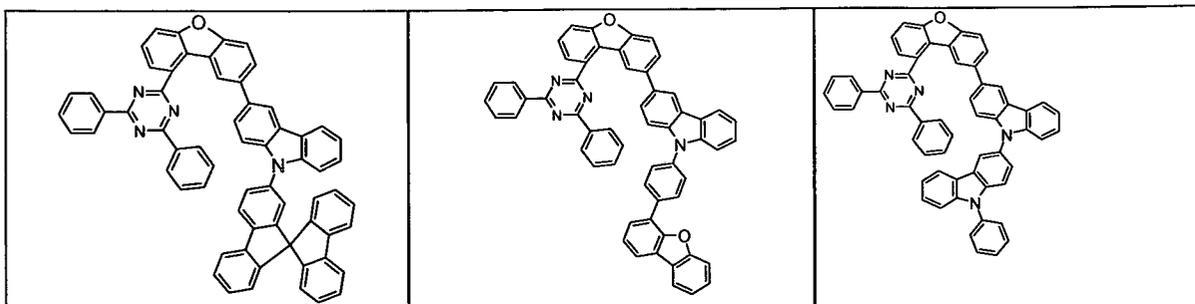
25

30

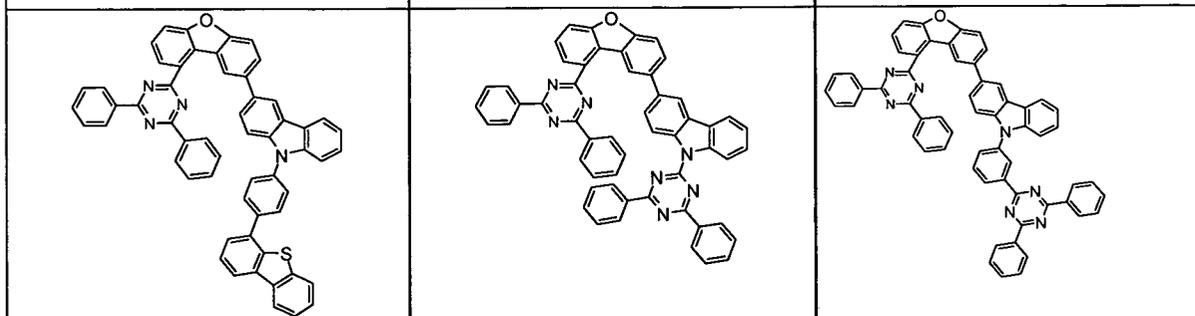
35



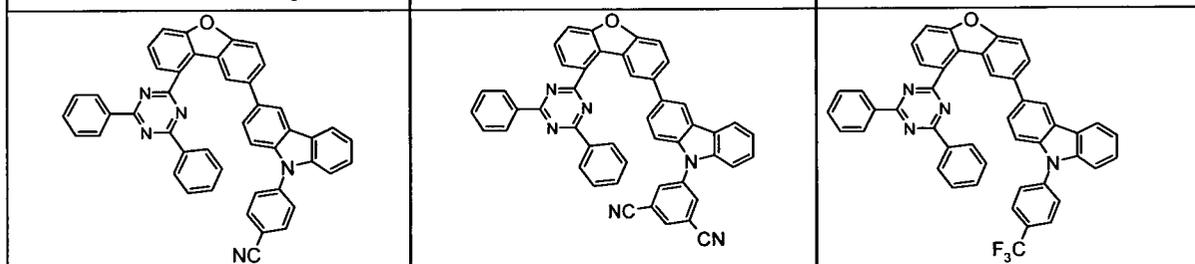
5



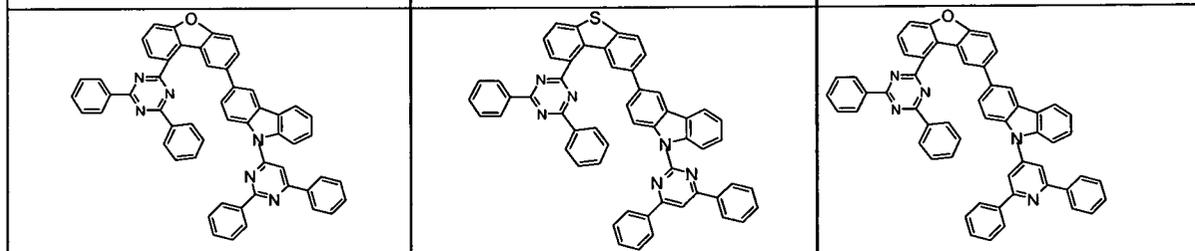
10



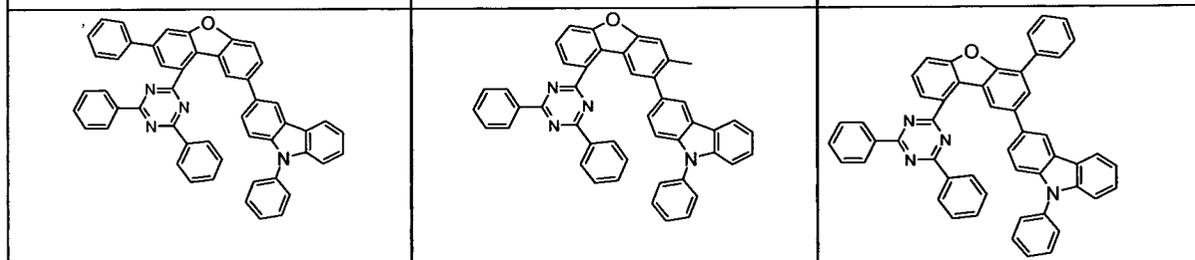
15



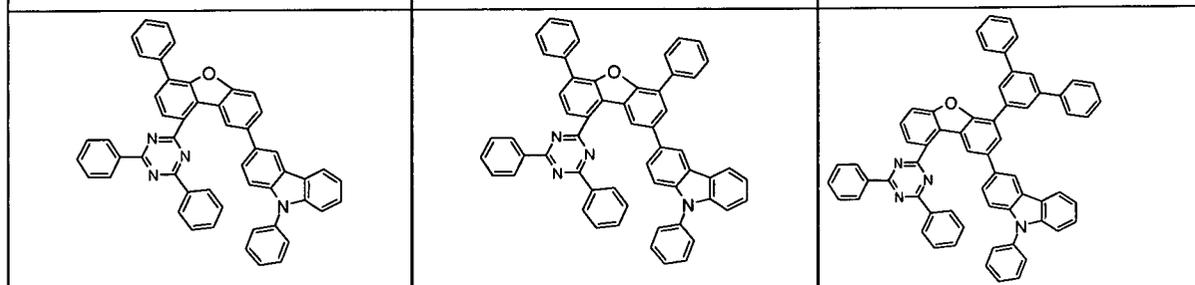
20



25



30



35

5

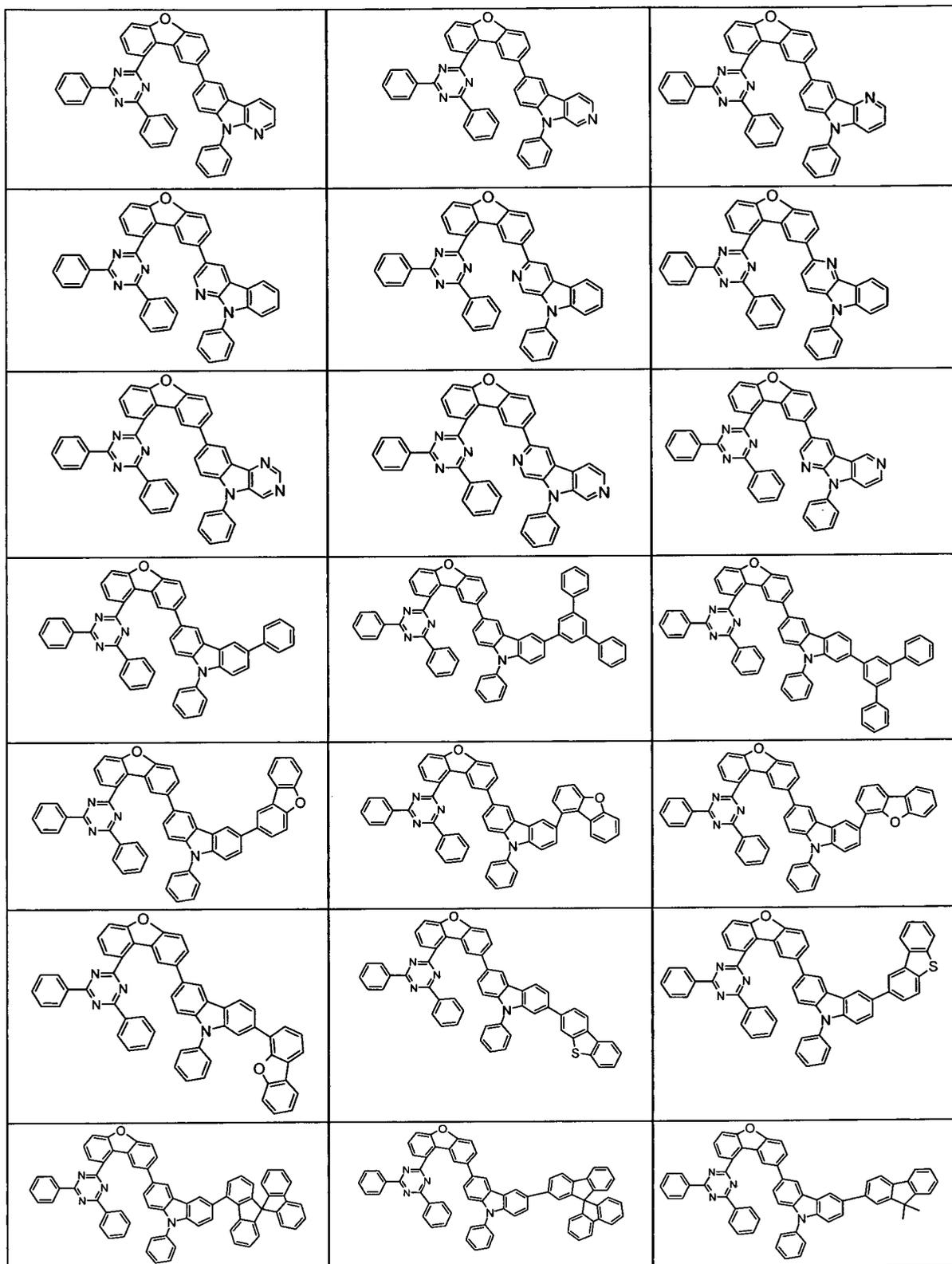
10

15

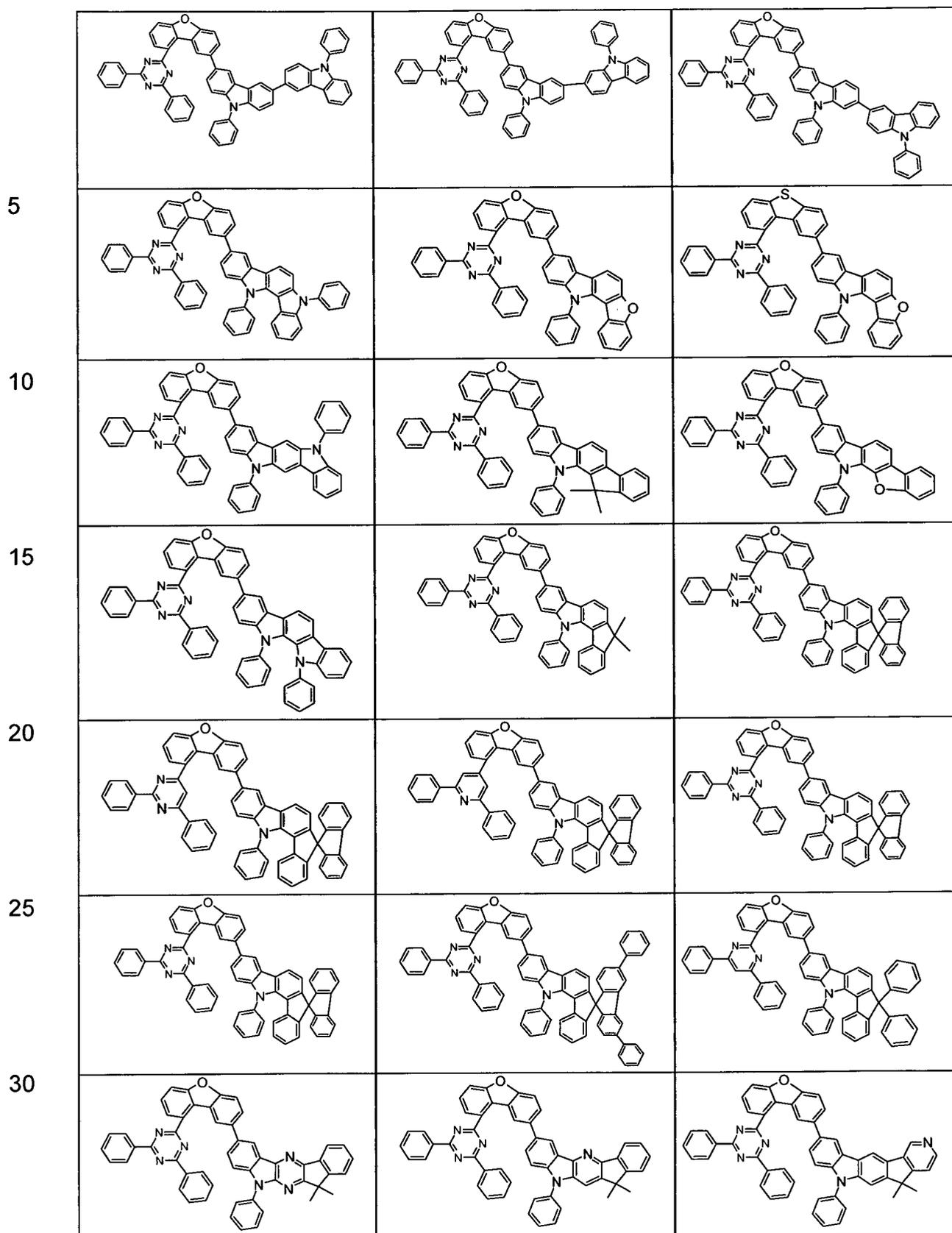
20

25

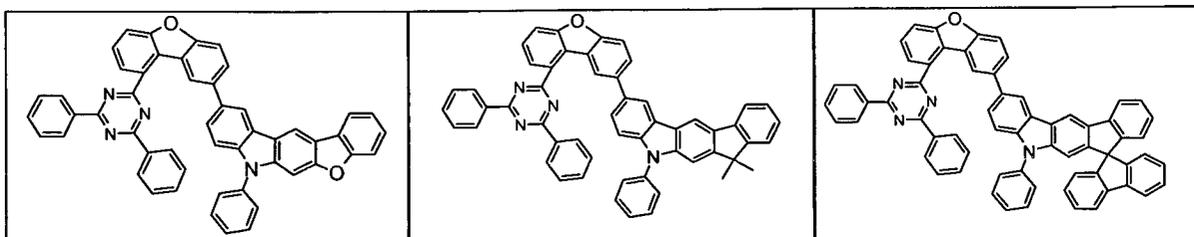
30



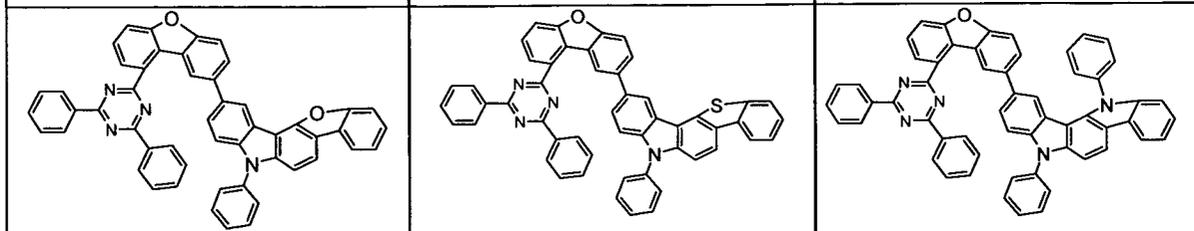
35



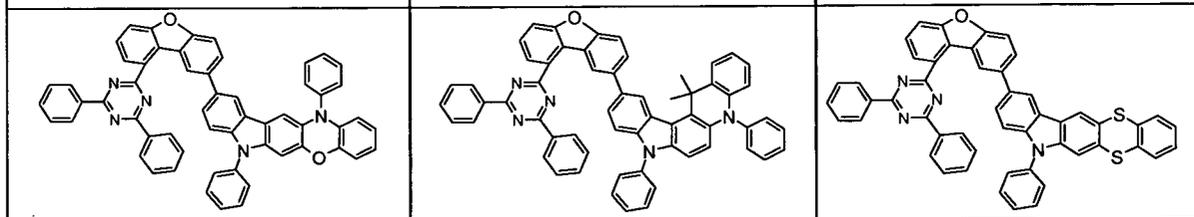
5



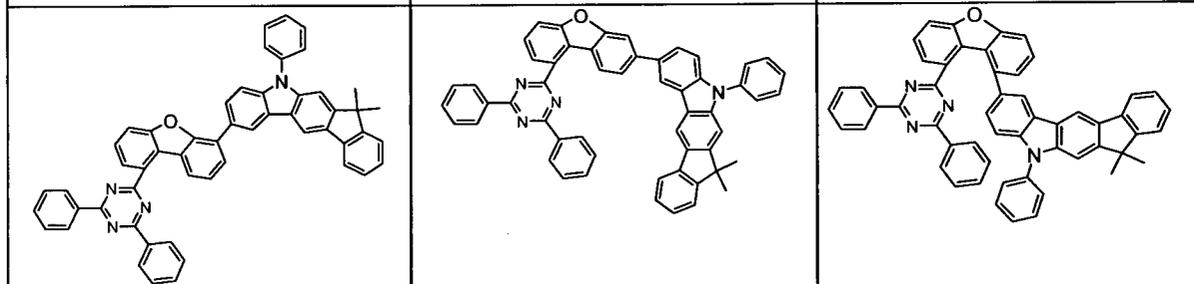
10



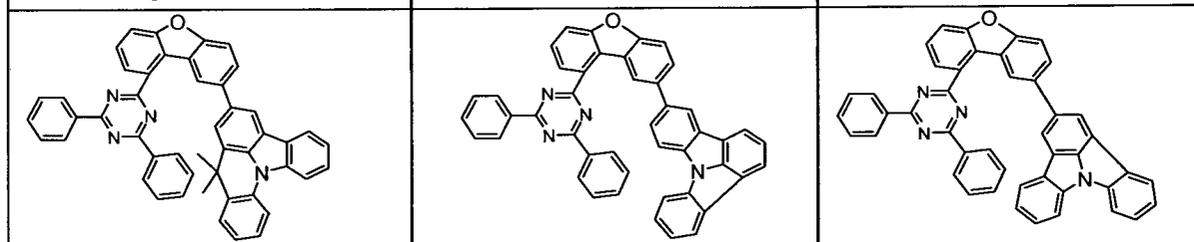
15



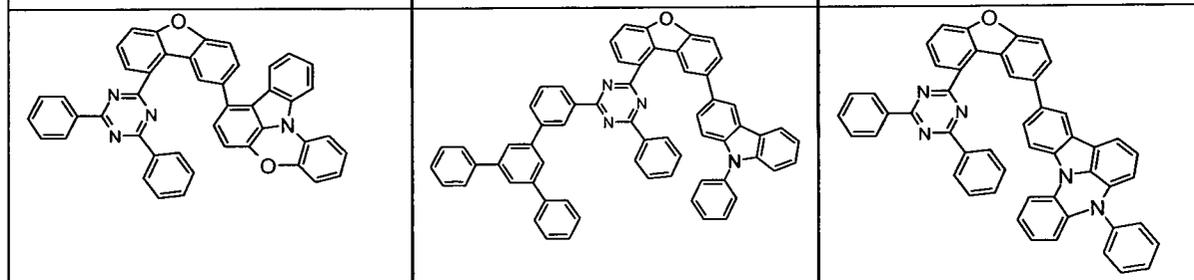
20



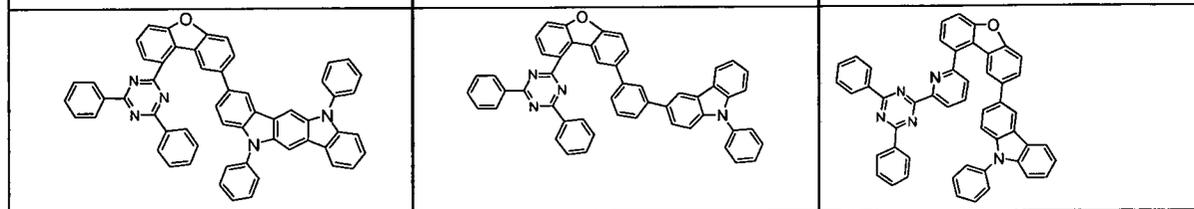
25



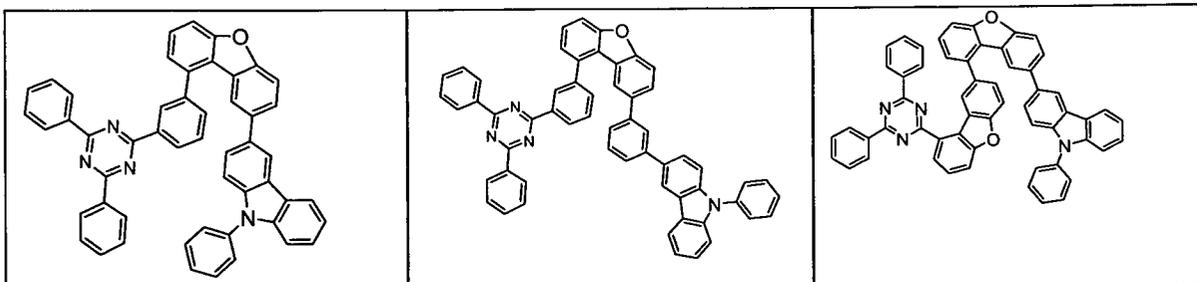
30



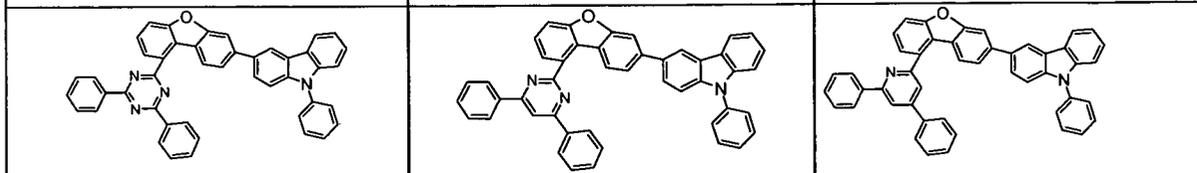
35



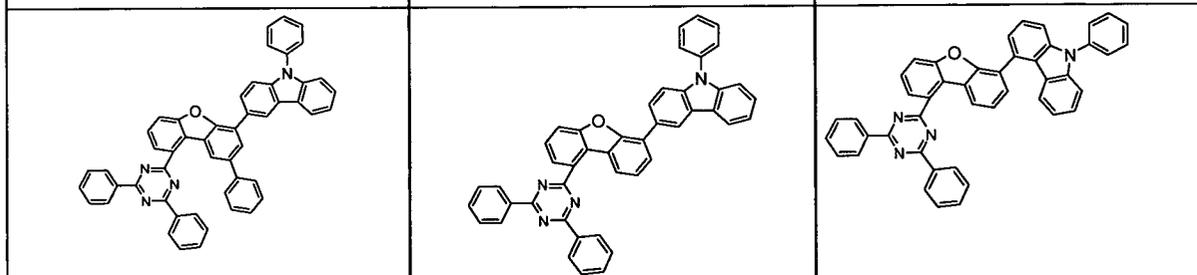
5



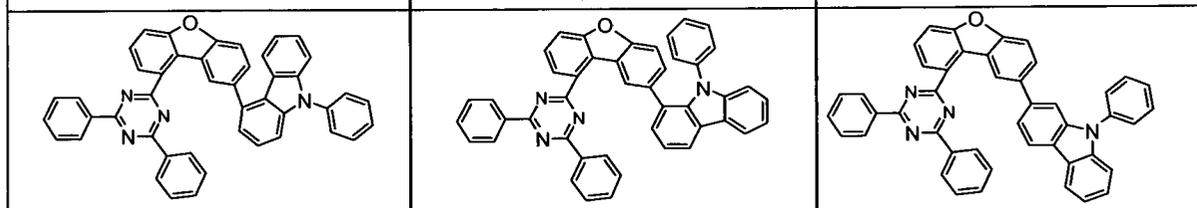
10



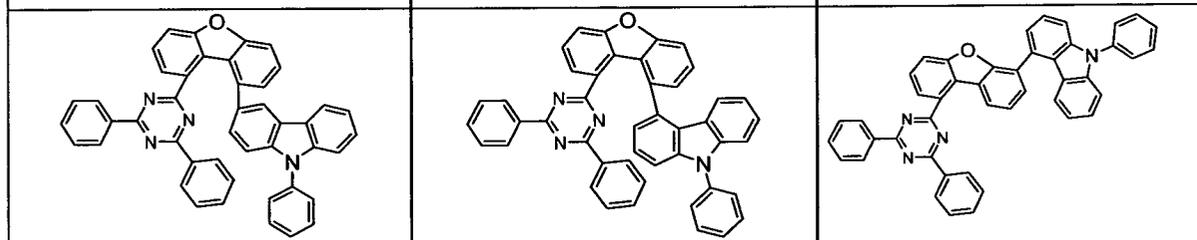
15



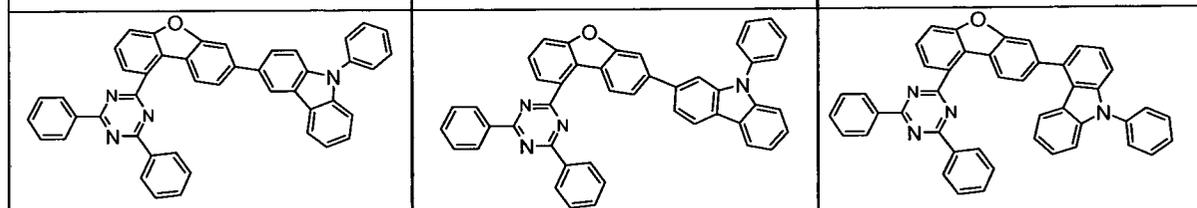
20



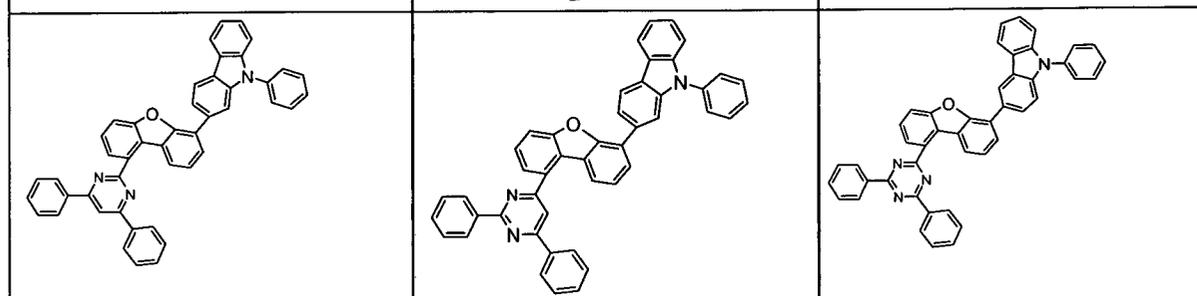
25



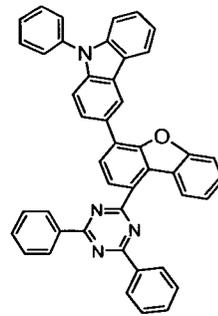
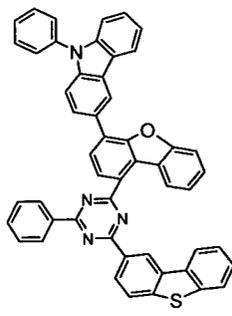
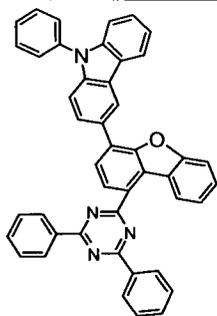
30



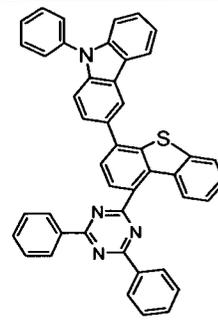
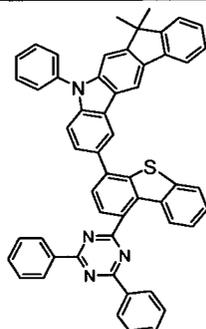
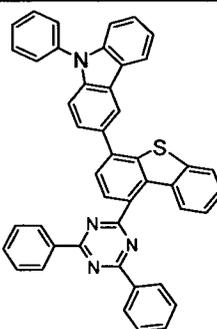
35



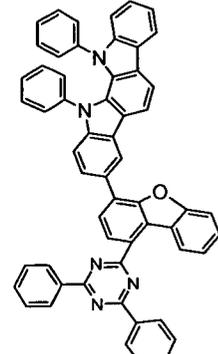
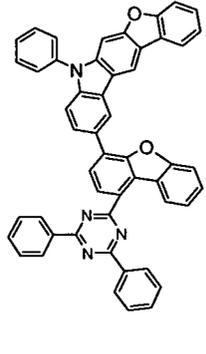
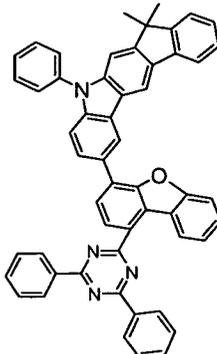
5



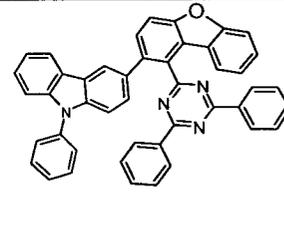
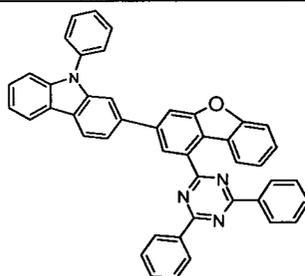
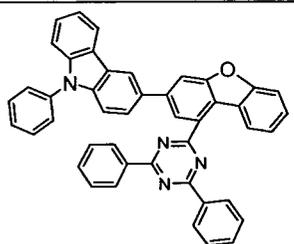
10



15

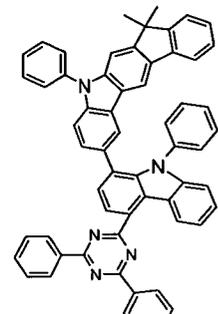
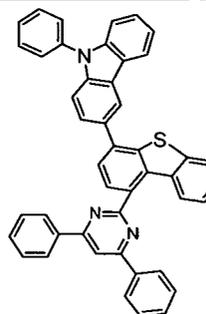
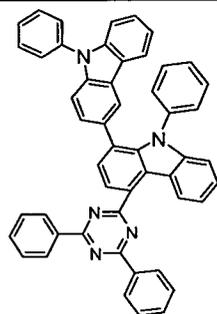


20



25

30



35

5

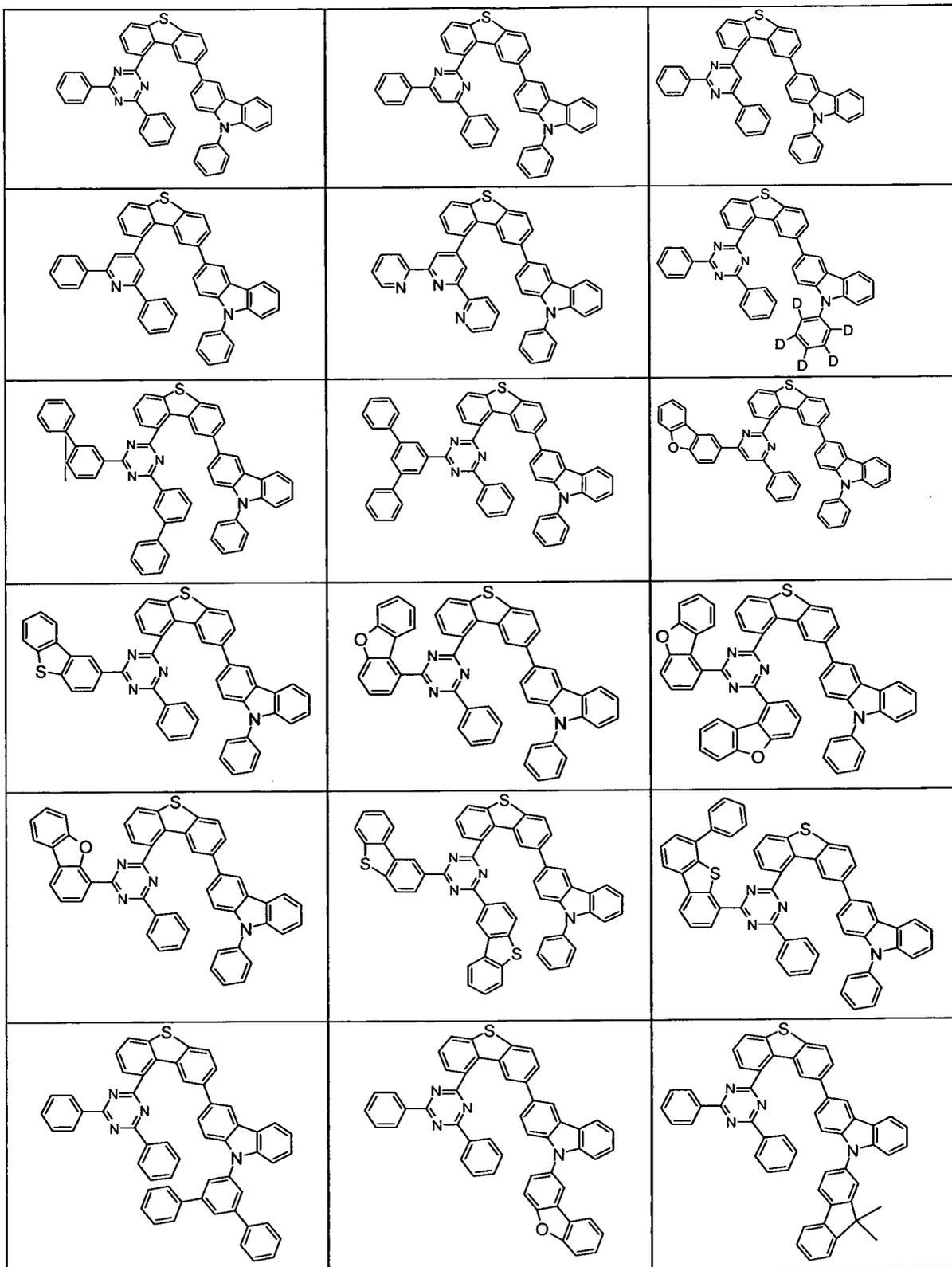
10

15

20

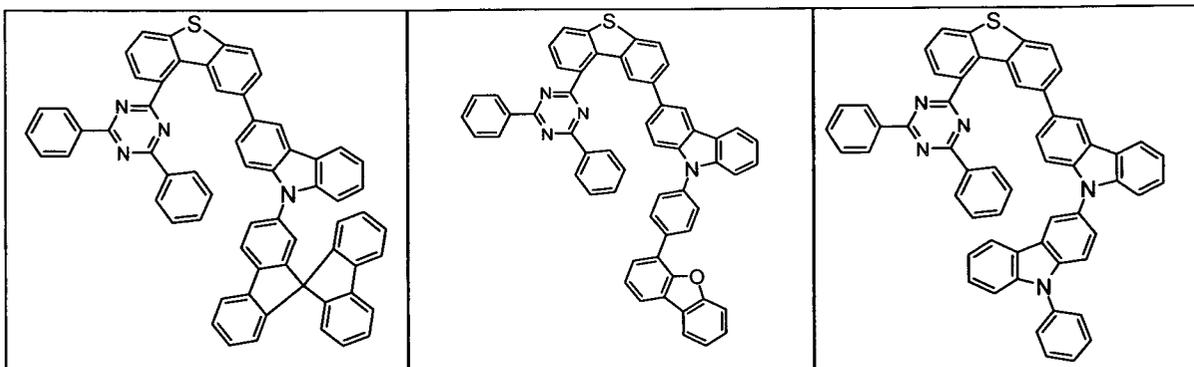
25

30

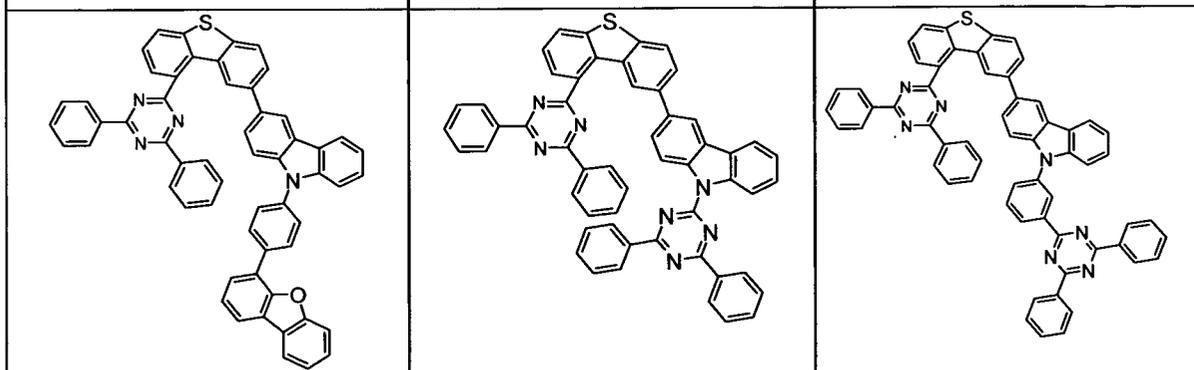


35

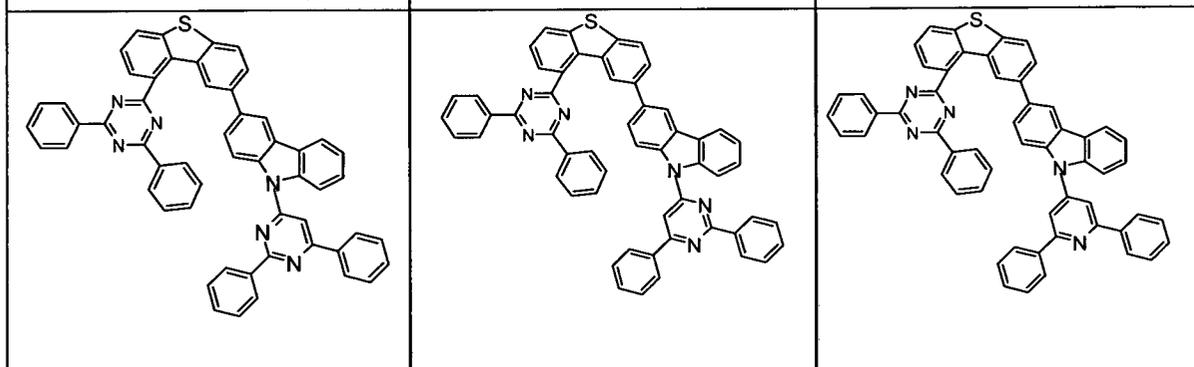
5



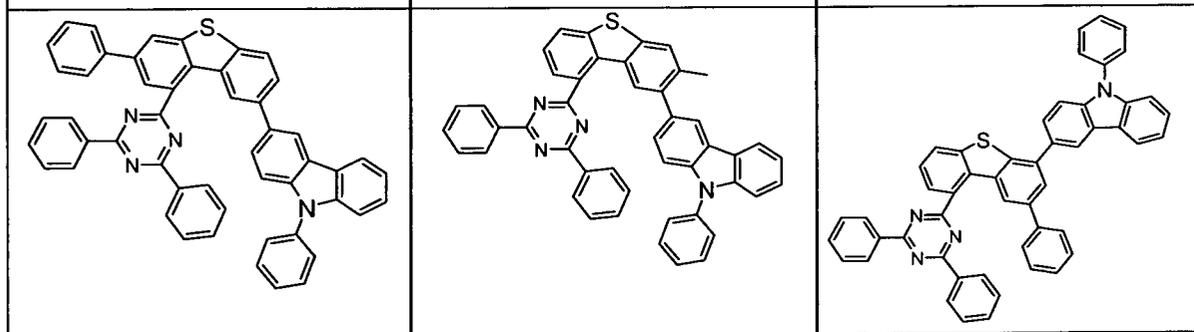
10



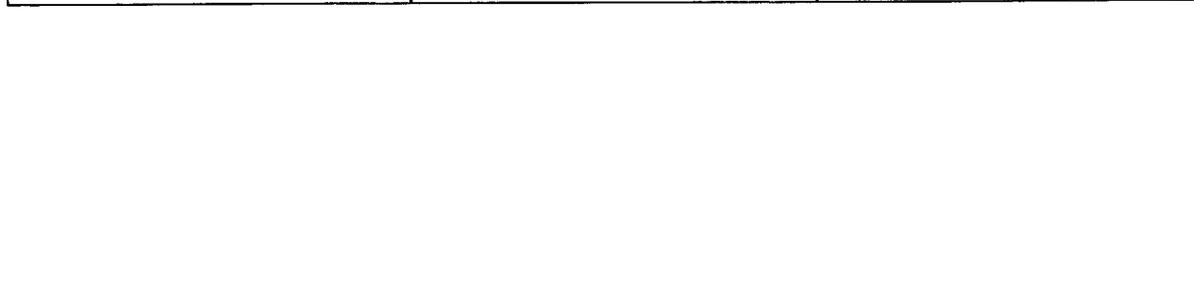
15



20



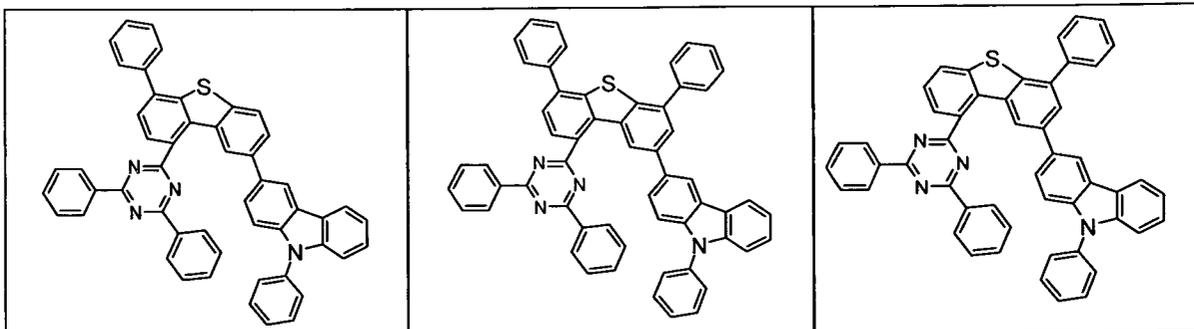
25



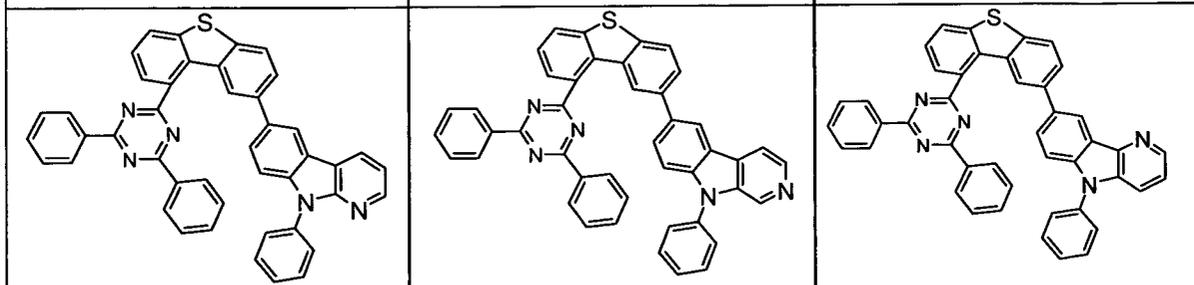
30

35

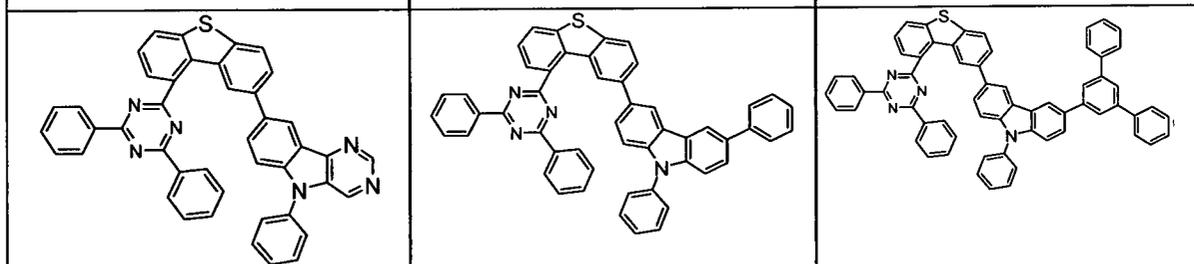
5



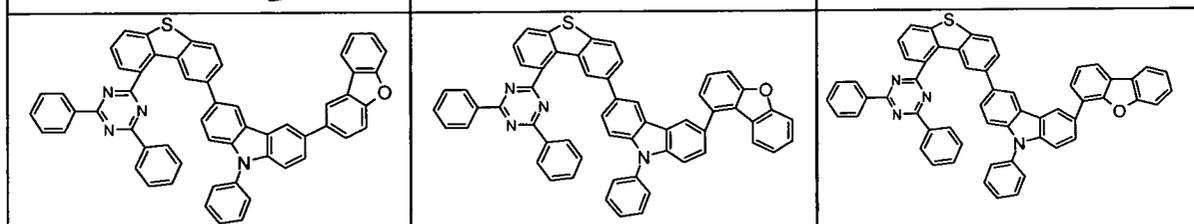
10



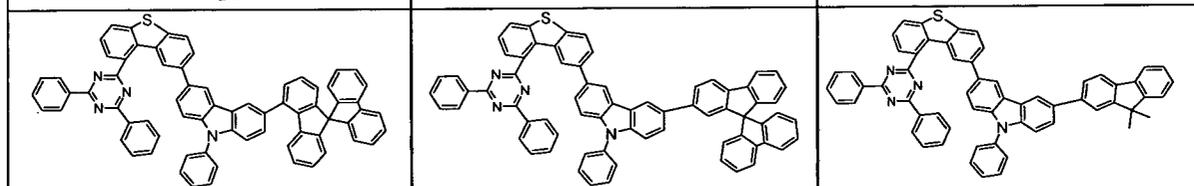
15



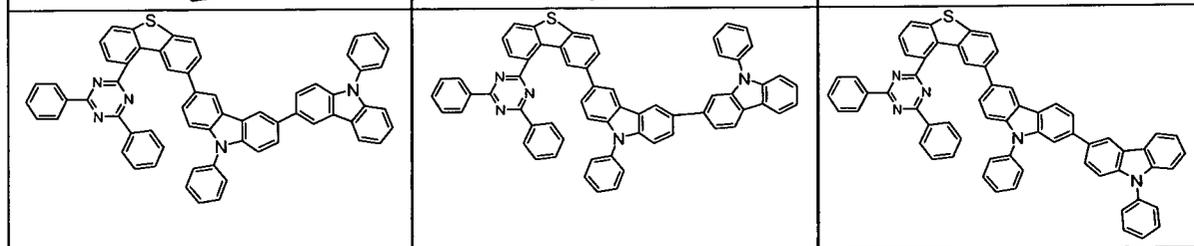
20



25



30



35

5

10

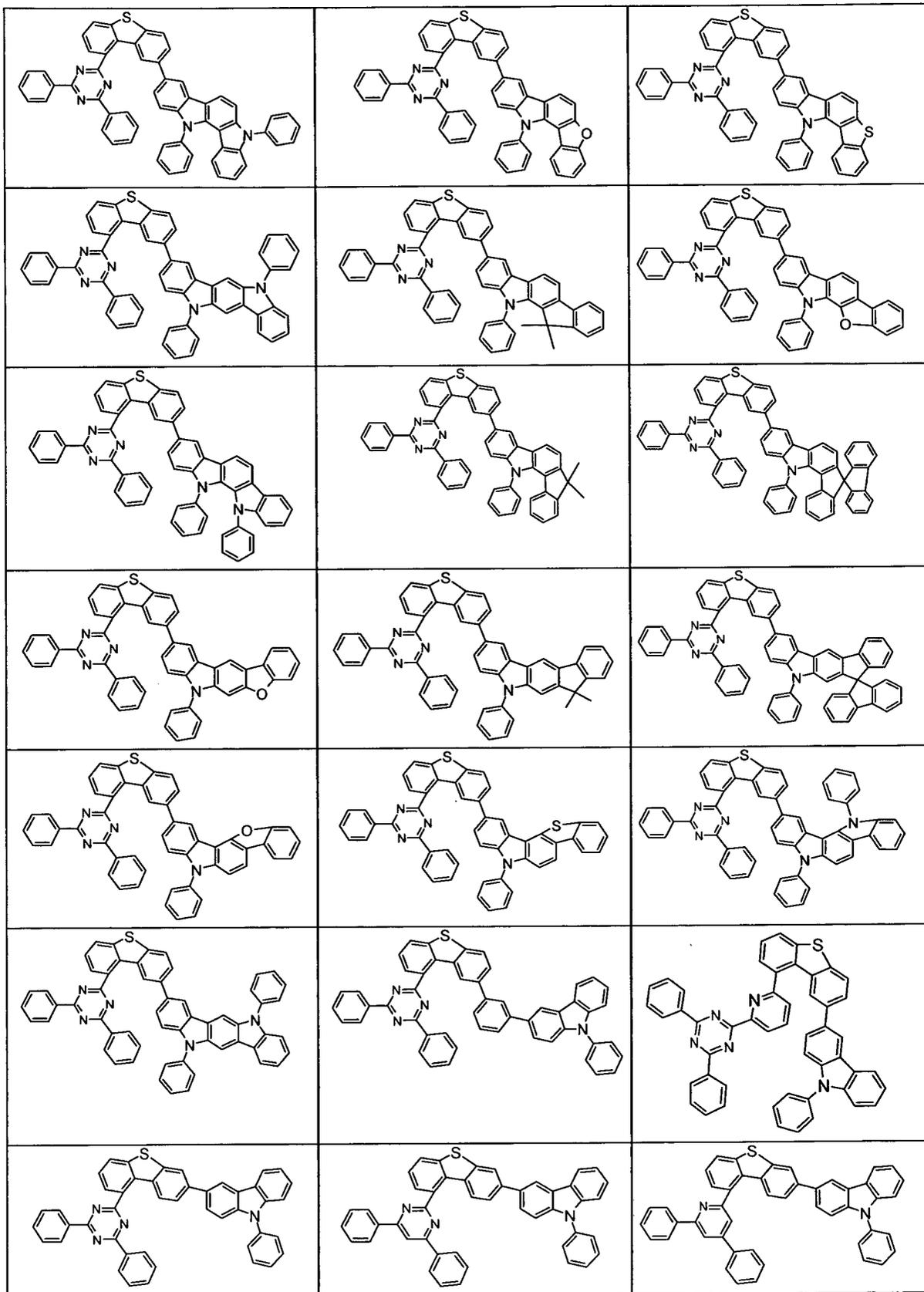
15

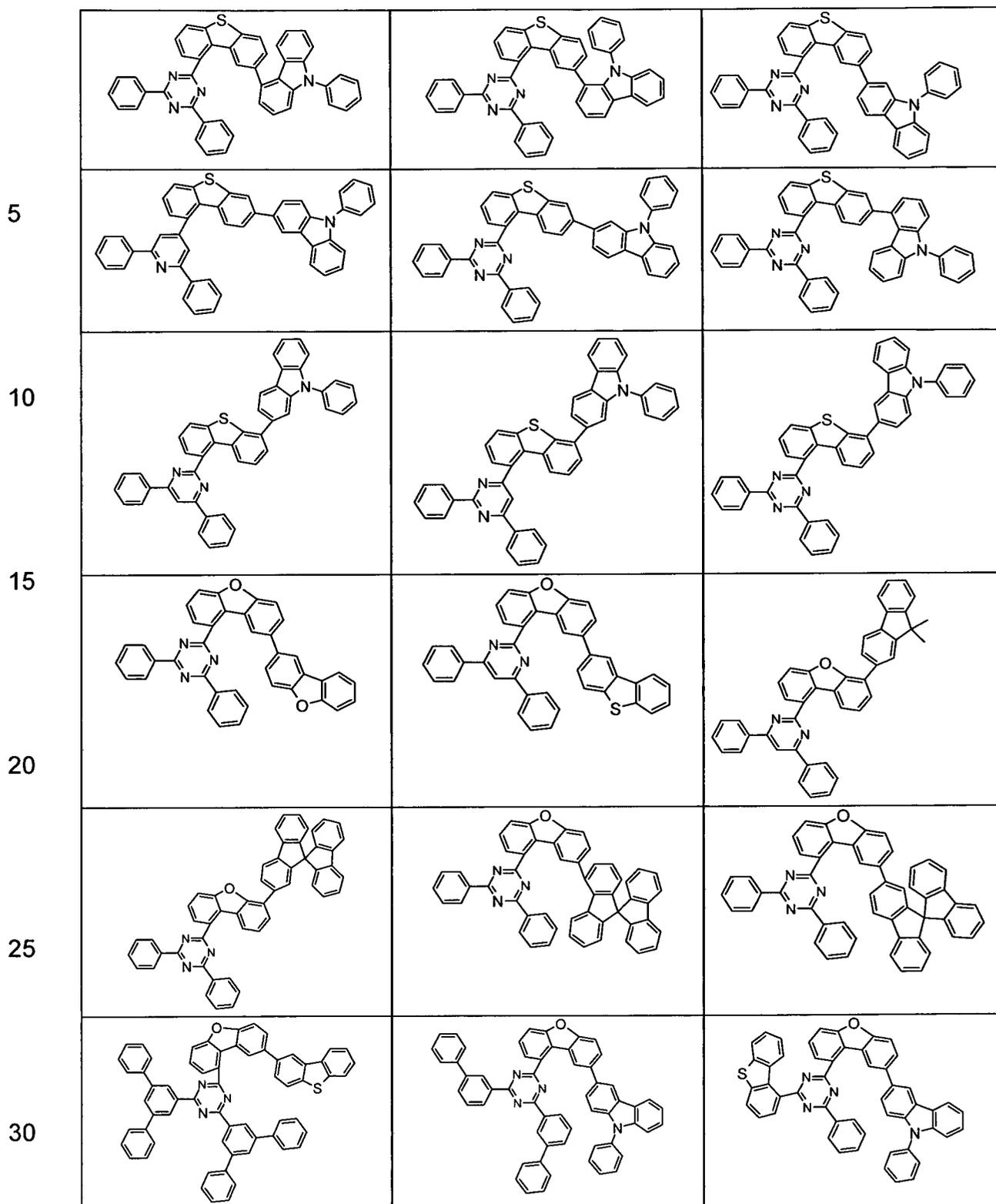
20

25

30

35





5

10

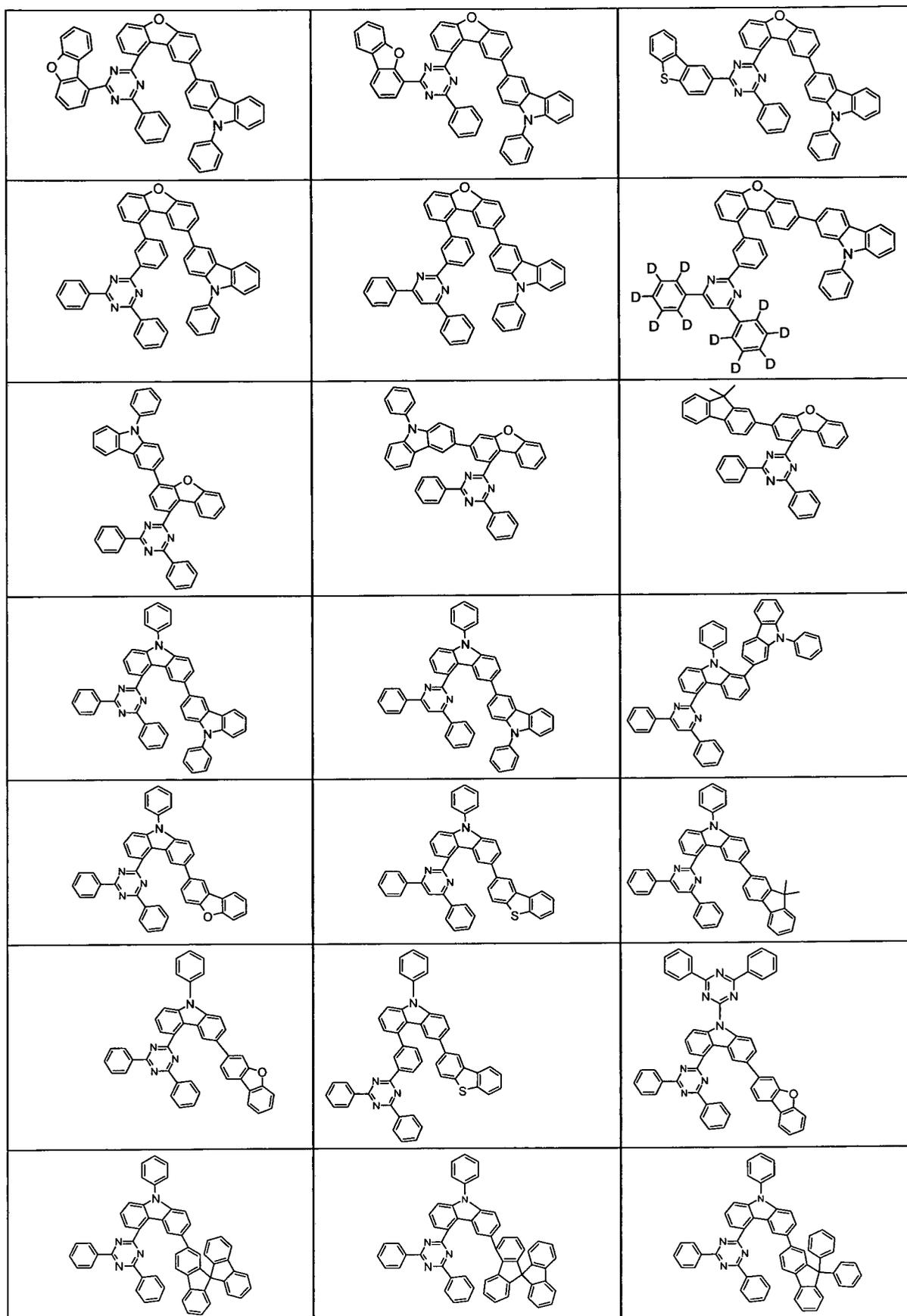
15

20

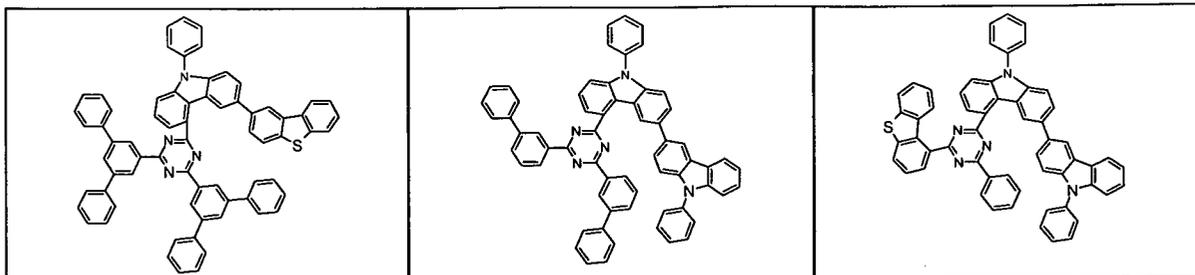
25

30

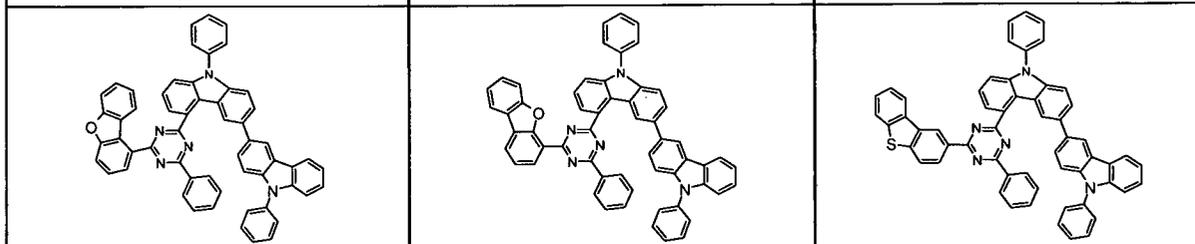
35



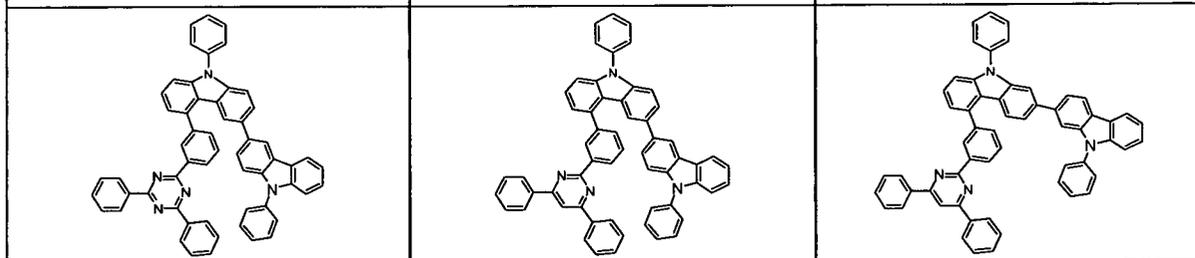
5



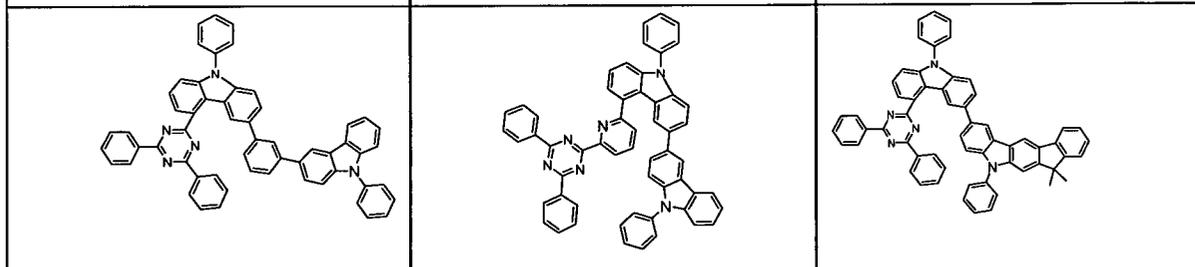
10



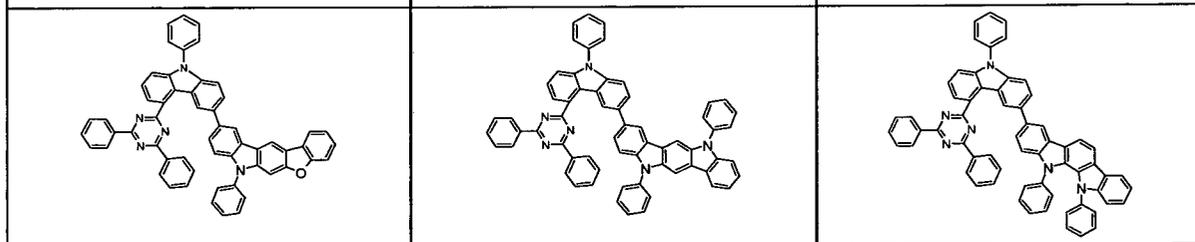
15



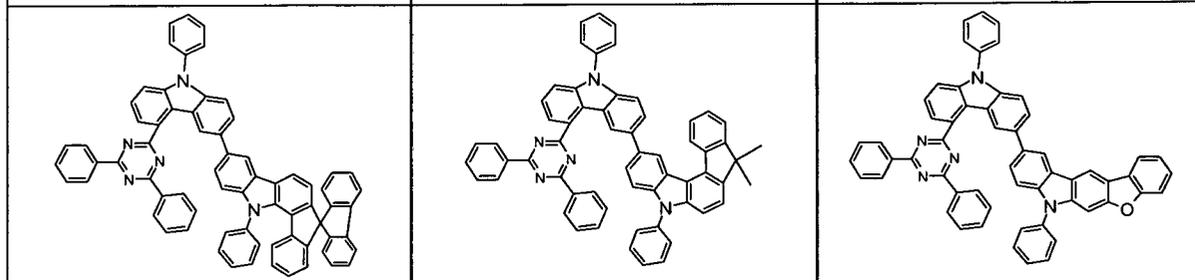
20



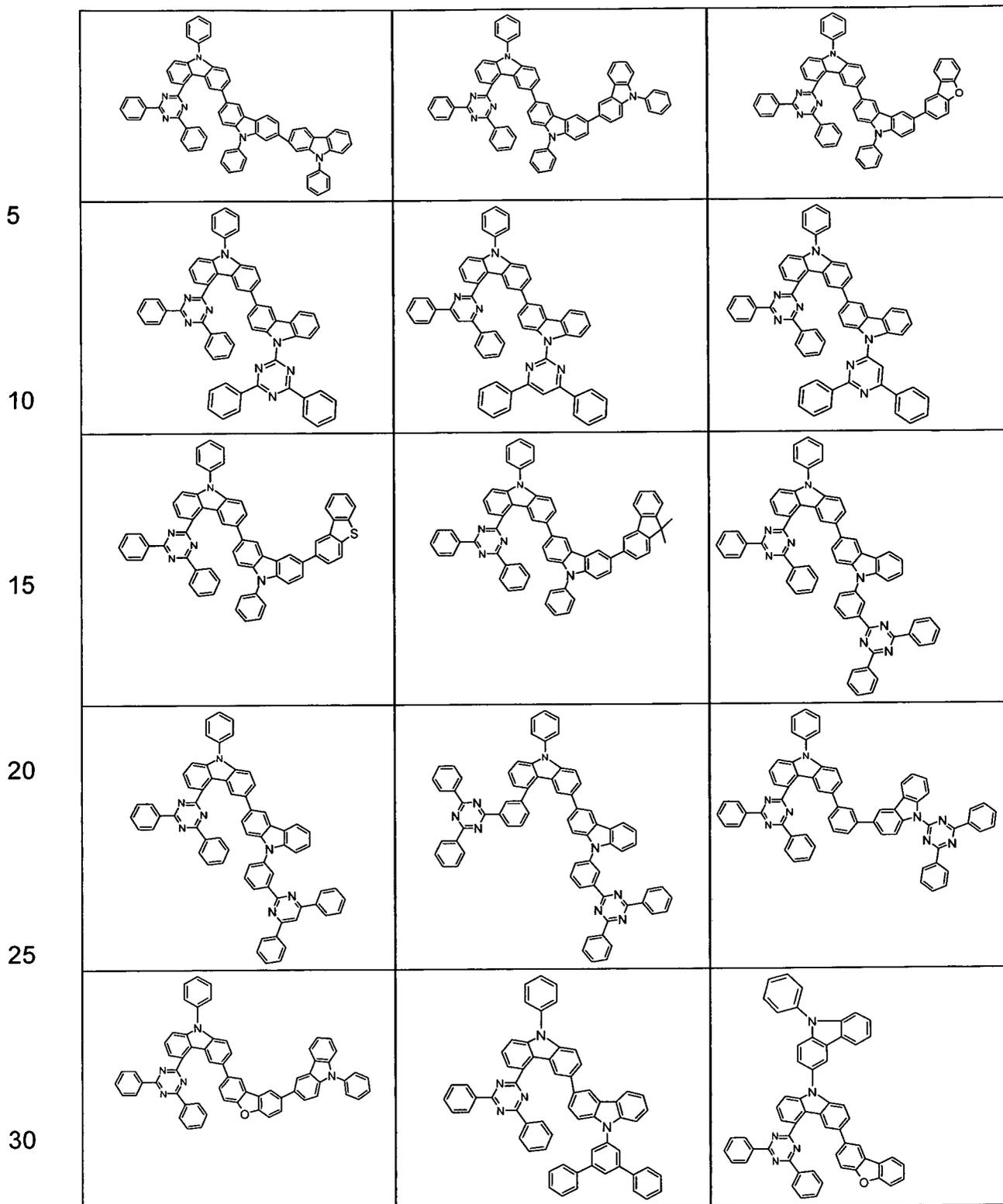
25



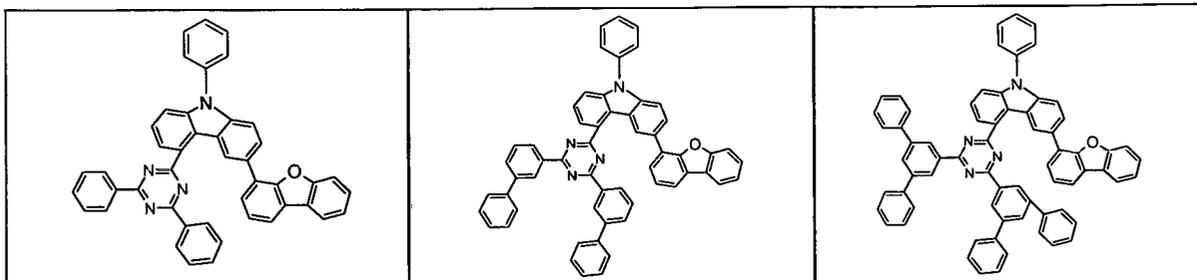
30



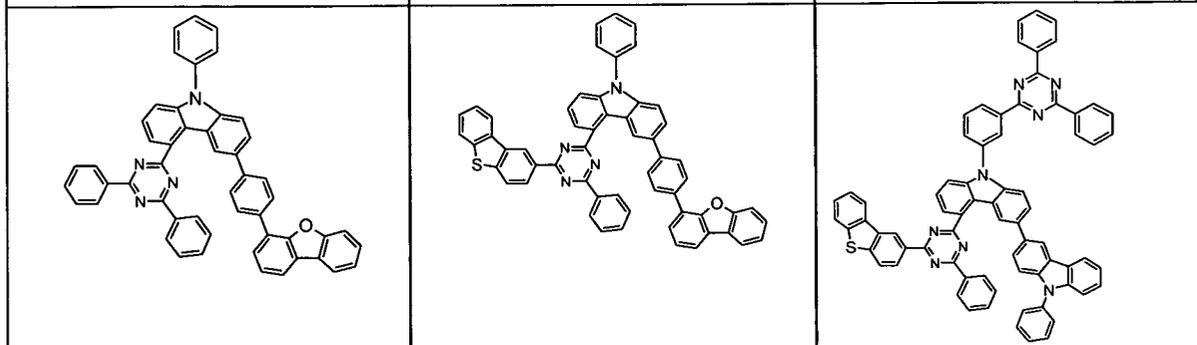
35



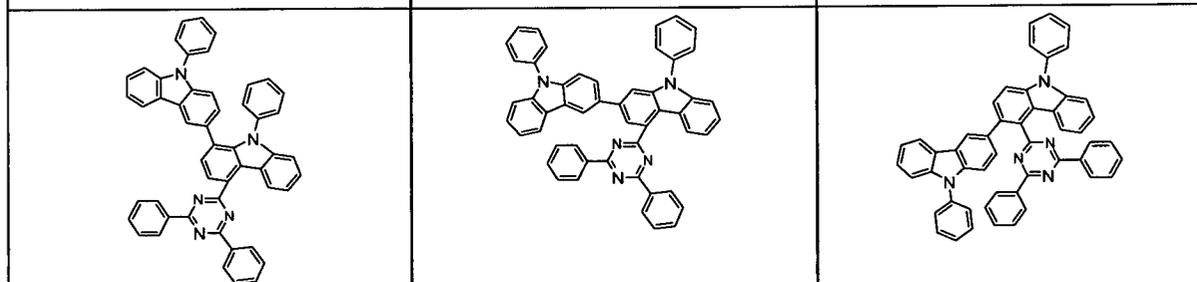
5



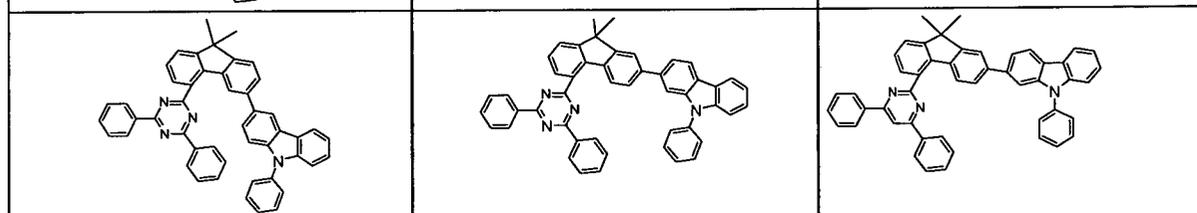
10



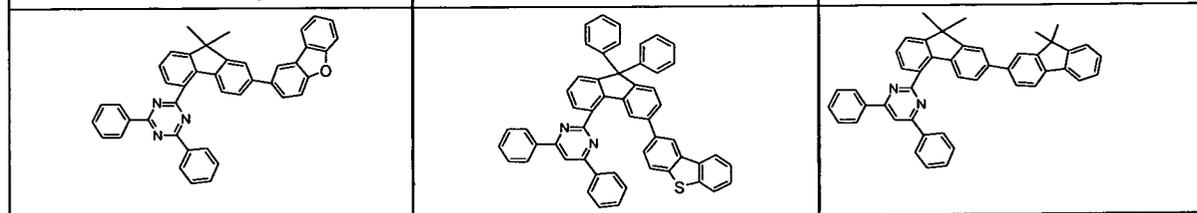
15



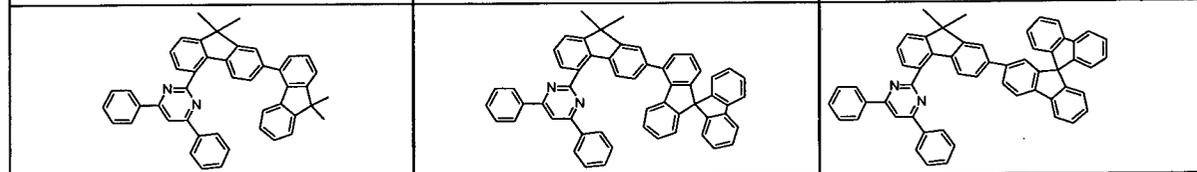
20



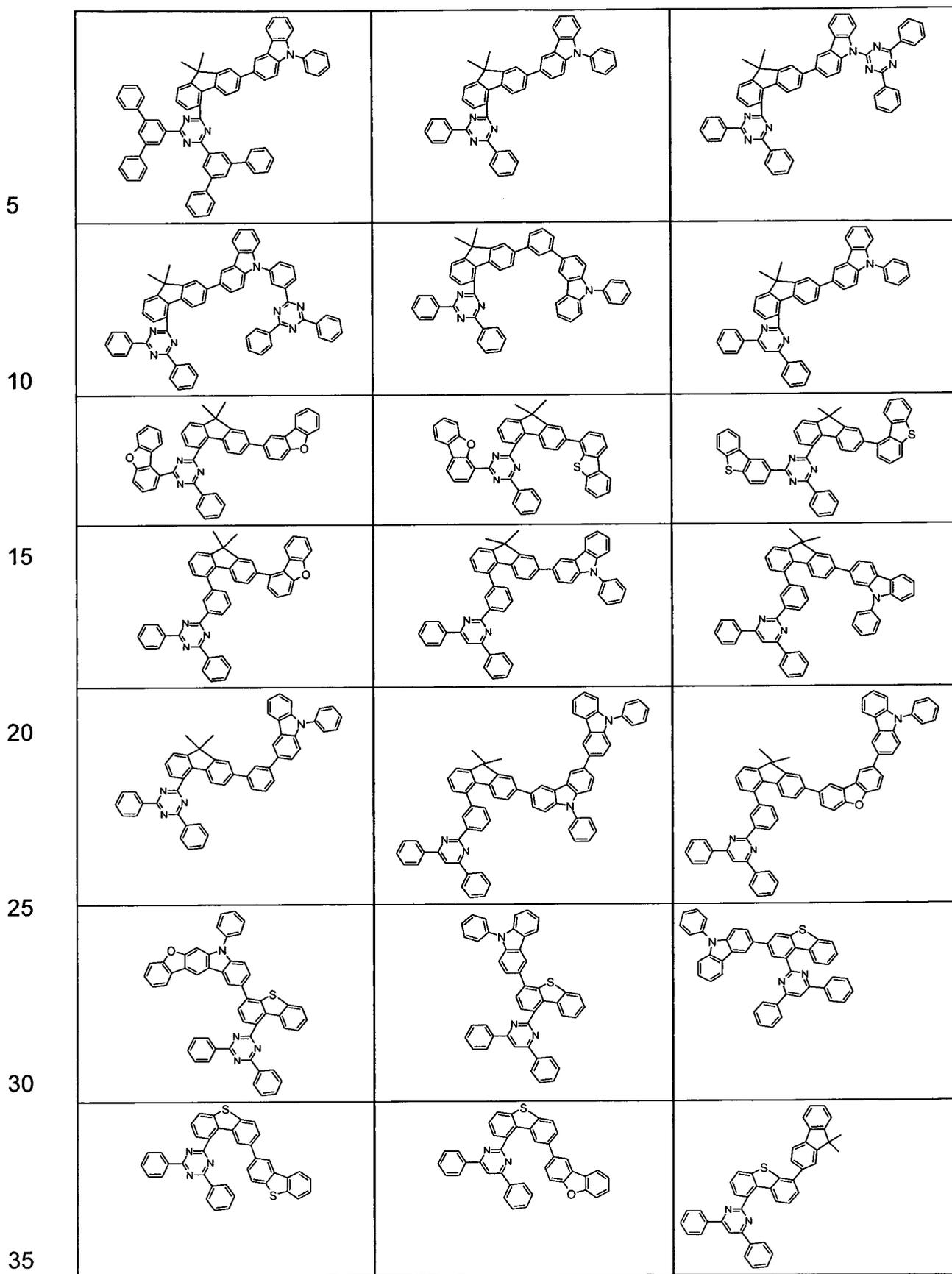
25



30



35



5

10

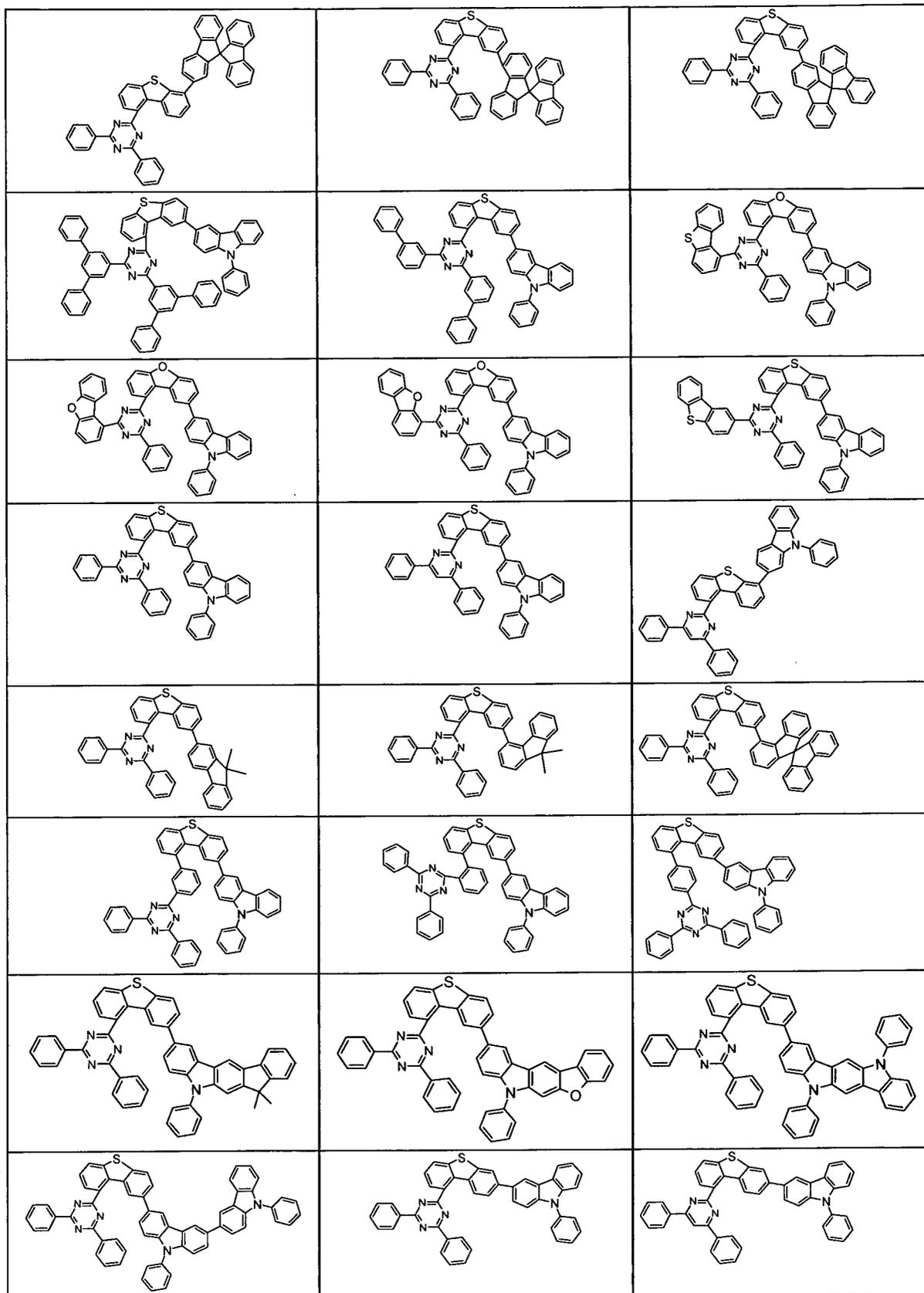
15

20

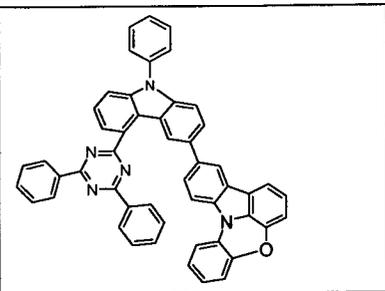
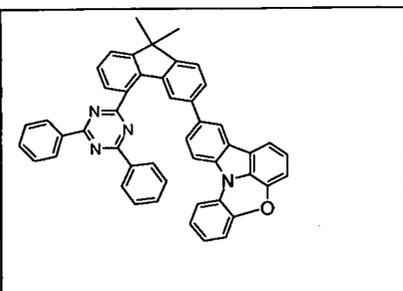
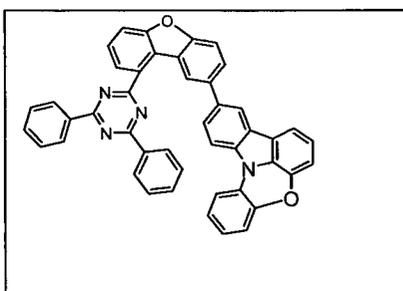
25

30

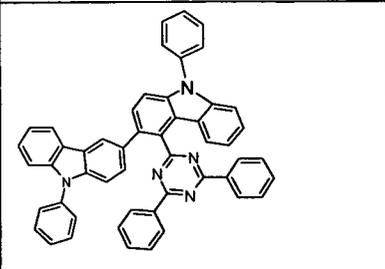
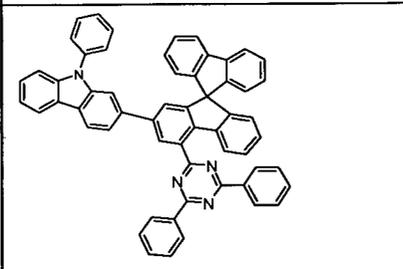
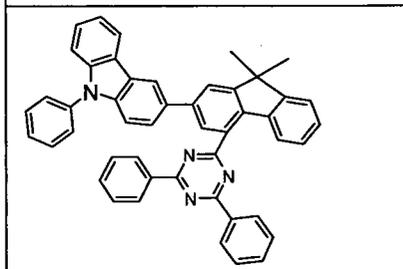
35



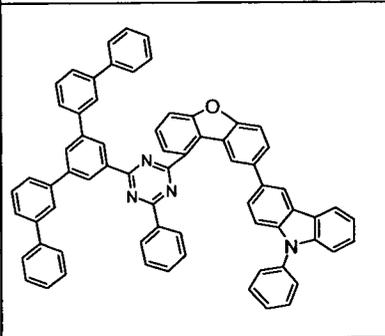
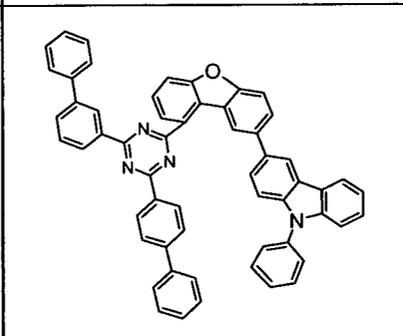
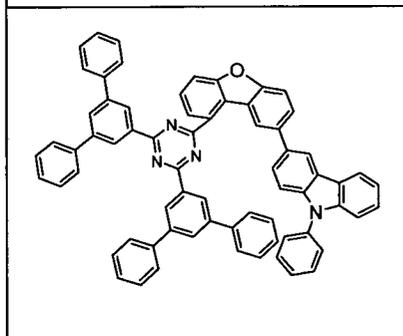
5



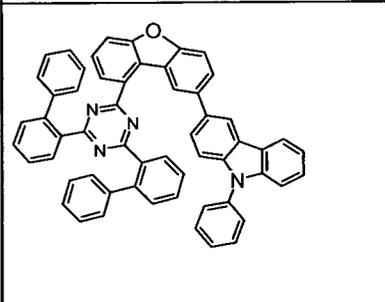
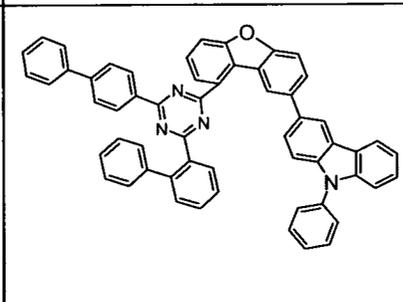
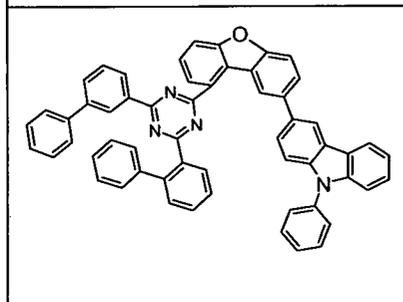
10



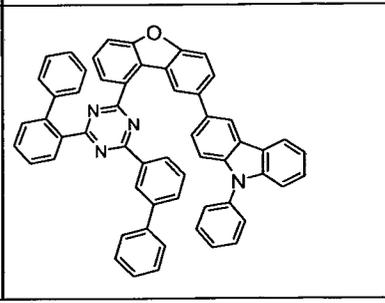
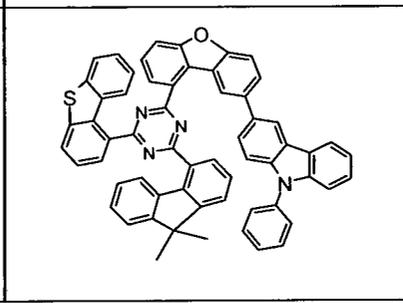
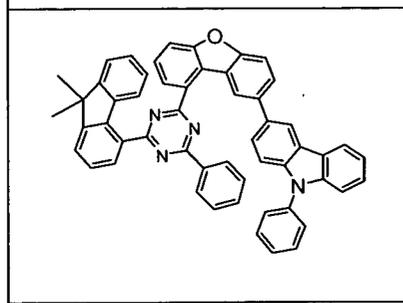
15



20



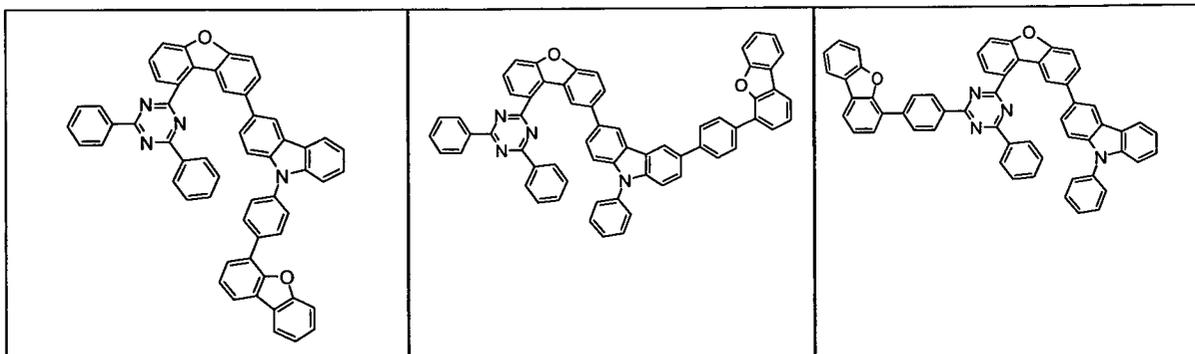
25



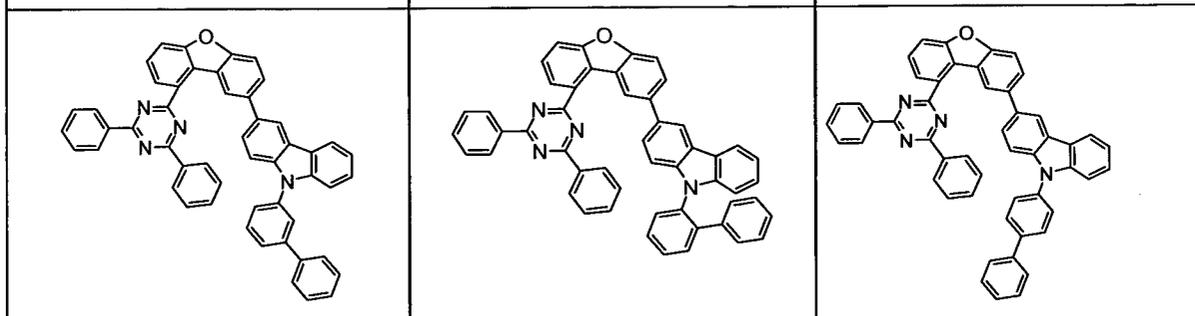
30

35

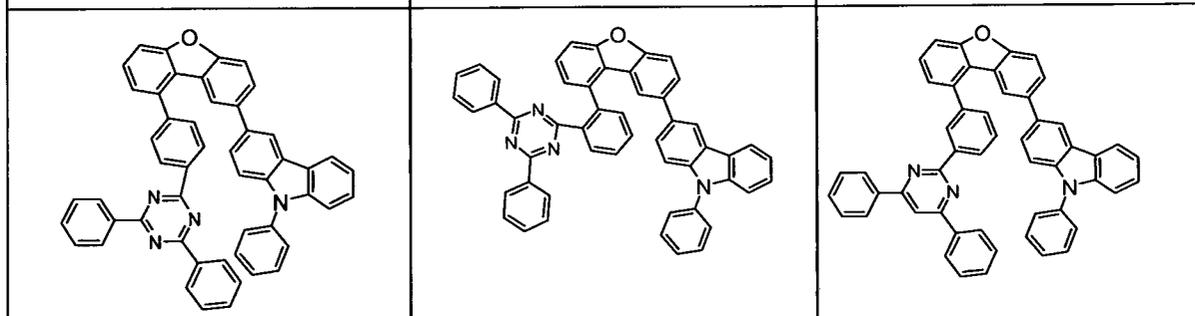
5



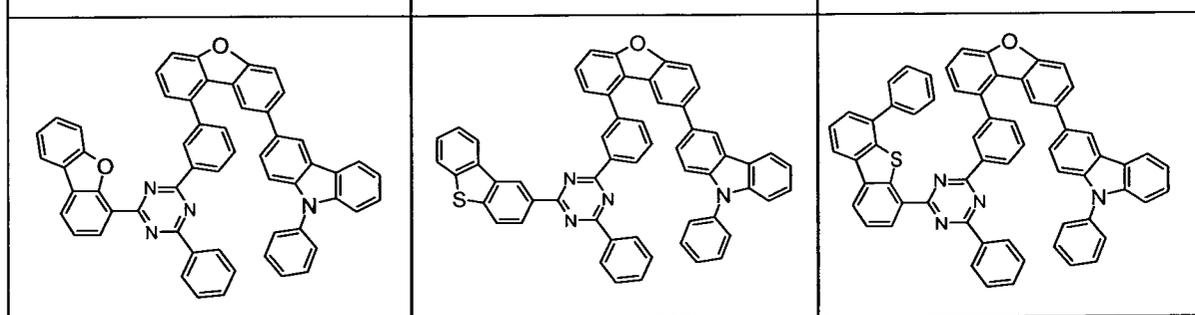
10



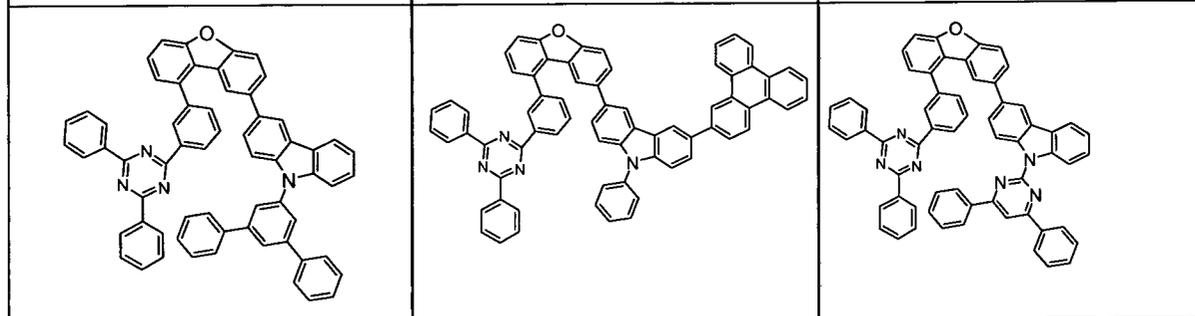
15



20



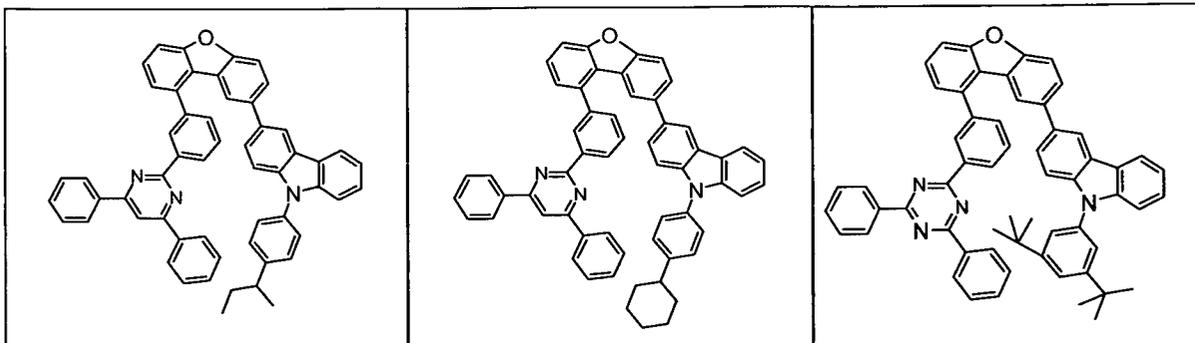
25



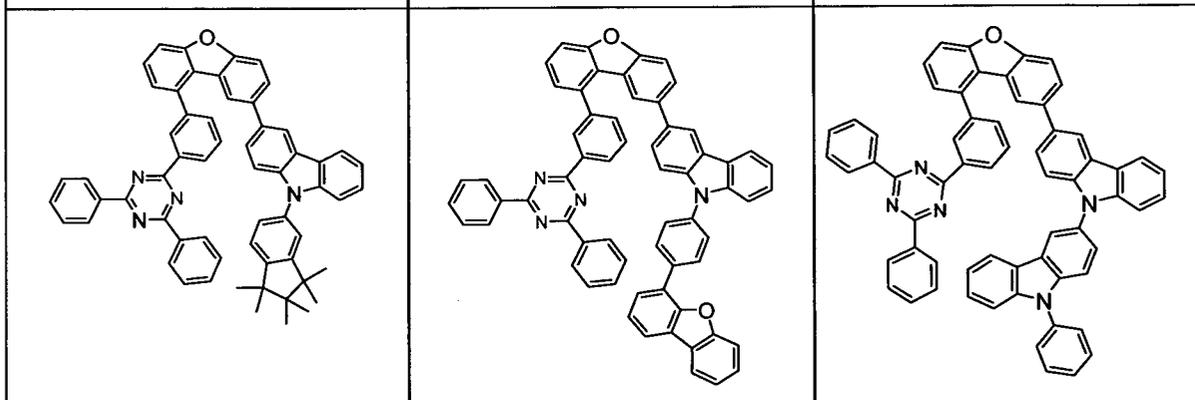
30

35

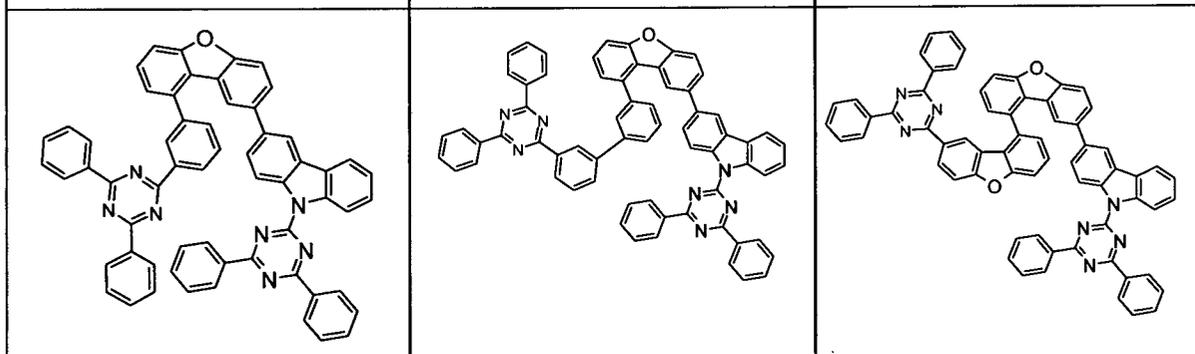
5



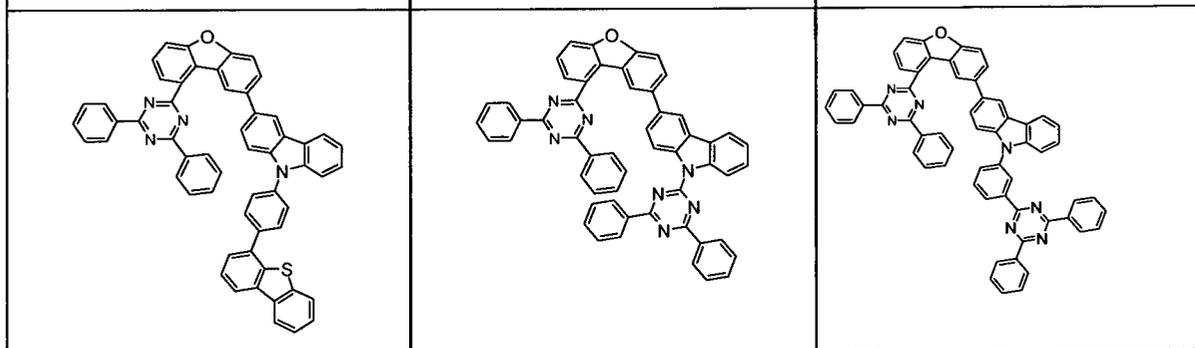
10



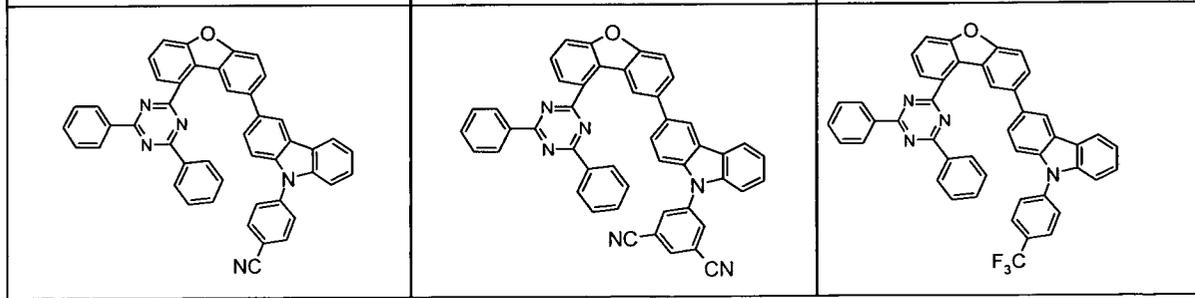
15



20

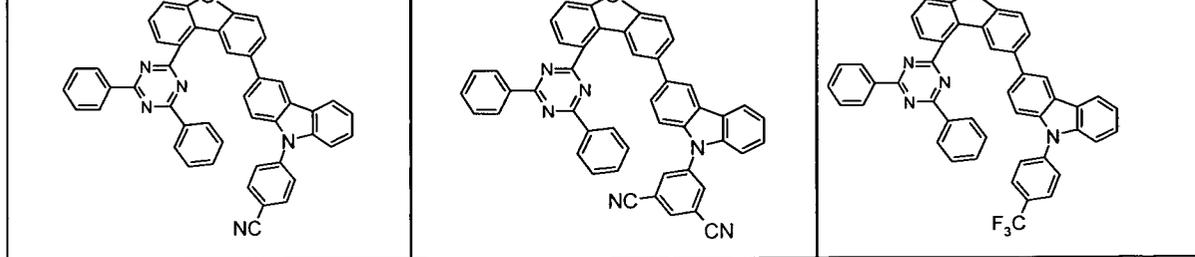


25

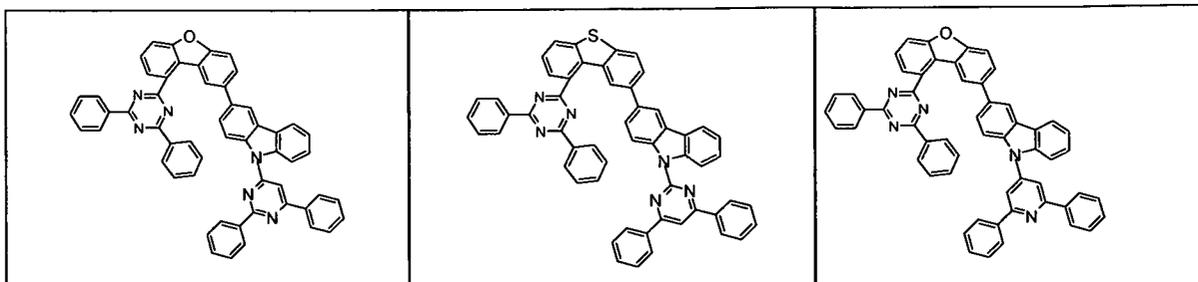


30

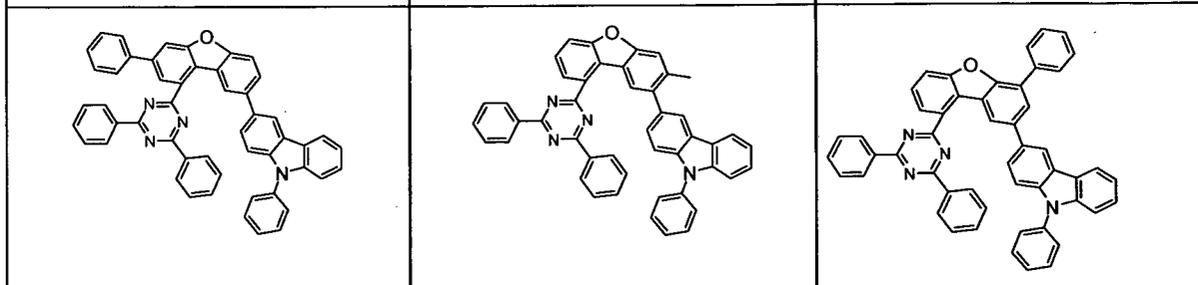
35



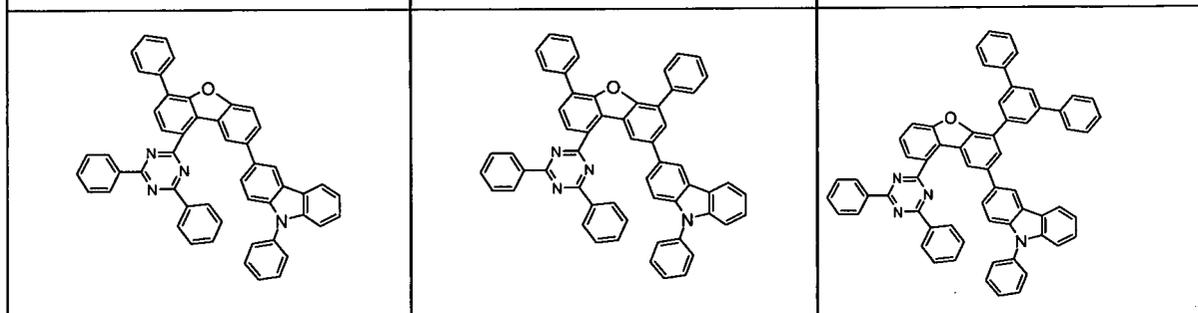
5



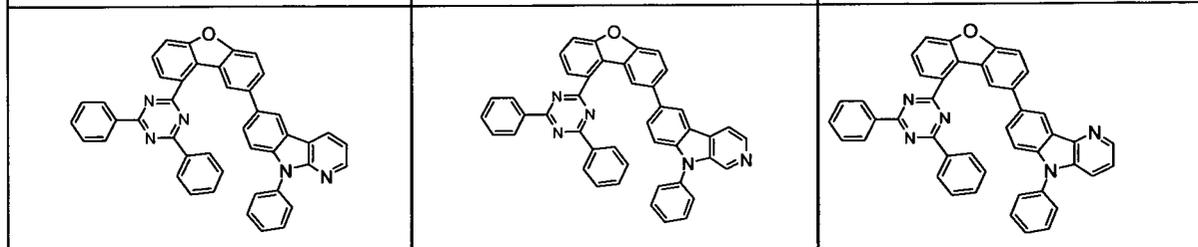
10



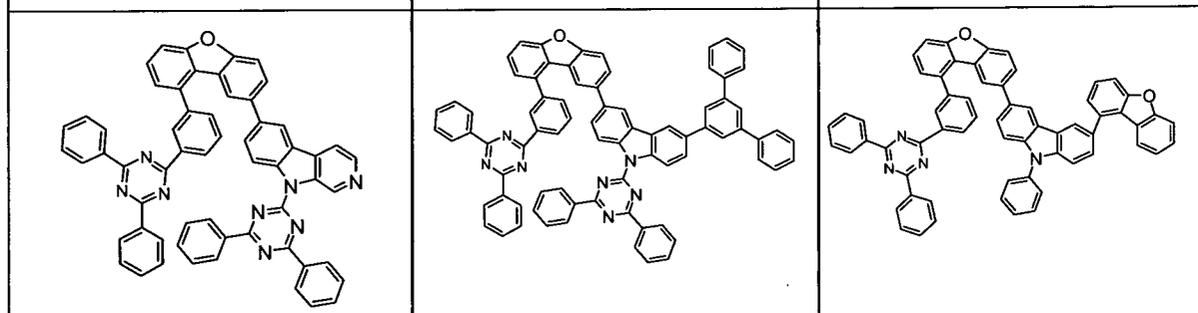
15



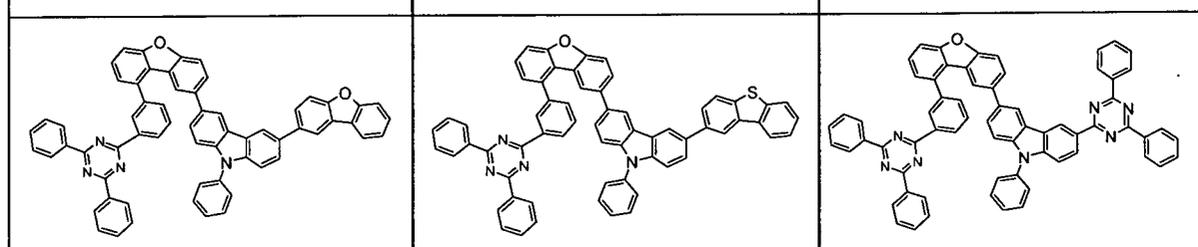
20



25

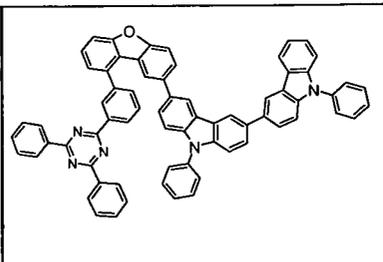
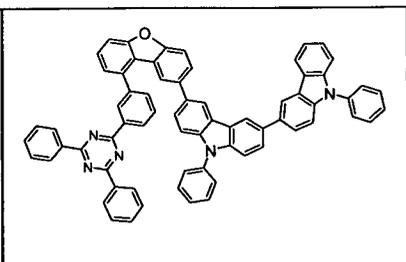
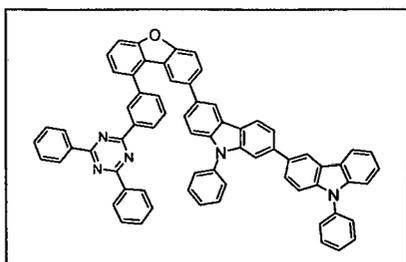


30

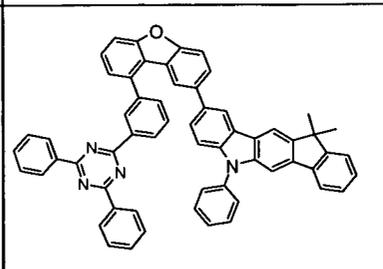
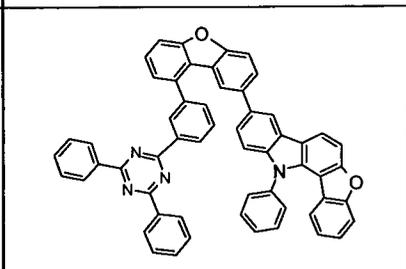
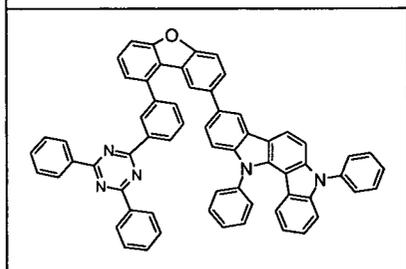


35

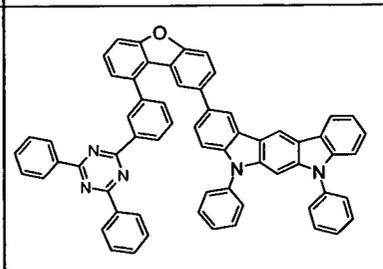
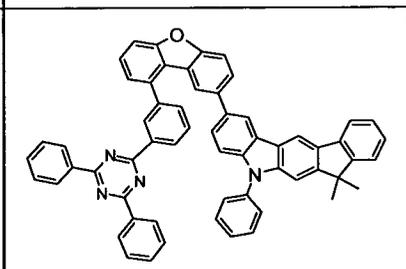
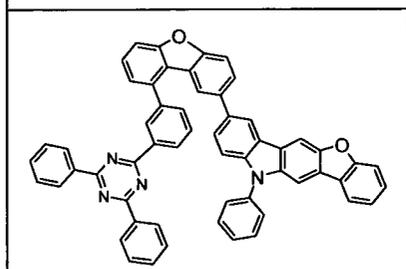
5



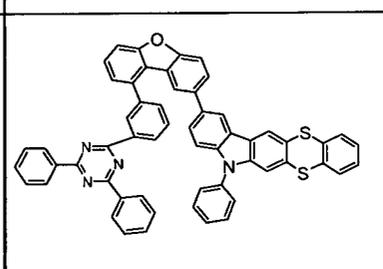
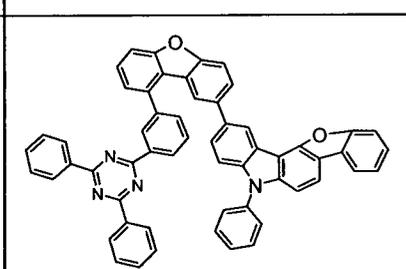
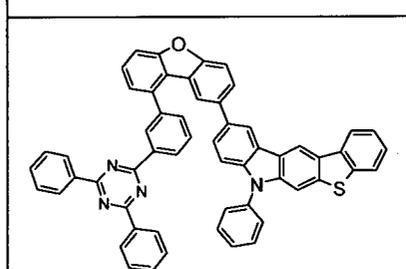
10



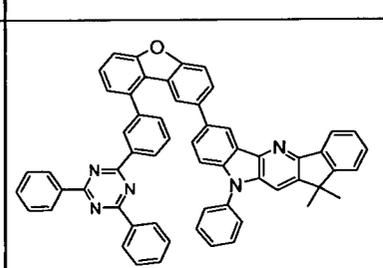
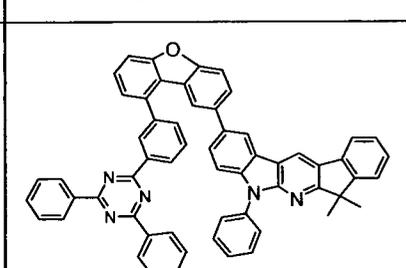
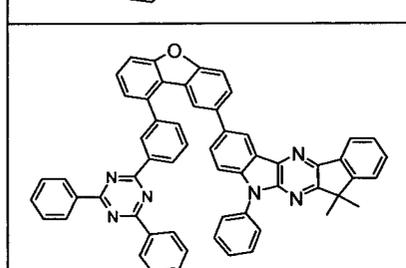
15



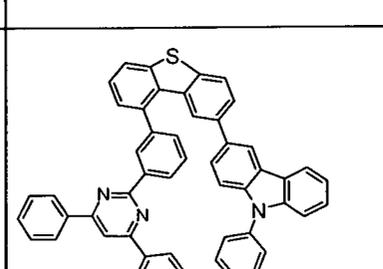
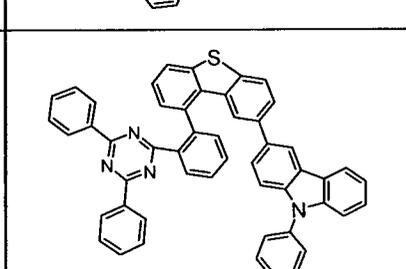
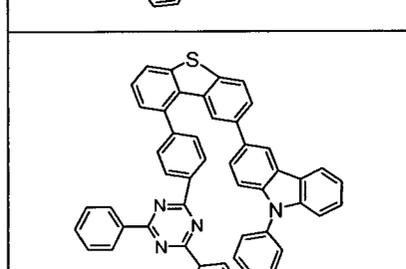
20



25

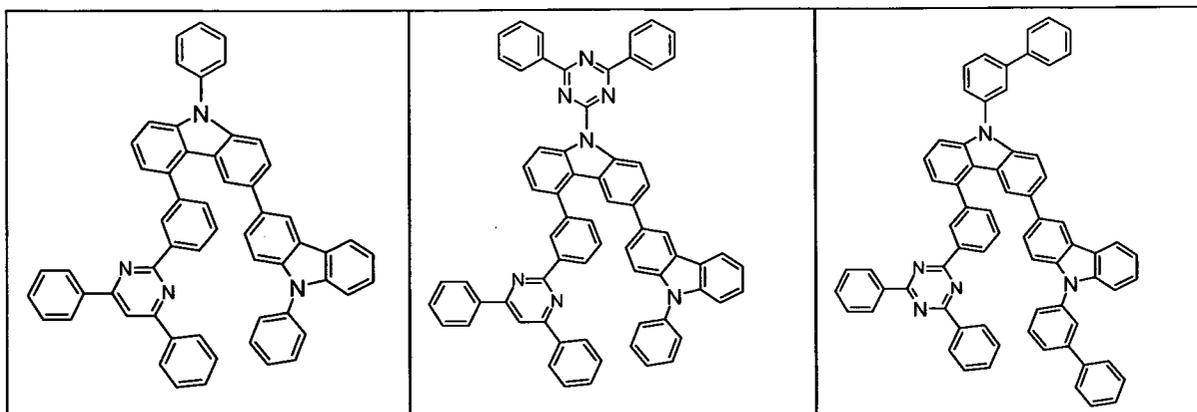


30

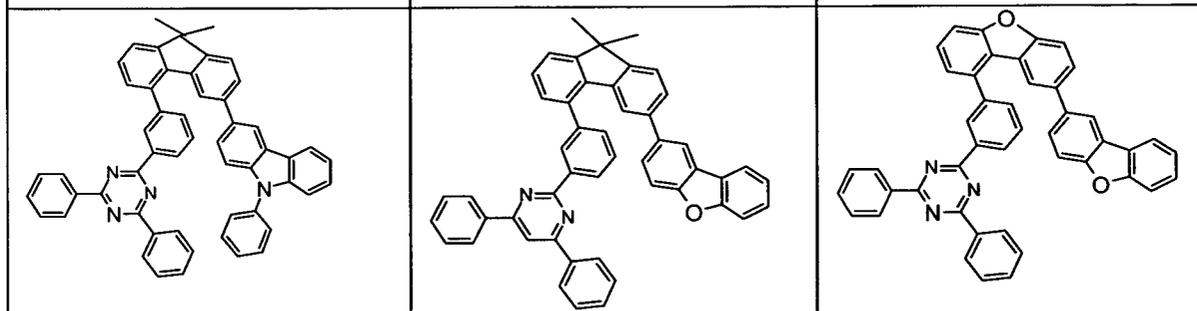


35

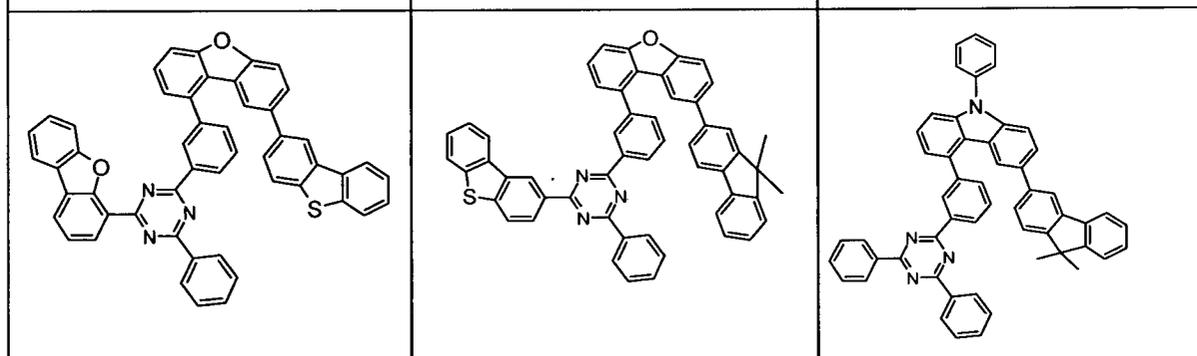
5



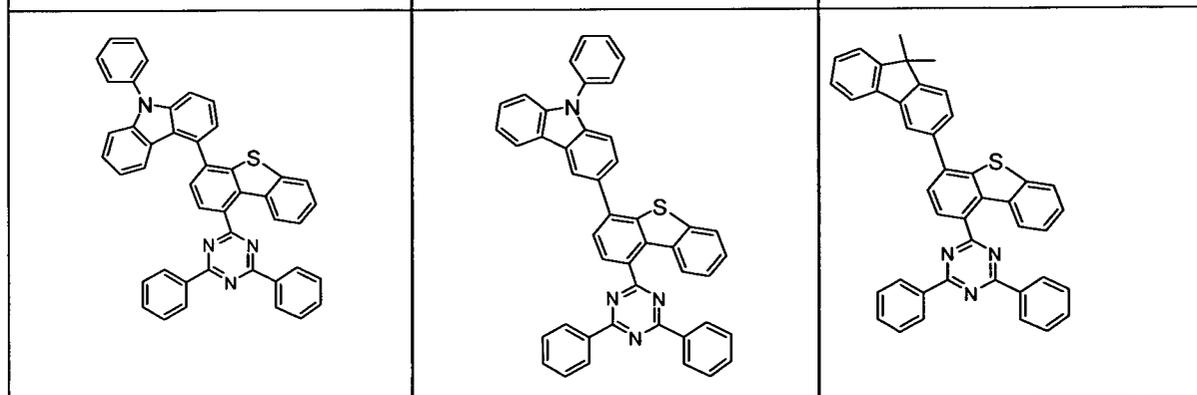
10



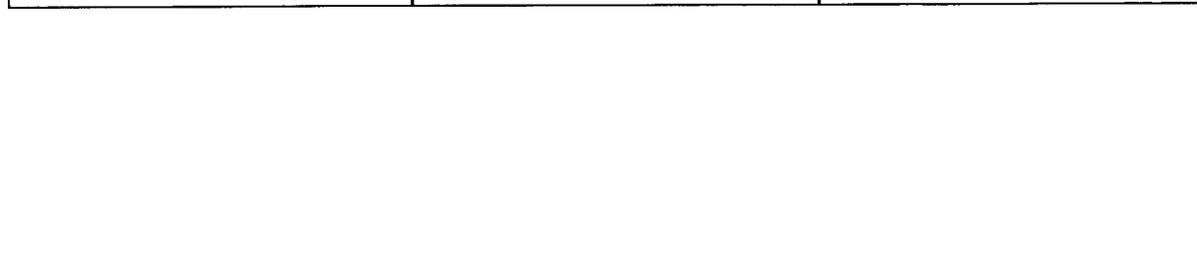
15



20



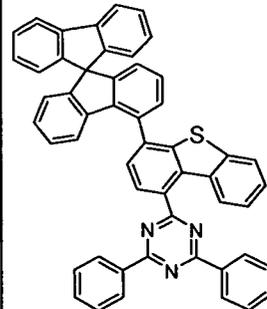
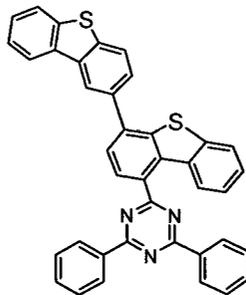
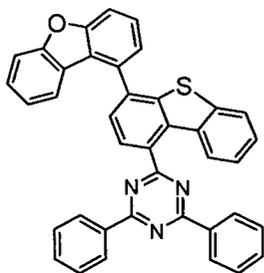
25



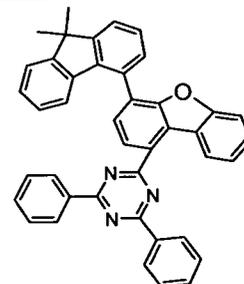
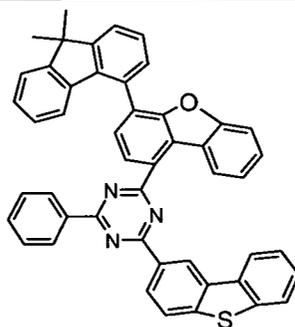
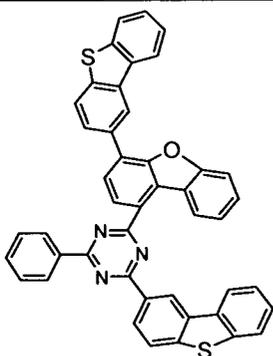
30

35

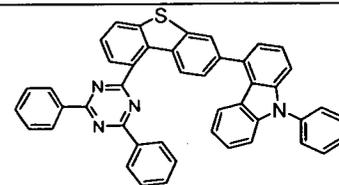
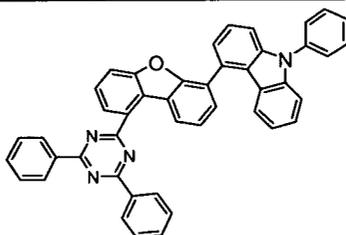
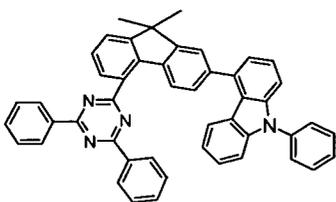
5



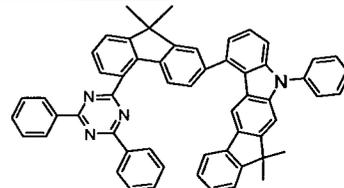
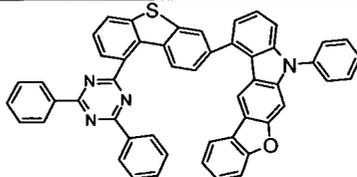
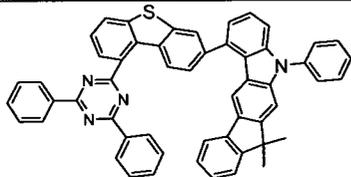
10



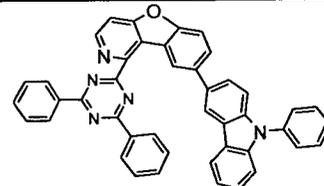
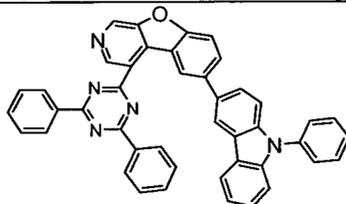
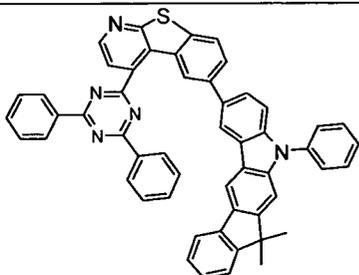
15



20



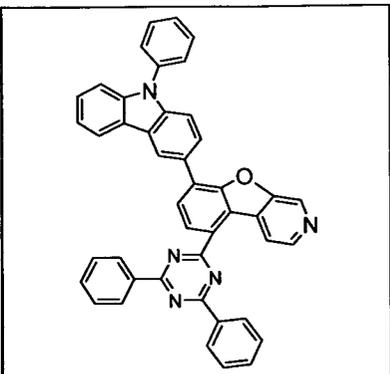
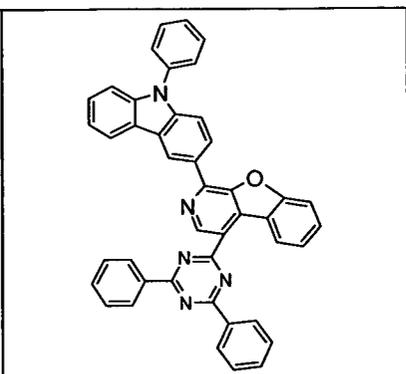
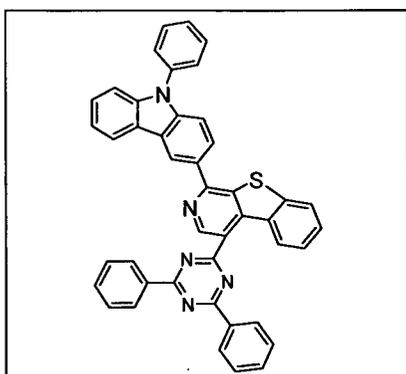
25



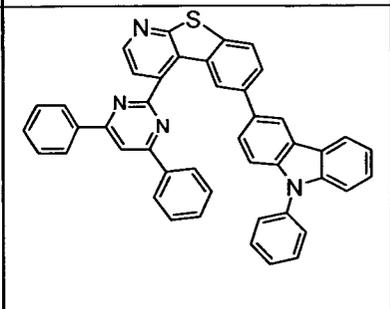
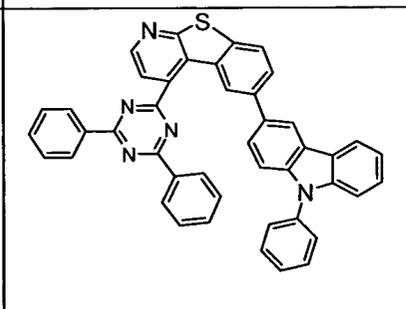
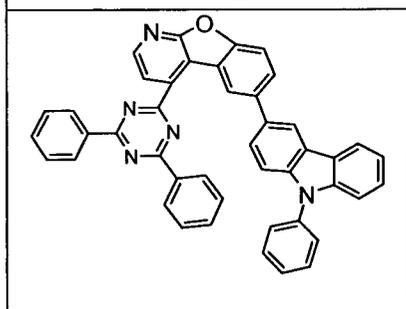
30

35

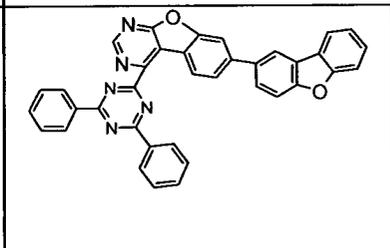
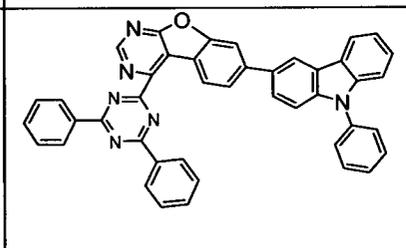
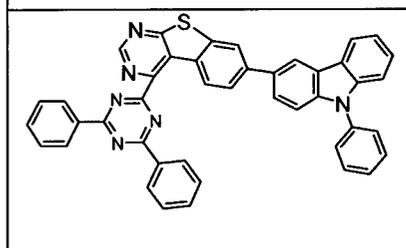
5



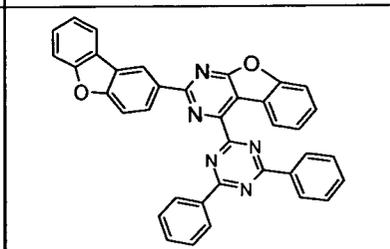
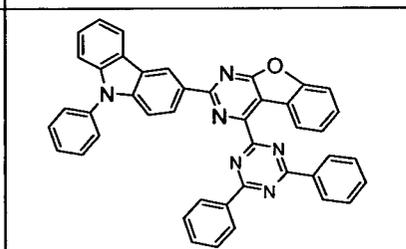
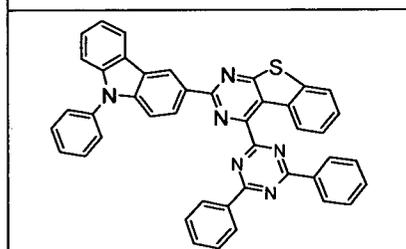
10



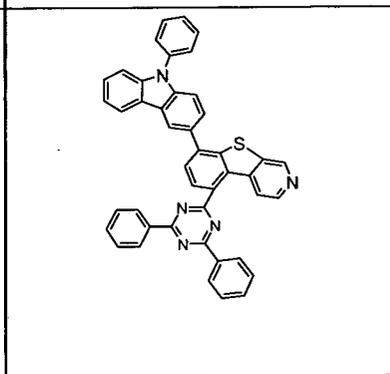
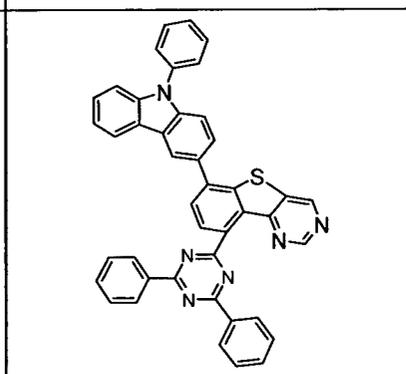
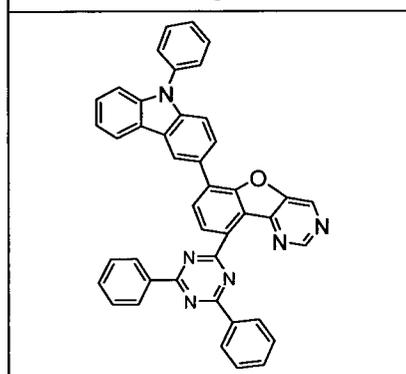
15



20



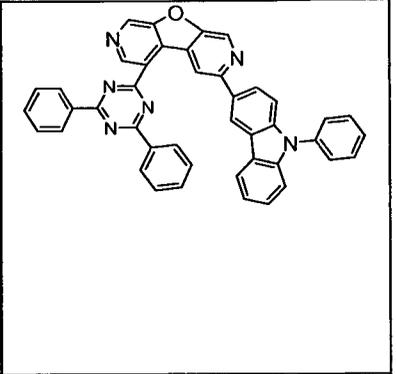
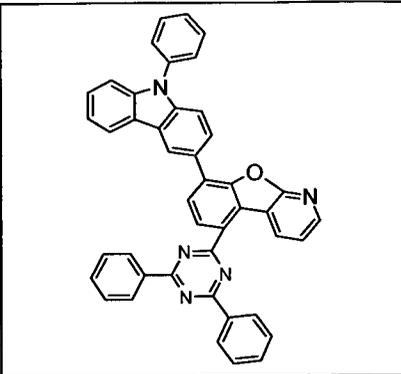
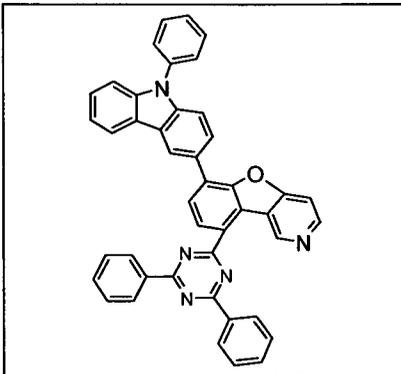
25



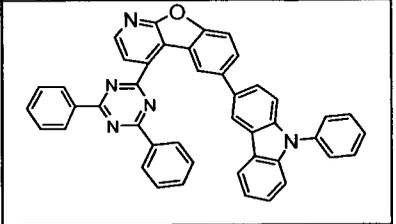
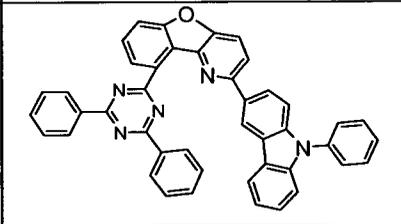
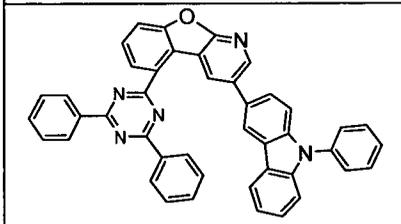
30

35

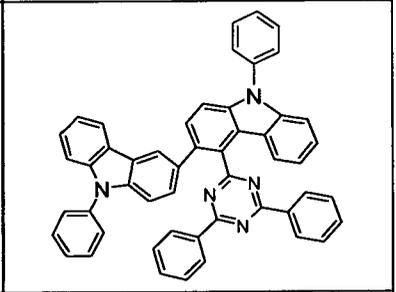
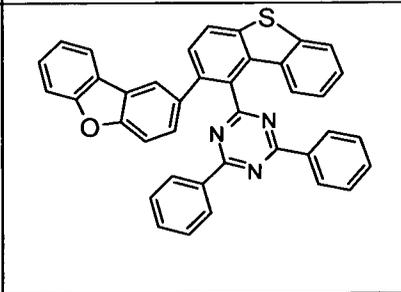
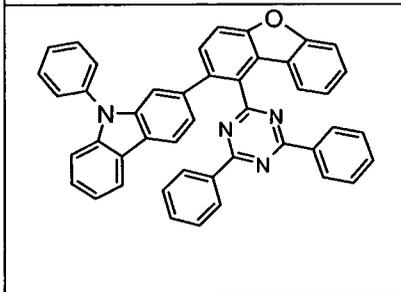
5



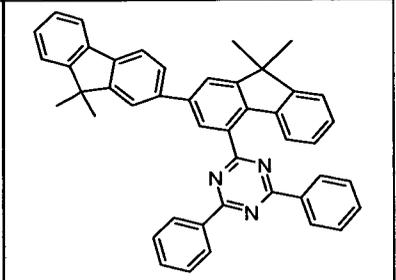
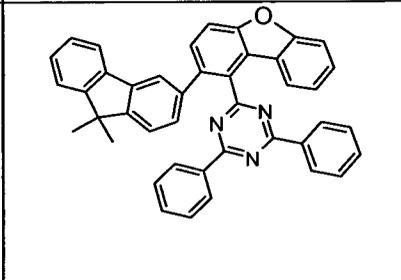
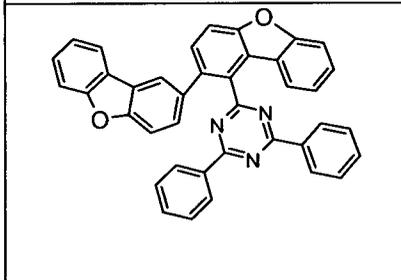
10



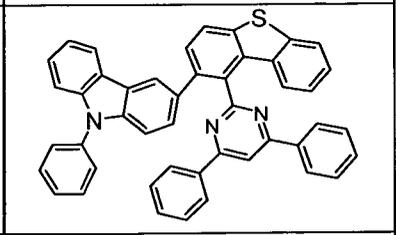
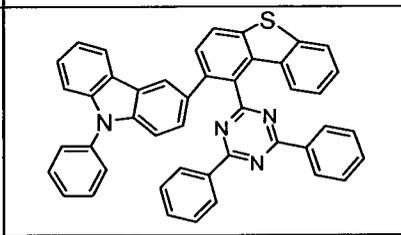
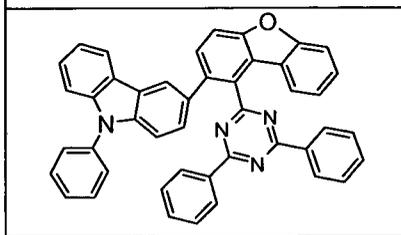
15



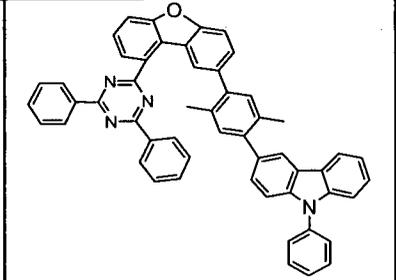
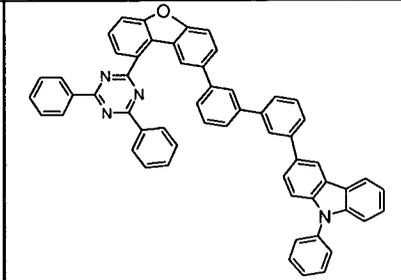
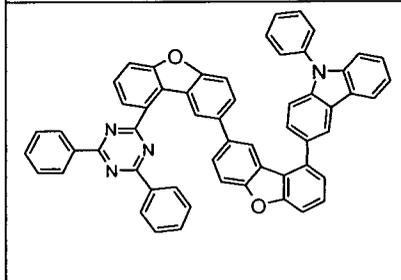
20



25

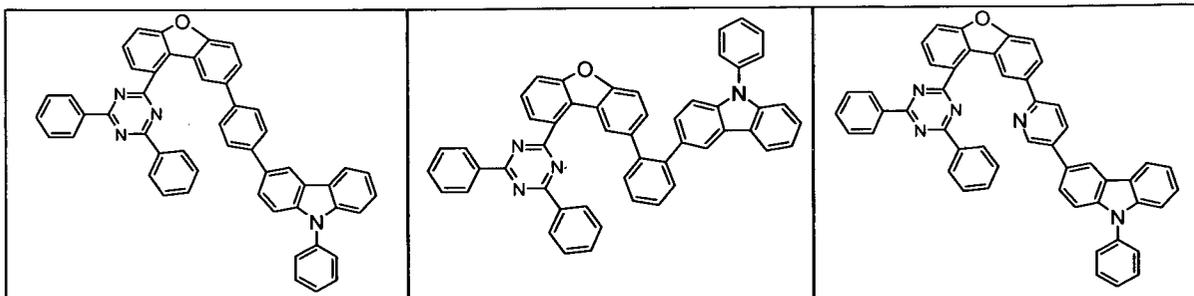


30

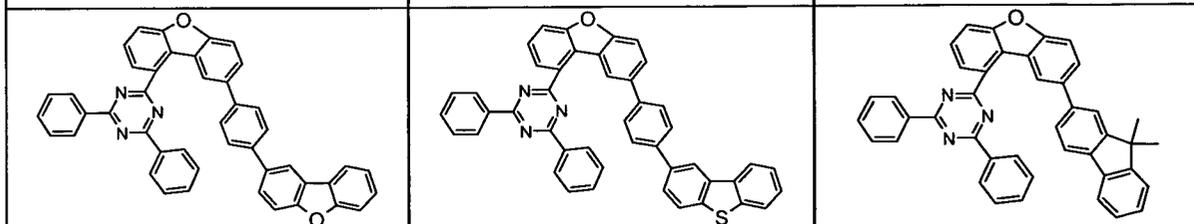


35

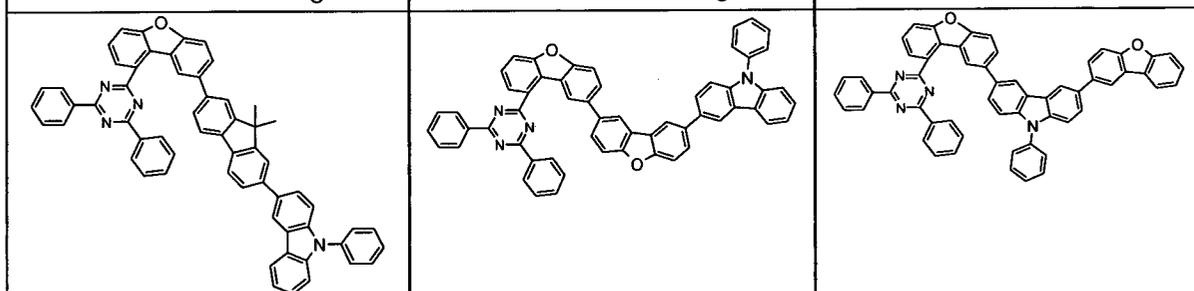
5



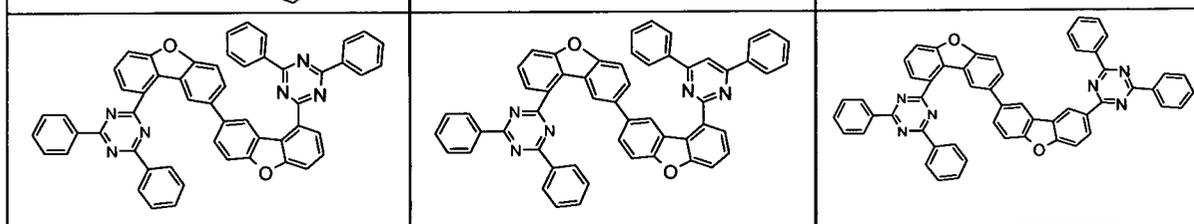
10



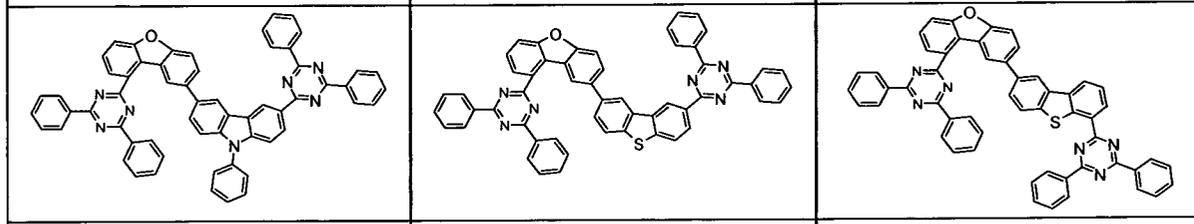
15



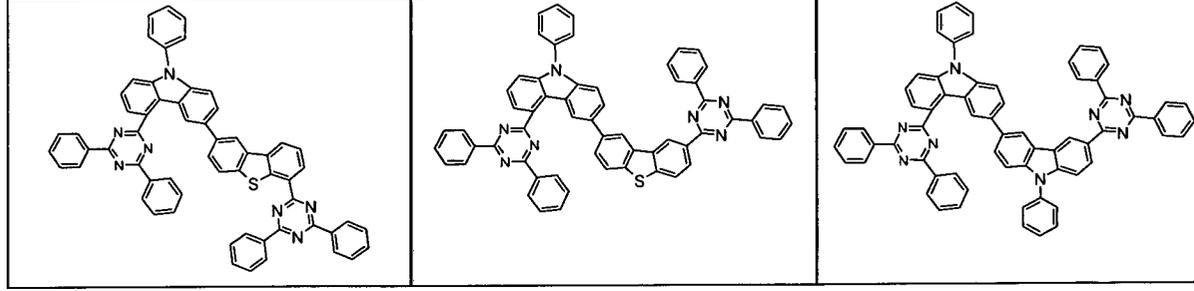
20



25



30



35

5

10

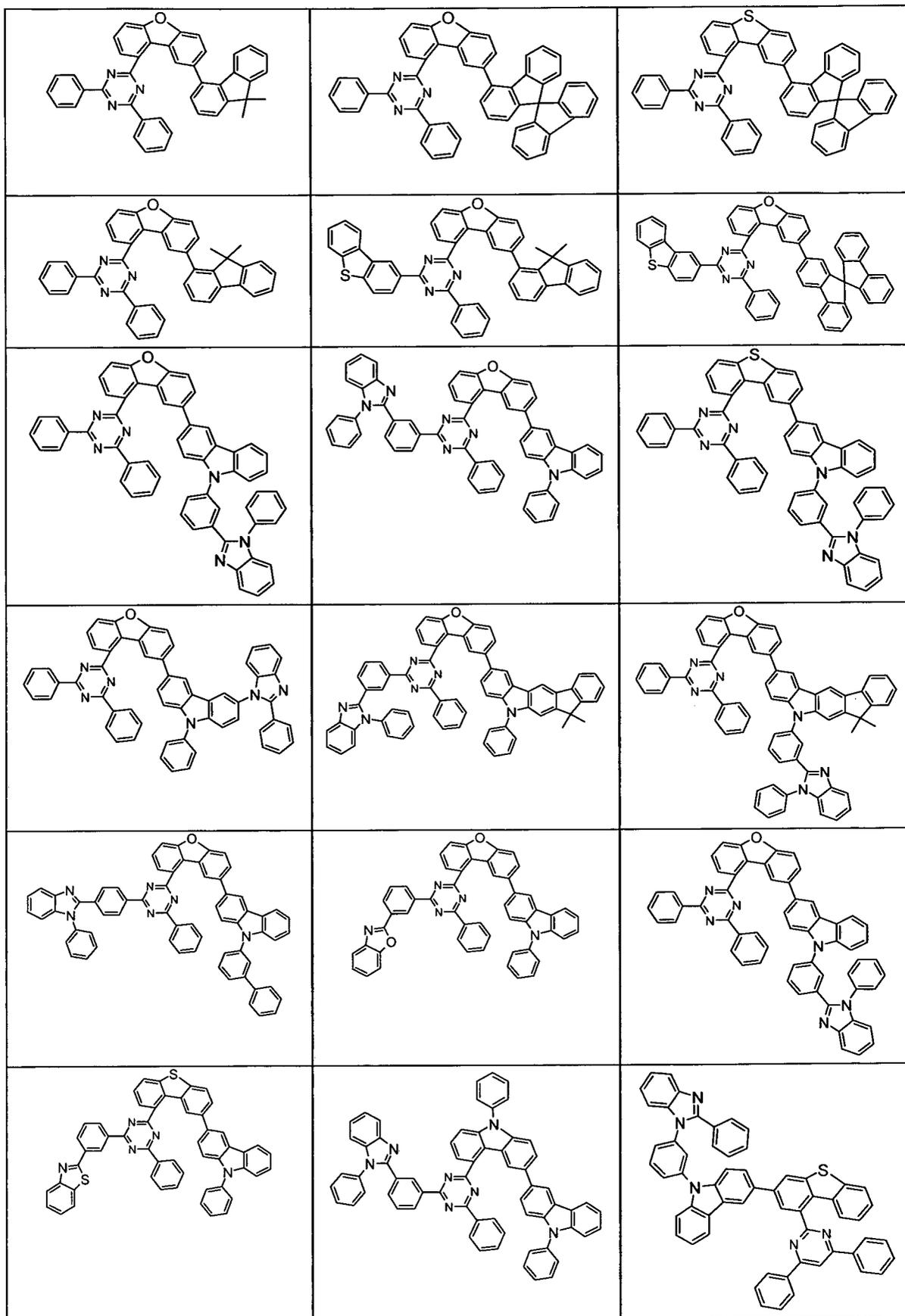
15

20

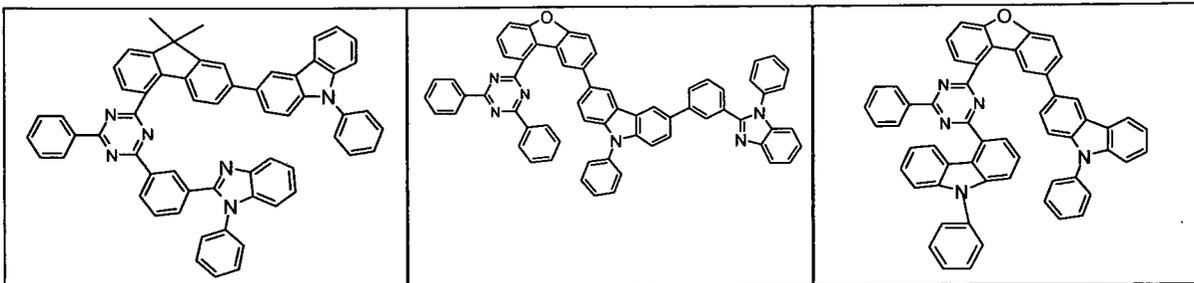
25

30

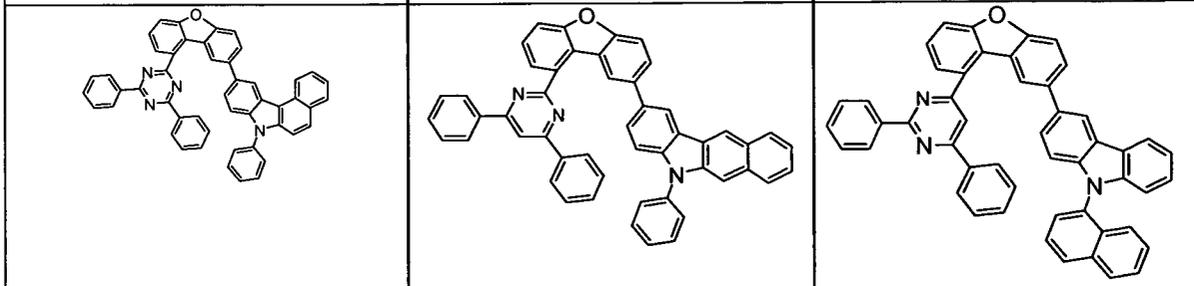
35



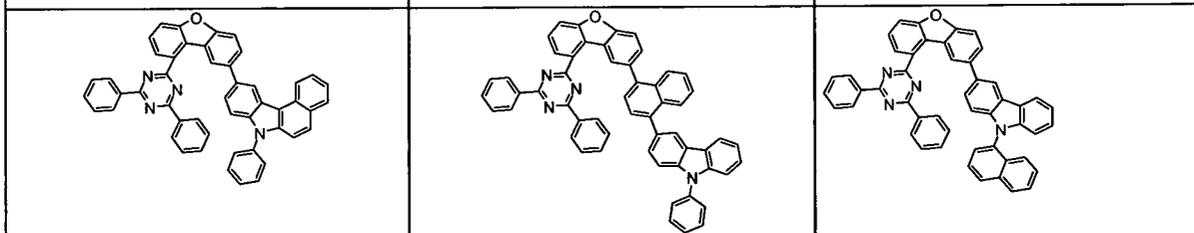
5



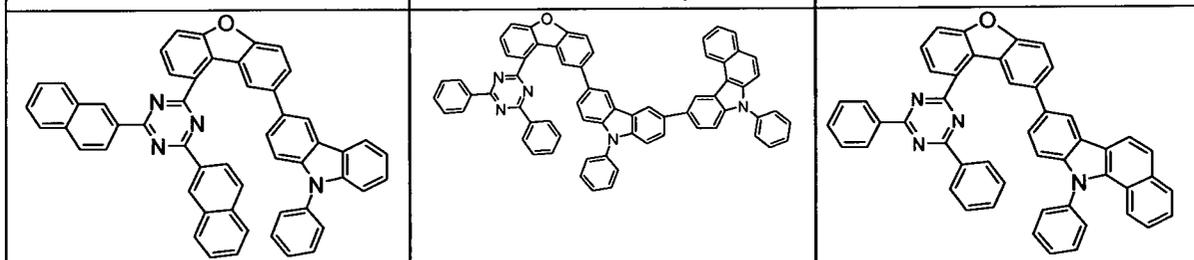
10



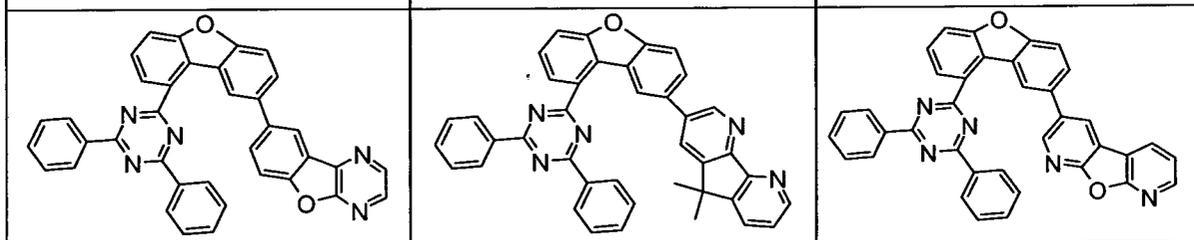
15



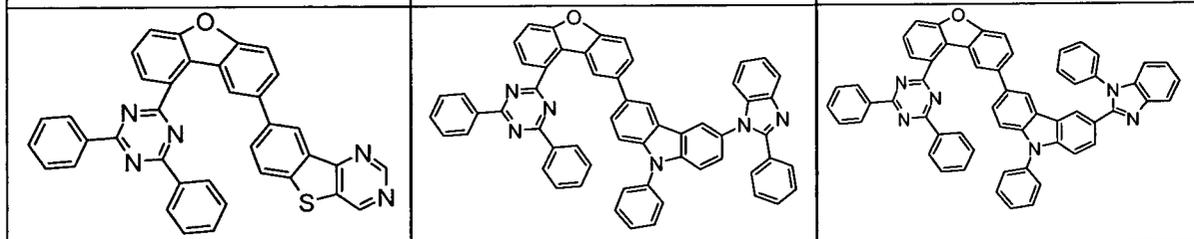
20



25

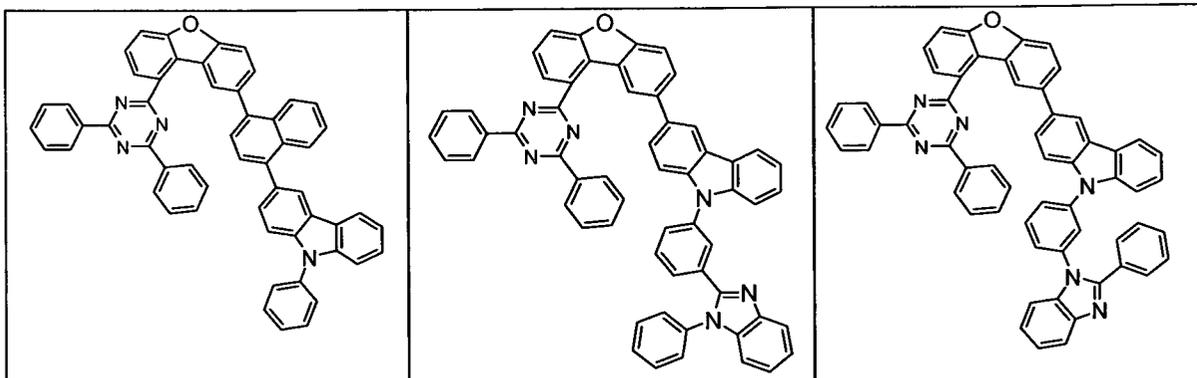


30

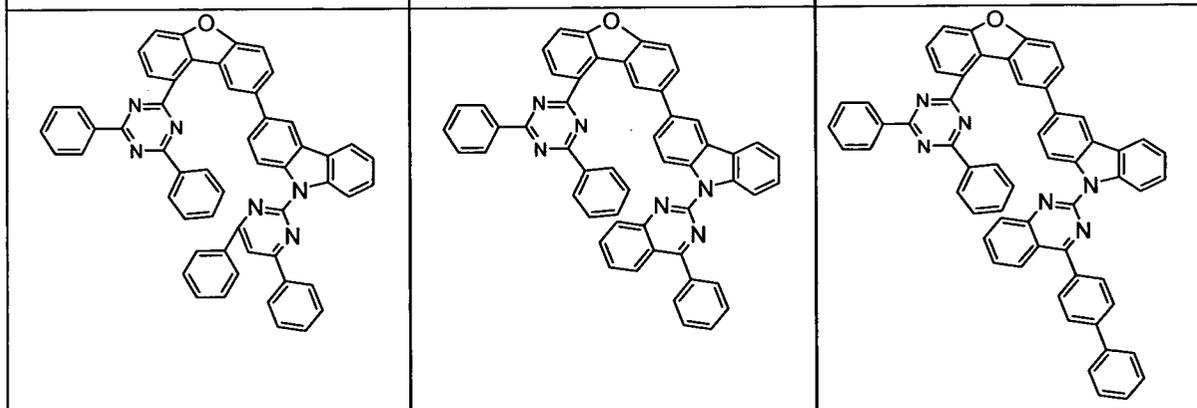


35

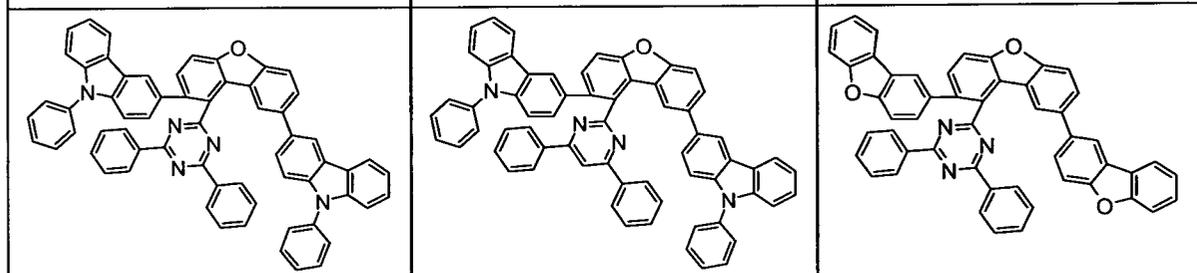
5



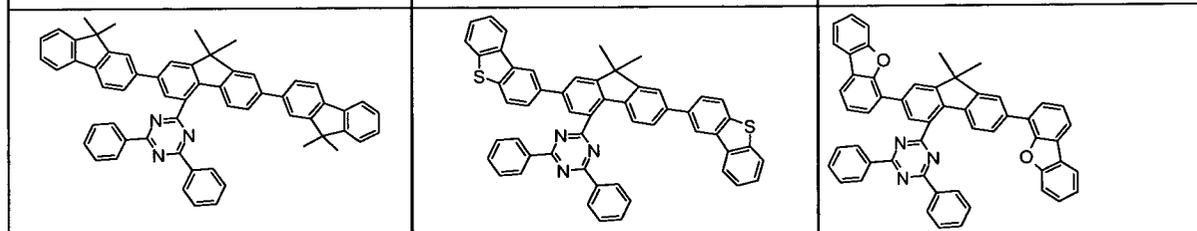
10



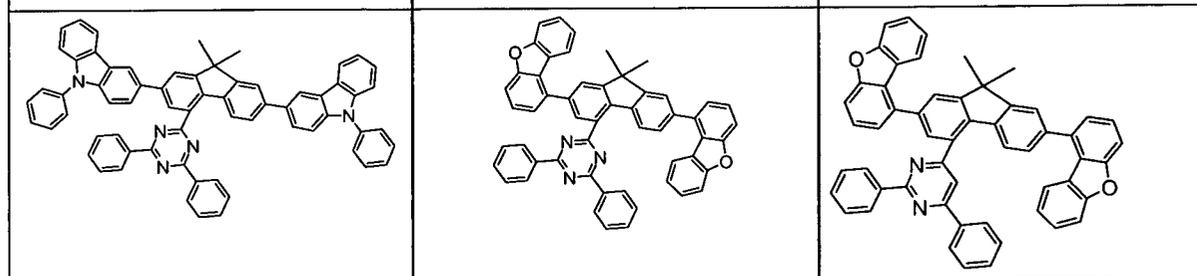
15



20



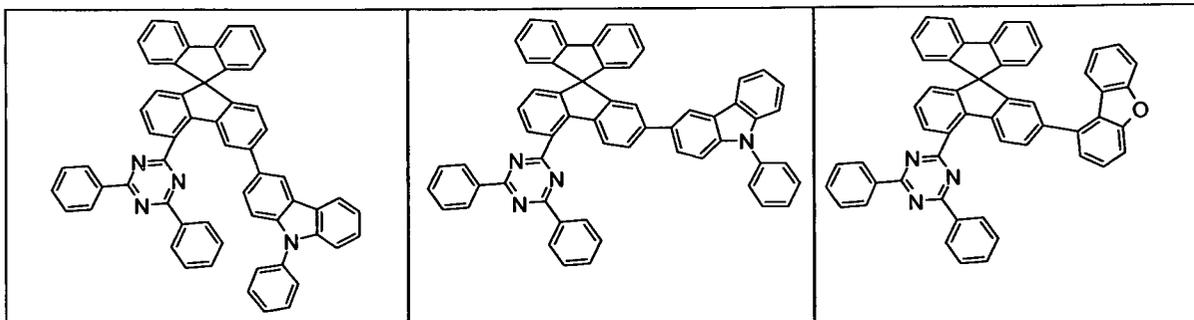
25



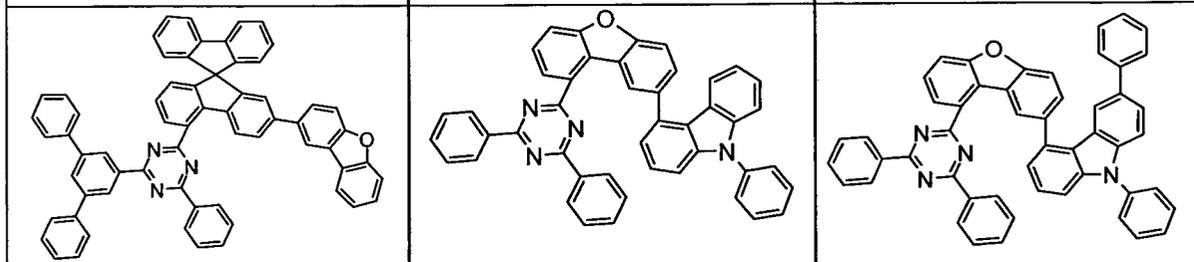
30

35

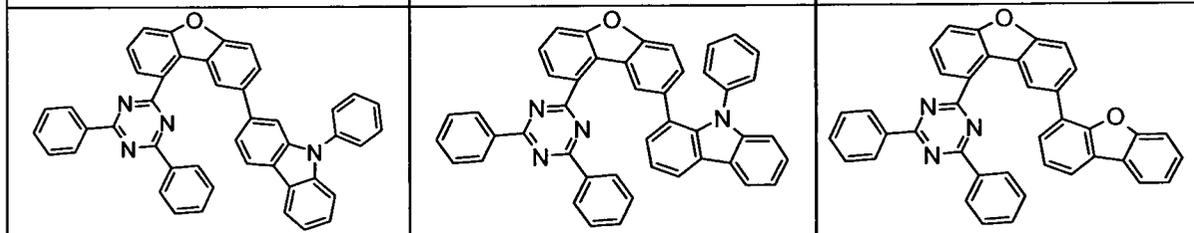
5



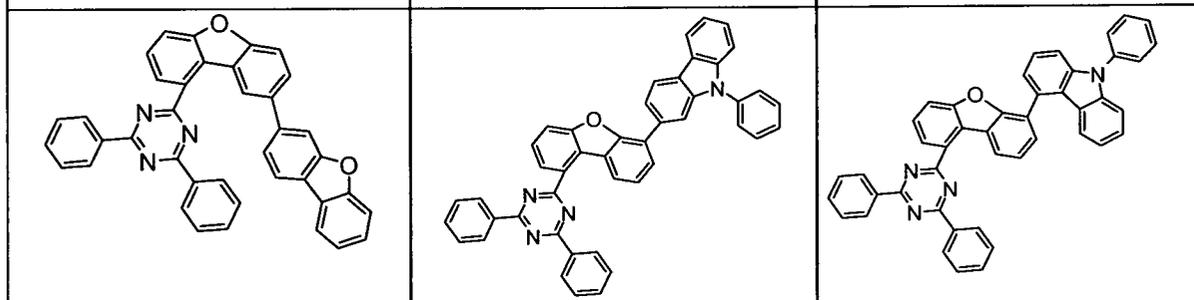
10



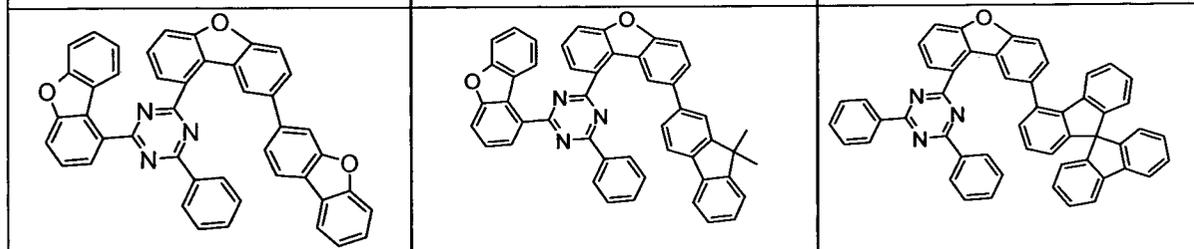
15



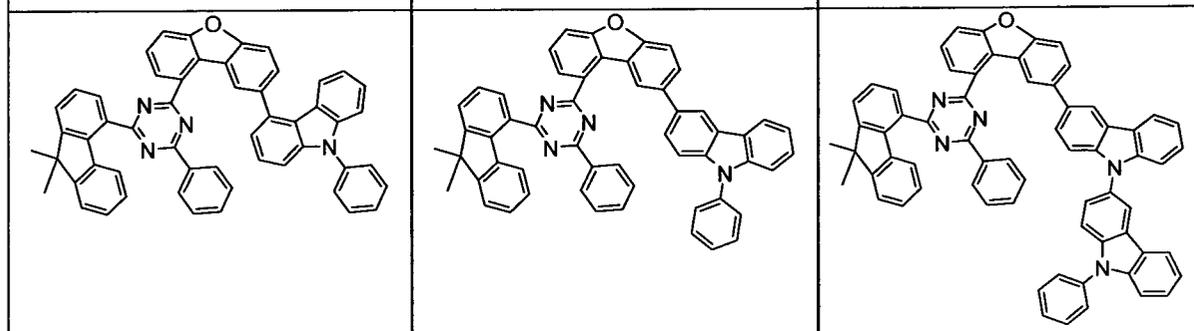
20



25

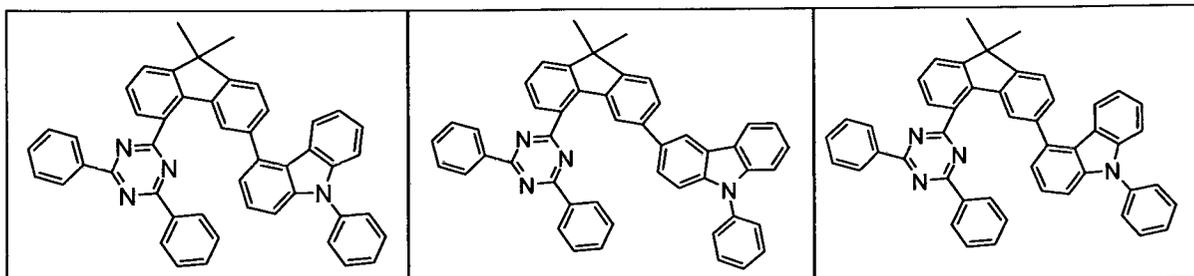


30

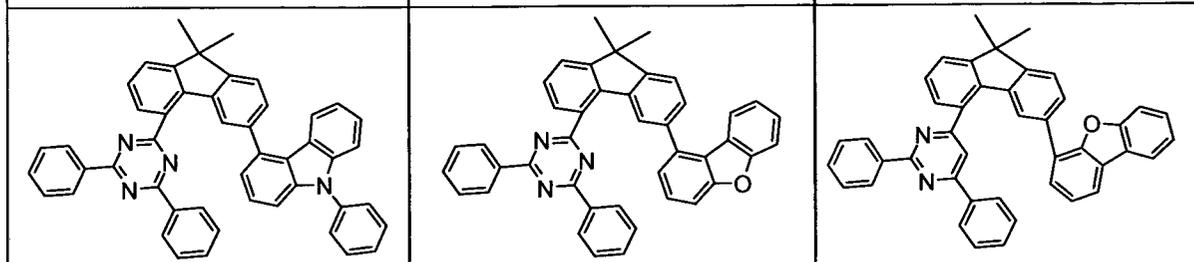


35

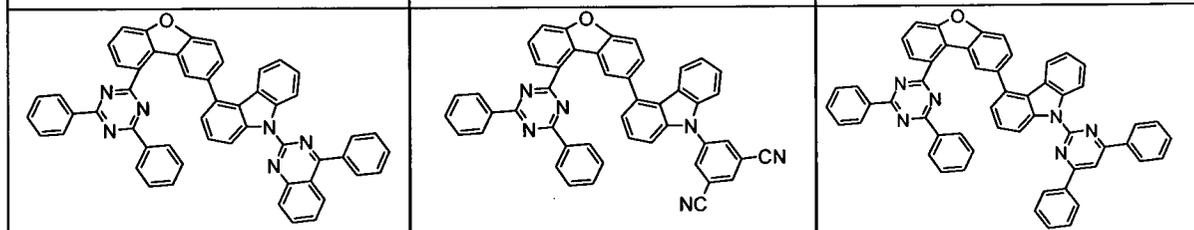
5



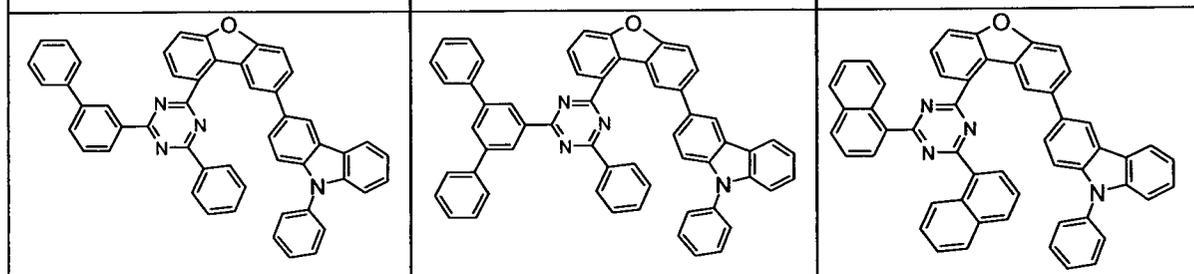
10



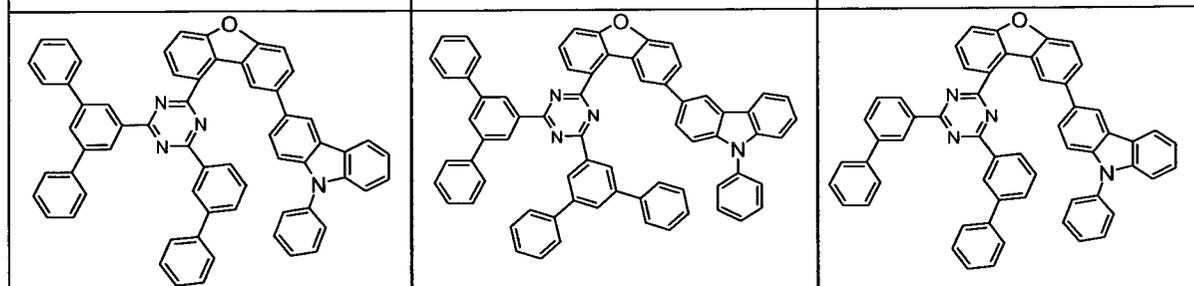
15



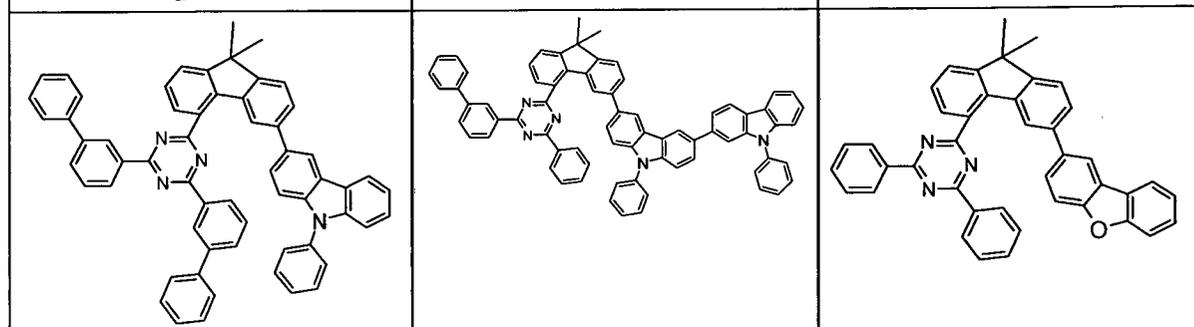
20



25

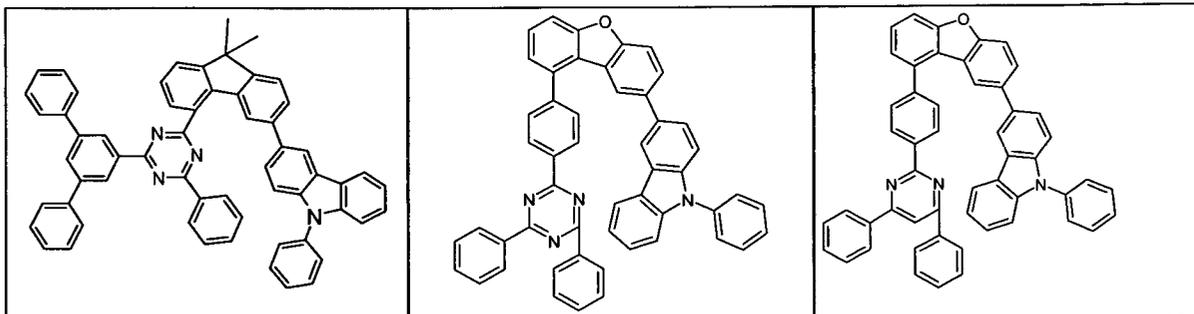


30

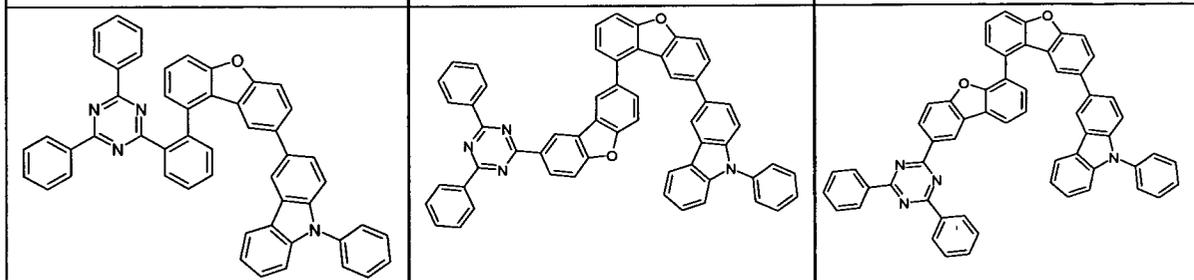


35

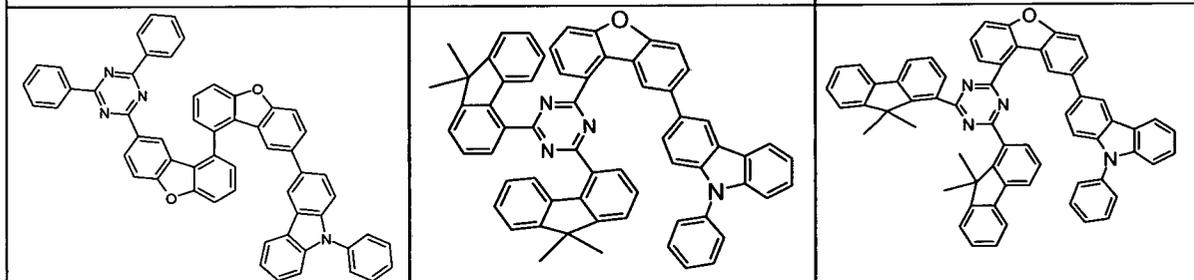
5



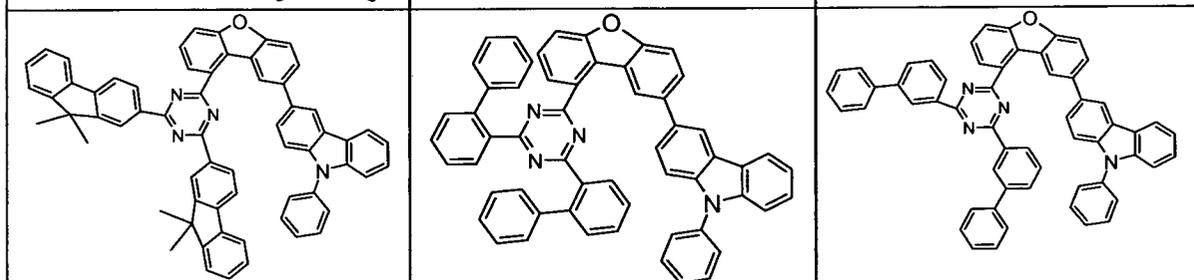
10



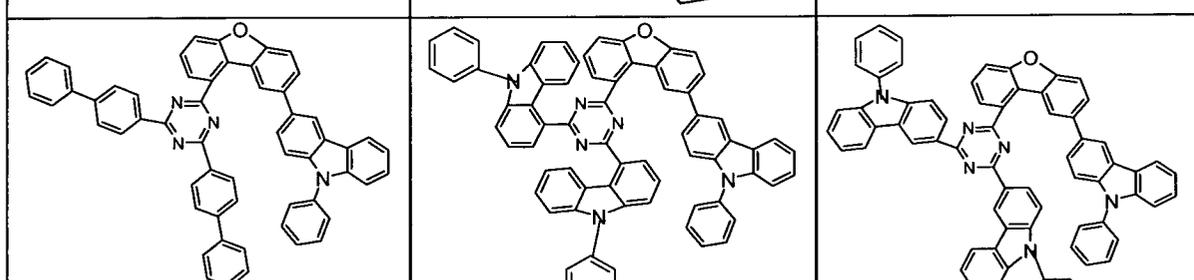
15



20



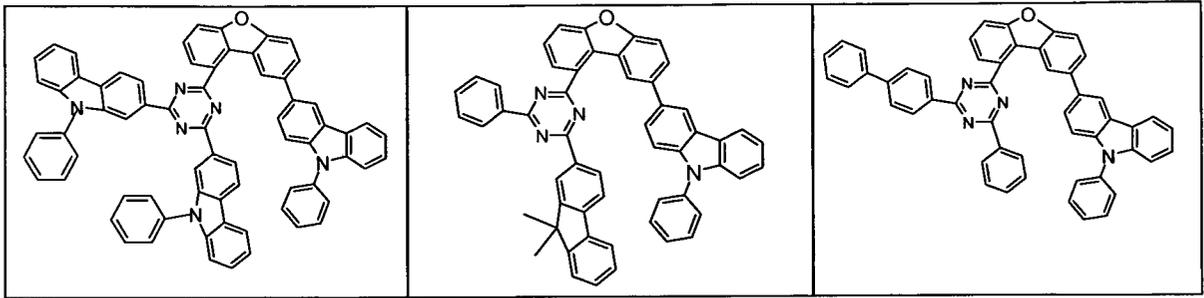
25



30

35

5



10

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

Schema 1

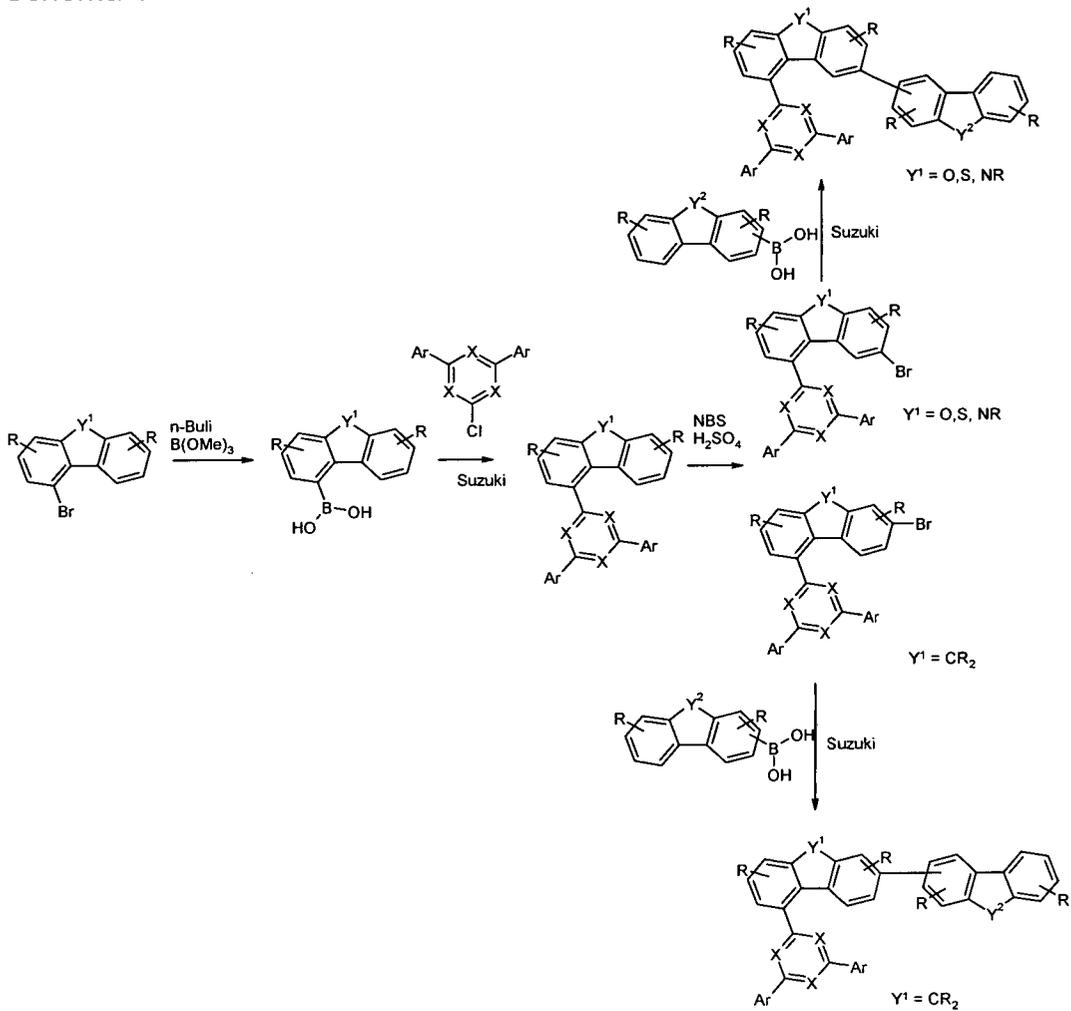
15

20

25

30

35



Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus

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

10
15
20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein

25 Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann aber auch mindestens eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise eine emittierende Verbindung, insbesondere ein phosphoreszierender Dotand, und/oder ein weiteres Matrixmaterial. Geeignete emittierende Verbindungen und weitere Matrixmaterialien sind hinten im Zusammenhang mit der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung aufgeführt. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.

30

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

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

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

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen farbstoff-sensibilisierten Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“ (D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* **2008**, 1-4), bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs),
20 insbesondere phosphoreszierenden OLEDs.
25
30

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder
35 mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockier-

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

Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) oder gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht, je nach genauer Substitution. Dabei gelten die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen auch für die Verwendung der Materialien in organischen elektronischen Vorrichtungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung, insbesondere für eine phosphoreszierende Verbindung, in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial enthält.

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit Spinmultiplizität > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Übergangsmetallkomplexe und lumineszierenden Lanthanidkomplexe, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Werden die Verbindungen aus Lösung verarbeitet, so werden statt der oben angegebenen Mengen in Vol.-% bevorzugt die entsprechenden Mengen in Gew.-% verwendet.

Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettmitter) 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 Phosphoreszenz-emitter 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. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden alle lumineszierenden Verbindungen, die die oben genannten Metalle enthalten, als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO 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 und den noch nicht offen gelegten Anmeldungen EP 13004411.8, EP 14000345.0, EP 14000417.7 und EP 14002623.8 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

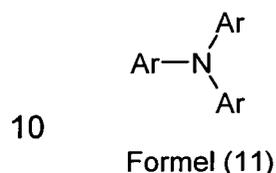
Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das weitere Matrixmaterial eine Lochtransportierende Verbindung. In einer

weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das weitere Matrixmaterial eine elektronentransportierende Verbindung. In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das weitere Matrixmaterial eine Verbindund mit großem Bandabstand, das nicht oder nicht in wesentlichem Umfang am Loch- und Elektronentransport in der Schicht beteiligt ist.

Geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen 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, insbesondere Monoamine, z. B. gemäß WO 2014/015935, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 oder WO 2012/143080, Triphenylen-derivate, z. B. gemäß WO 2012/048781, Lactame, z. B. gemäß WO 2011/116865, WO 2011/137951 oder WO 2013/064206, oder 4-Spirocarbazol-Derivate, z. B. gemäß WO 2014/094963 oder der noch nicht offen gelegten Anmeldung EP 14002104.9. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein.

Bevorzugte Co-Host-Materialien sind Triarylaminderivate, insbesondere Monoamine, Indenocarbazolderivate, 4-Spirocarbazolderivate, Lactame und Carbazolderivate.

5 Bevorzugte Triarylaminderivate, die als Co-Host-Materialien zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden, sind ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formel (11),



wobei Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten die oben genannten Bedeutungen aufweist. Bevorzugt sind die Gruppen Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus den oben genannten Gruppen Ar-1 bis Ar-19.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen der Formel (11) ist mindestens eine Gruppe Ar ausgewählt aus einer Biphenylgruppe, wobei es sich um eine ortho-, meta- oder para-Biphenylgruppe handeln kann. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen der Formel (11) ist mindestens eine Gruppe Ar ausgewählt aus einer Fluorengruppe oder Spirobifluorengruppe, wobei diese Gruppen jeweils in 1-, 2-, 3- oder 4-Position an das Stickstoffatom gebunden sein können. In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen der Formel (11) ist mindestens eine Gruppe Ar ausgewählt aus einer Phenylen- oder Biphenylgruppe, wobei es sich um eine ortho-, meta- oder para-verknüpfte Gruppe handelt, die mit einer Dibenzofurangruppe, einer Dibenzothiophengruppe oder einer Carbazolgruppe, insbesondere einer Dibenzofurangruppe, substituiert ist, wobei die Dibenzofuran- bzw. Dibenzothiophengruppe über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position mit der Phenylen- bzw. Biphenylgruppe verknüpft ist und wobei die Carbazolgruppe über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position oder über das Stickstoffatom mit der Phenylen- bzw. Biphenylgruppe verknüpft ist.

20

25

30

35

-71-

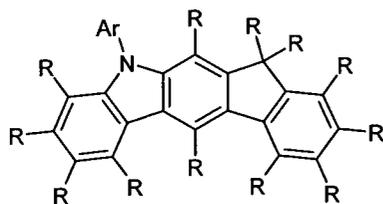
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen der Formel (11) ist eine Gruppe Ar ausgewählt aus einer Fluoren- oder Spiro-
 bifluorengruppe, insbesondere einer 4-Fluoren- bzw. 4-Spirobifluoren-
 gruppe, und eine Gruppe Ar ist ausgewählt aus einer Biphenylgruppe,
 insbesondere einer para-Biphenylgruppe, oder einer Fluorengruppe,
 insbesondere einer 2-Fluorengruppe, und die dritte Gruppe Ar ist ausge-
 wählt aus einer para-Phenylengruppe oder einer para-Biphenylgruppe, die
 mit einer Dibenzofurangruppe, insbesondere einer 4-Dibenzofurangruppe,
 oder einer Carbazolgruppe, insbesondere einer N-Carbazolgruppe oder
 einer 3-Carbazolgruppe, substituiert ist.

5

10

Bevorzugte Indenocarbazolderivate, die als Co-Host-Materialien
 zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden,
 sind ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formel (12),

15



Formel (12)

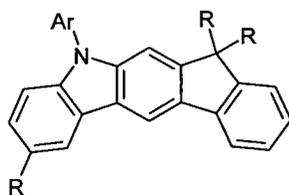
20

wobei Ar und R die oben aufgeführten Bedeutungen aufweisen. Dabei sind
 bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe Ar die oben aufgeführten
 Strukturen Ar-1 bis Ar-19.

25

Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel (12) sind
 die Verbindungen der folgenden Formel (12a),

30



Formel (12a)

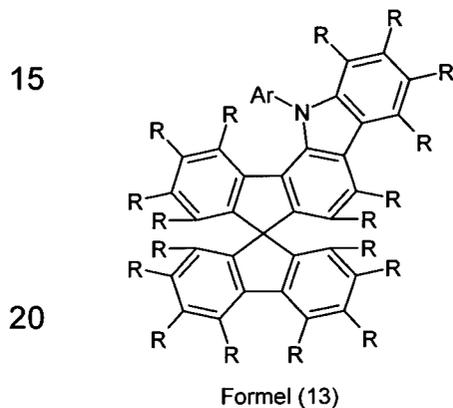
35

wobei Ar und R die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Dabei
 stehen die beiden Gruppen R, die an das Indenokohlenstoffatom gebun-

-72-

den sind, bevorzugt gleich oder verschieden für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere für Methylgruppen, oder für ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 C-Atomen, insbesondere für Phenylgruppen. Besonders bevorzugt stehen die beiden Gruppen R, die an das Indenokohlenstoffatom gebunden sind, für Methylgruppen. Weiterhin bevorzugt steht der Substituent R, der in Formel (12a) an den Indenocarbazolgrundkörper gebunden ist, für H oder für eine Carbazolgruppe, die über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position oder über das N-Atom an den Indenocarbazolgrundkörper gebunden sein kann, insbesondere über die 3-Position.

Bevorzugte 4-Spirocarbazolderivate, die als Co-Host-Materialien zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden, sind ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formel (13),



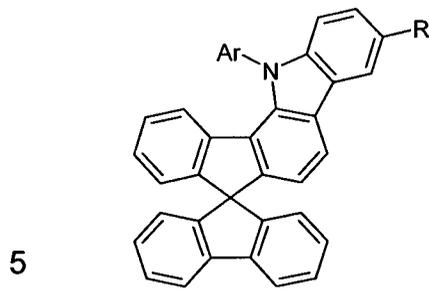
wobei Ar und R die oben aufgeführten Bedeutungen aufweisen. Dabei sind bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe Ar die oben aufgeführten Strukturen Ar-1 bis Ar-19.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel (13) sind die Verbindungen der folgenden Formel (13a),

30

35

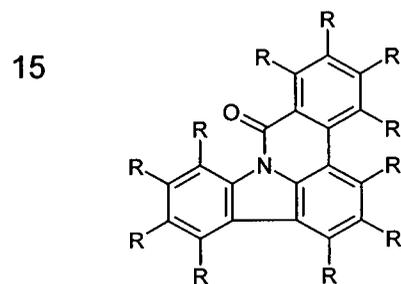
-73-



Formel (13a)

wobei Ar und R die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

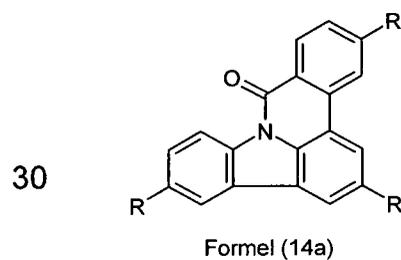
- 10 Bevorzugte Lactame, die als Co-Host-Materialien zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden, sind ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formel (14),



20 Formel (14)

wobei R die oben aufgeführten Bedeutungen aufweist.

- 25 Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel (14) sind die Verbindungen der folgenden Formel (14a),



Formel (14a)

- 35 wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist. Dabei steht R bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen

Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt sind die Substituenten R ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist. Beispiele für geeignete Substituenten R sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere verzweigtes Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluorenyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuranyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothienyl und 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazolyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind. Dabei sind geeignete Strukturen R die gleichen Strukturen, wie sie vorne für Ar-1 bis Ar-19 abgebildet sind, wobei diese Strukturen durch R^1 statt R substituiert sind.

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

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

In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen einsetzen.

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

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation aufgebracht werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

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

35

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

5

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

10

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

15

20

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

Beispiele

25

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

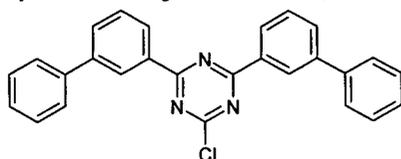
30

35

Synthesebeispiele

a) Triazinsynthese: 2,4-Bis-biphenyl-3-yl-6-chlor-[1,3,5]triazin

5



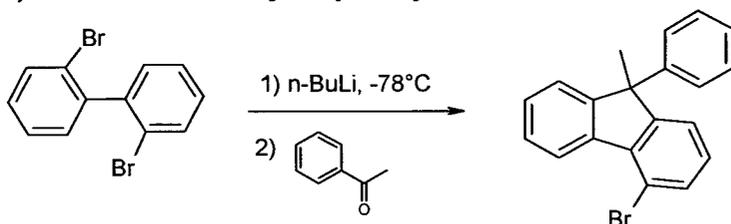
10

15

5.2 g Magnesium (0.215 mol) werden in einem 500 mL Vierhalskolben vorgelegt, und eine Lösung aus 50 g Brombiphenyl (214 mmol) in 200 ml THF wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1.5 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. In einem zweiten Kolben wird Cyanchlorid (17.2 g, 93 mmol) in 150 ml THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird das abgekühlte Grignard-Reagenz zugetropft und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit 150 ml HCl versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus EtOH umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 32.8 g (78 mmol, 84%).

20

b) 4-Brom-9-methyl-9-phenyl-9H-fluoren



25

30

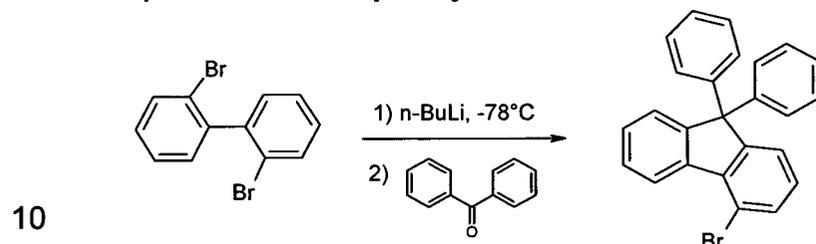
35

30 g (94 mmol) 2,2'-Dibrom-biphenyl werden in einem ausgeheizten Kolben in 200 mL getrocknetem THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 37.7 mL einer 2.5 M-Lösung n-Butyllithium in Hexan (94 mmol) langsam zugetropft (Dauer: ca 1 h). Der Ansatz wird 1 h bei -70 °C nachgerührt. Anschließend werden 11.1 mL Acetophenon (94 mmol) in 100 ml THF gelöst und bei -70 °C zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, mit NH₄Cl gequencht und anschließend am Rotationsverdampfer eingedampft. Die einrotierte Lösung wird vorsichtig mit 300 ml Essigsäure versetzt, und anschließend werden 50 ml rauchende HCl zugegeben. Der Ansatz wird 6 h auf 75 °C erhitzt. Dabei fällt ein

-78-

weißer Feststoff aus. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 25.3 g (75 mmol) (80% der Theorie)

5 **c) 4-Brom-9,9-diphenyl-9H-fluoren**



15 37 g (152 mmol) 2,2'-Dibrom-biphenyl werden in einem ausgeheizten Kolben in 300 mL getrocknetem THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 75 mL einer 15%-igen Lösung n-Butyllithium in Hexan (119 mmol) langsam zugetropft (Dauer: ca 1 h). Der Ansatz wird 1 h bei -70 °C nachgerührt. Anschließend werden

20 21.8 g Benzophenon (119 mmol) in 100 ml THF gelöst und bei -70 °C zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, mit NH₄Cl gequencht und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Die einrotierte Lösung wird vorsichtig mit 510 ml Essigsäure versetzt und anschließend werden 100 ml rauchende HCl zugegeben. Der Ansatz wird 4 h auf 75 °C erhitzt. Dabei fällt ein

25 weißer Feststoff aus. Der Ansatz wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Ausbeute beträgt 33.2 g (83 mmol) (70% der Theorie).

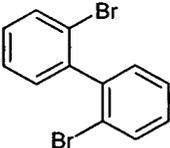
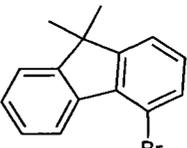
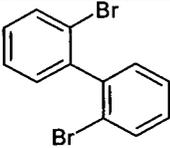
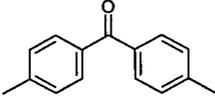
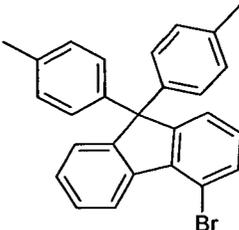
Analog dazu werden die folgenden bromierten Verbindungen hergestellt:

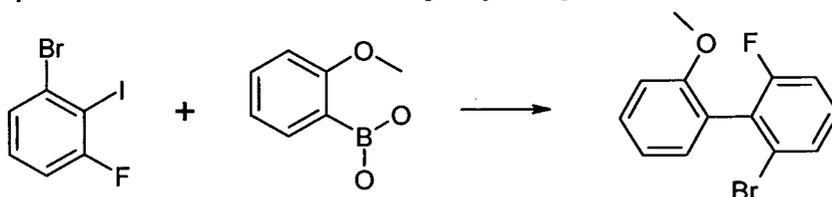
30

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
c1				78%

35

-79-

c2				70%
5 c3				82%

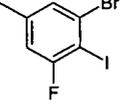
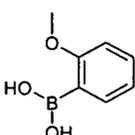
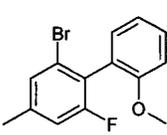
10 **d) 6-Brom-2-fluor-2'-methoxy-biphenyl**

15 200 g (664 mmol) 1-Brom-3-fluor-2-iodobenzol, 101 g (664 mmol) 2-Methoxyphenylboronsäure und 137.5 g (997 mmol) Natriumtetraborat werden in 1000 mL THF und 600 ml Wasser gelöst und entgast. Es wird mit 9.3 g (13.3 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 1 g (20 mmol) Hydraziniumhydroxid versetzt. Die Reaktionsmischung wird

20 anschließend bei 70 °C für 48 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol aufgestockt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt. Ausbeute: 155 g (553 mmol), 83 % der Theorie.

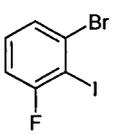
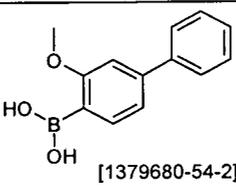
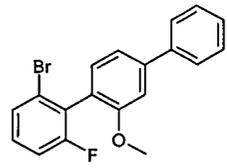
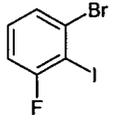
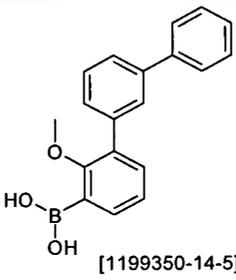
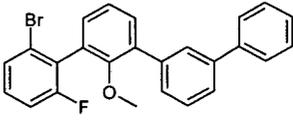
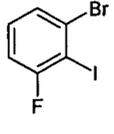
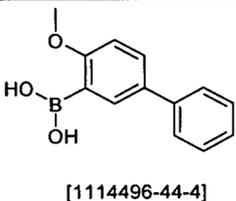
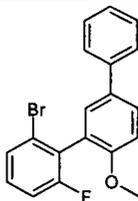
25

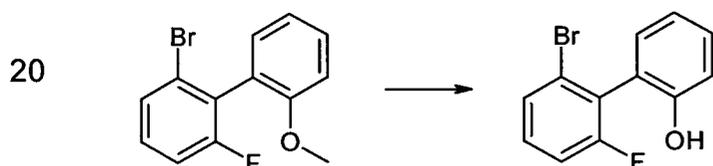
Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
30 d1	 [1000576-09-9]			77%

35

-80-

5	d2		 [1379680-54-2]		74%
10	d3		 [1199350-14-5]		76%
15	d4		 [1114496-44-4]		71%

e) 6'-Brom-2'-fluor-biphenyl-2-ol

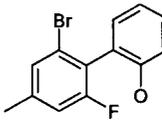
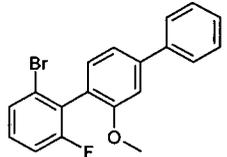
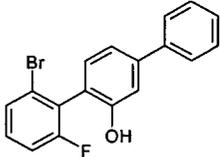
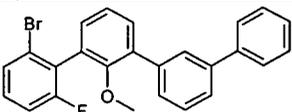
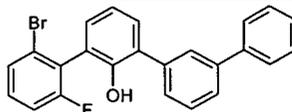
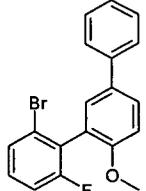
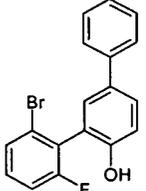
112 g (418 mmol) 6-Brom-2-fluor-2'-methoxy-biphenyl werden in 2 L
 Dichloromethan gelöst und auf 5 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird
 25 innerhalb von 90 min. 41.01 ml (431 mmol) Bortribromid zugetropft und
 über Nacht weiter gerührt. Das Gemisch wird im Anschluss langsam mit
 Wasser versetzt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen,
 über Na₂SO₄ getrocknet, einrotiert und chromatographisch gereinigt.
 Ausbeute: 104 g (397 mmol), 98 % der Theorie.

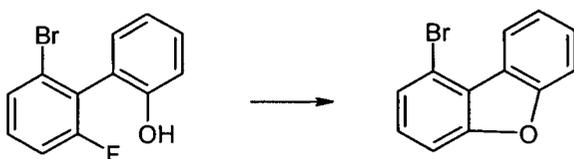
30

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

35

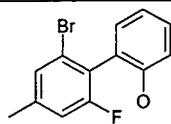
-81-

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
e1			92%
5 e2			90%
10 e3			93%
15 e4			94%

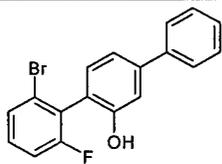
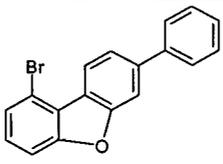
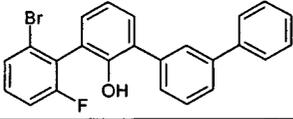
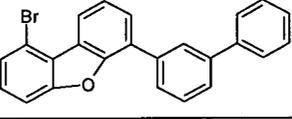
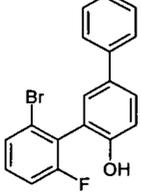
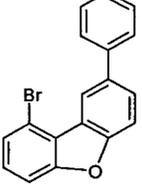
f) 1-Brom-dibenzofuran

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

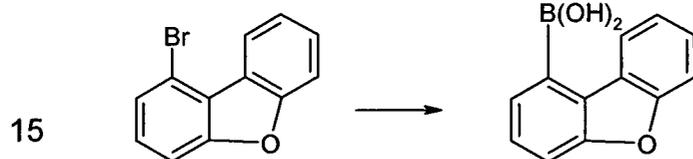
Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
f1			81%

-82-

5	f2			78%
	f3			73%
10	f4			79%

g) Dibenzofuran-1-boronsäure und Boronsäureester



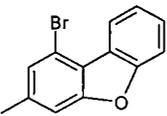
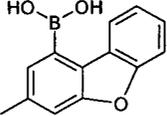
180 g (728 mmol) 1-Brom-dibenzofuran werden in 1500 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird mit 305 mL (764 mmol / 2.5 M in Hexan) n-Butyllithium innerhalb von ca. 5 min. versetzt und anschließend für 2.5 h bei -78 °C nachgerührt. Bei dieser Temperatur wird mit 151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

20

25

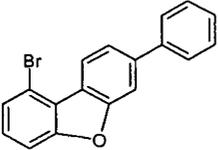
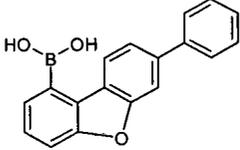
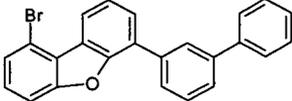
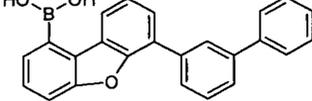
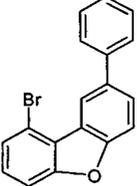
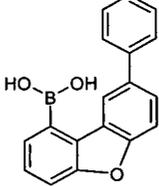
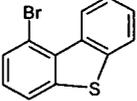
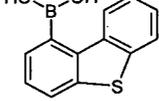
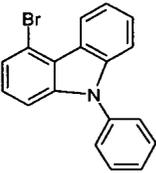
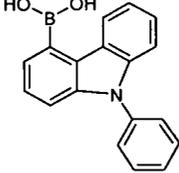
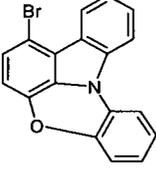
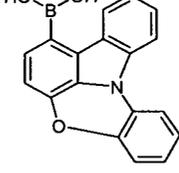
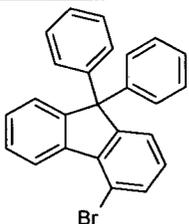
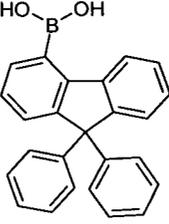
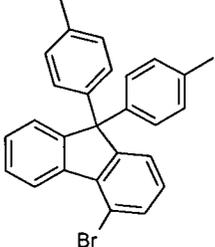
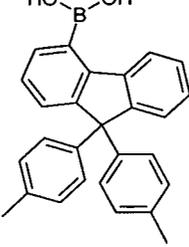
Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

30

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
g1			81%

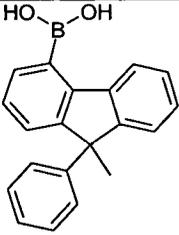
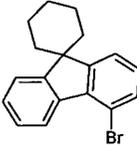
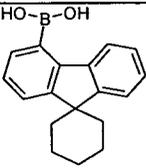
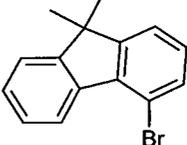
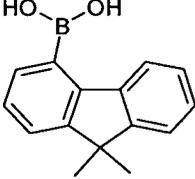
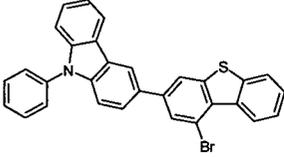
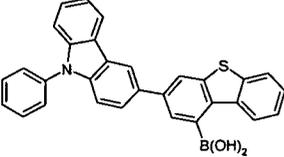
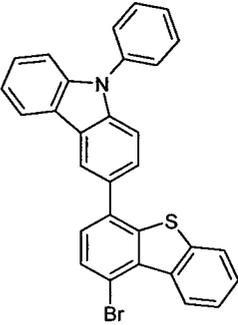
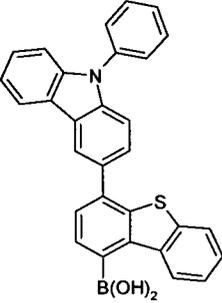
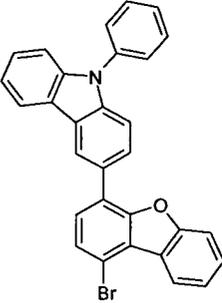
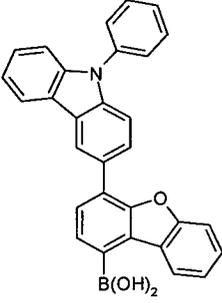
35

-83-

			78%
5			73%
10			79%
			73%
	[65642-94-6] 		70%
15	[1097884-37-1] 		70%
20	[1415901-44-8] 		78%
25			81%
30			

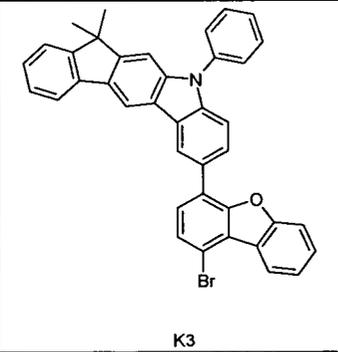
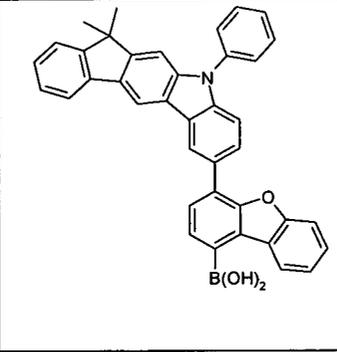
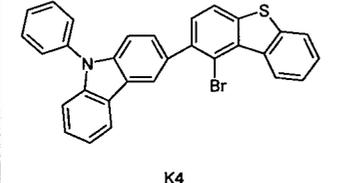
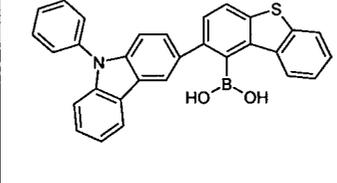
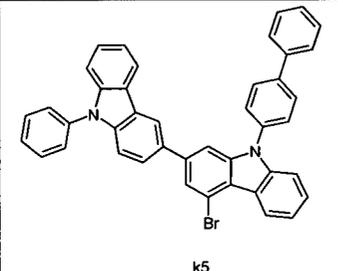
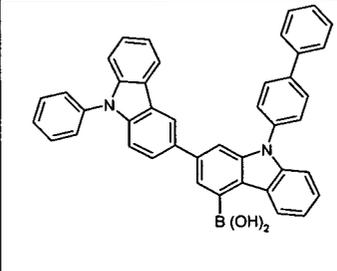
35

-84-

5	g10			86%
	g11			83%
10	g12			85%
15	g13	 K)	 B(OH) ₂	82%
20	g14	 K1	 B(OH) ₂	80%
25	g15	 K2	 B(OH) ₂	83%

35

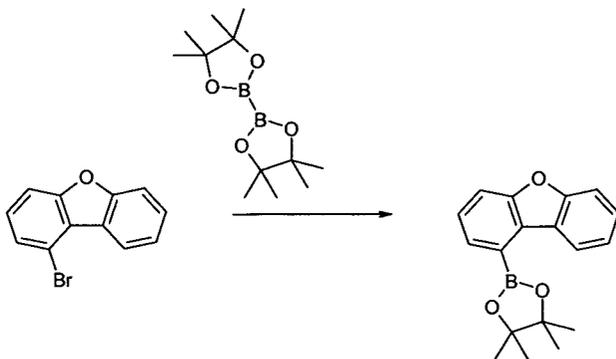
-85-

5	 K3	 B(OH) ₂	82%
10	 K4	 HO-B-OH	81%
15	 k5	 B(OH) ₂	84%

g19) Synthese von 1-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-dibenzofuran

20

25



30

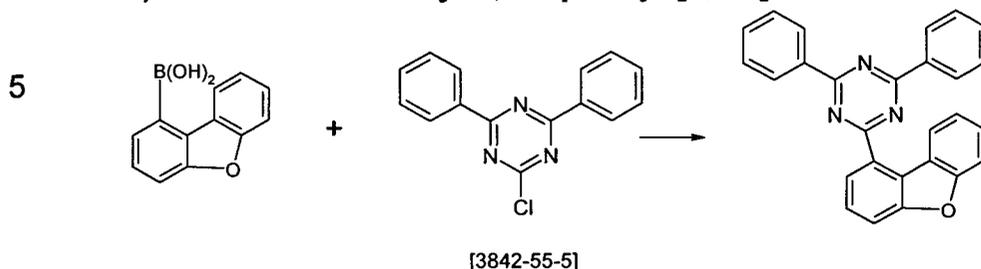
In einem 500 ml-Kolben werden unter Schutzgas 101 g (410 mmol) des 1-Bromdibenzofurans zusammen mit 273 g (1055 mmol) Bis(pinacolato)-diboran (CAS 73183-34-3) in 1500 ml trockenem DMF gelöst und für 30 Minuten entgast. Anschließend werden 121 g (1229 mmol) Kaliumacetat und 8.4 g (37 mmol) Palladiumacetat zugegeben, und der Ansatz wird über Nacht auf 80 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird mit 300 ml Toluol verdünnt und das Gemisch mit Wasser extrahiert. Das Lösungs-

35

-86-

mittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt wird aus Heotan umkristallisiert. Ausbeute: 118 g (401 mmol), 98 % der Theorie.

h) 2-Dibenzofuran-1-yl-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin



10 23 g (110.0 mmol) Dibenzofuran-1-boronsäure, 29.5 g (110.0 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 21 g (210.0 mmol) Natriumcarbonat werden in 500 mL Ethylenglycoldiaminether und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die

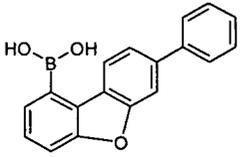
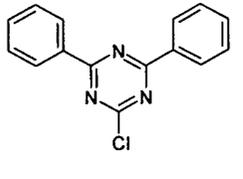
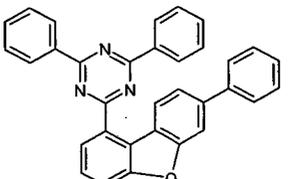
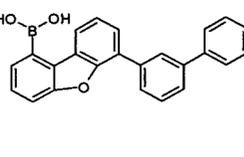
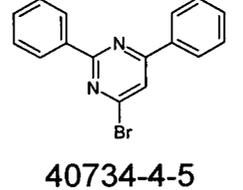
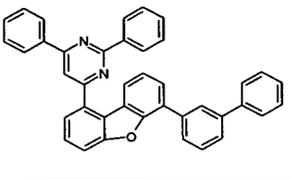
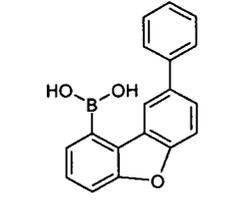
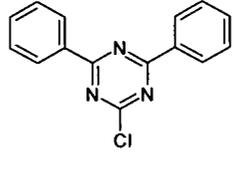
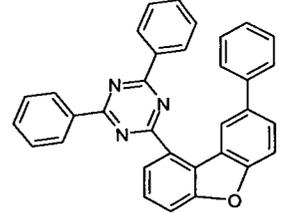
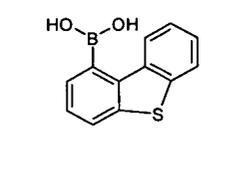
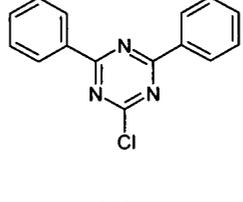
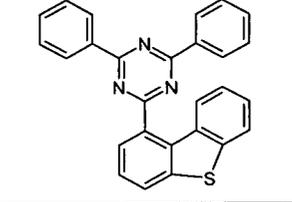
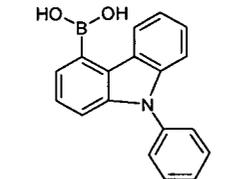
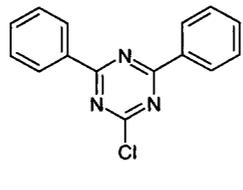
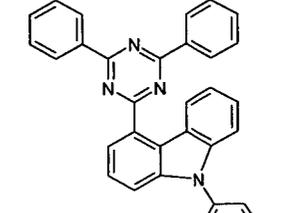
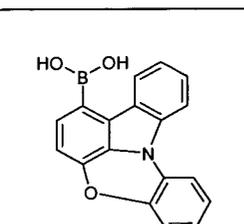
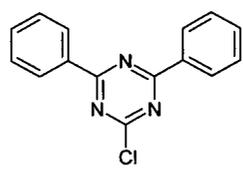
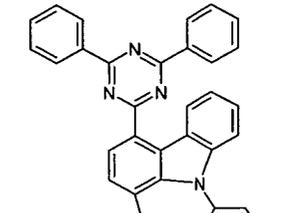
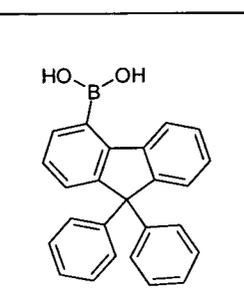
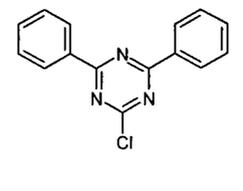
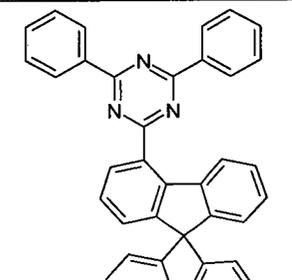
15 Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan /Heotan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 37 g (94 mmol), entsprechend 87 % der Theorie.

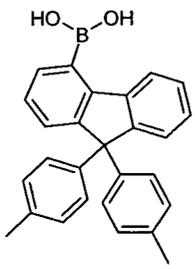
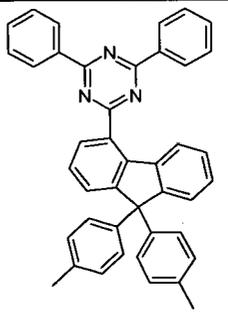
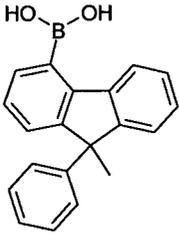
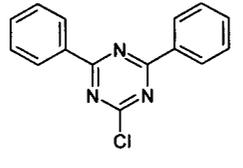
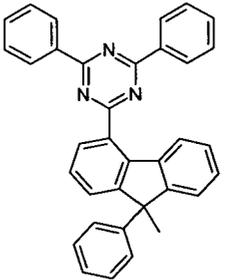
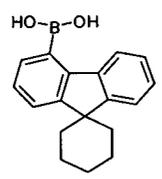
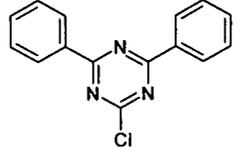
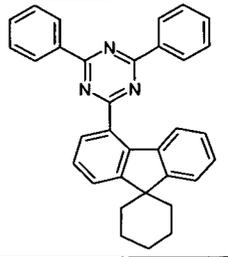
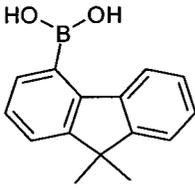
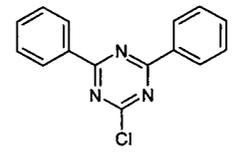
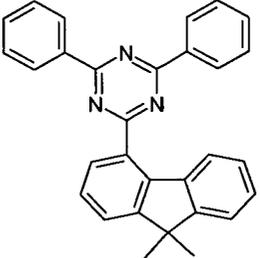
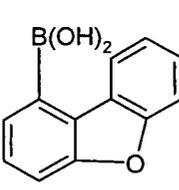
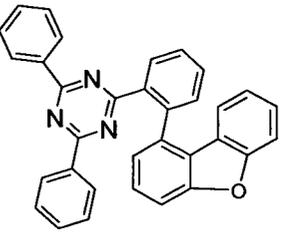
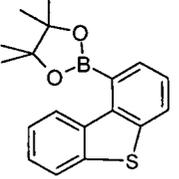
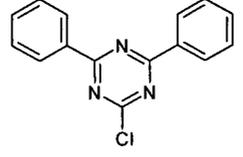
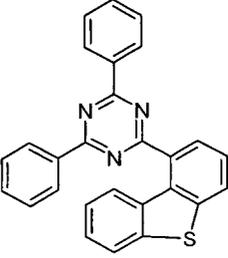
20 Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

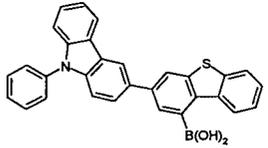
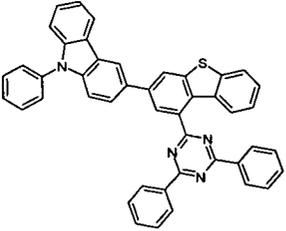
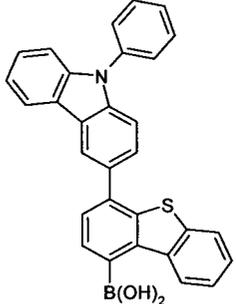
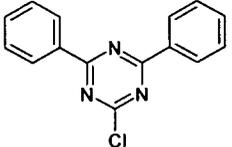
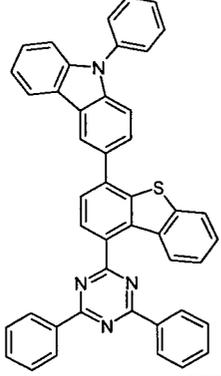
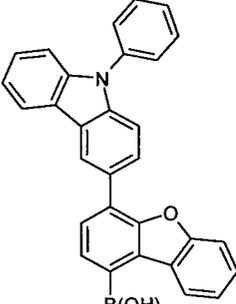
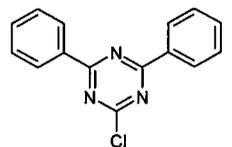
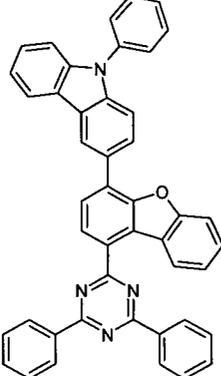
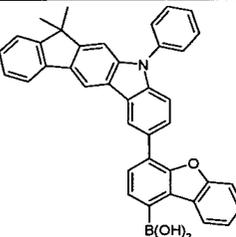
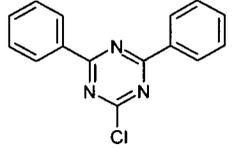
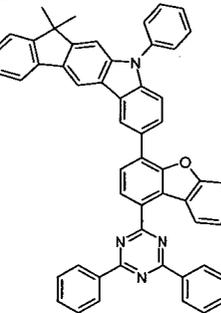
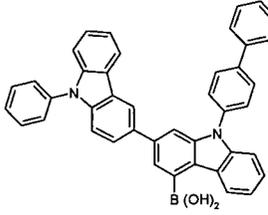
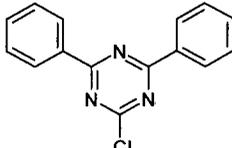
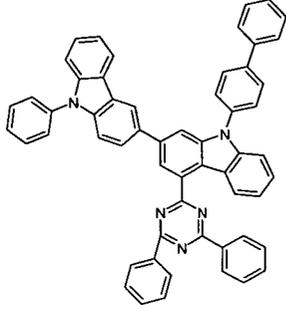
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
25		<p>[40734-24-5]</p>		73%
30				82%

35

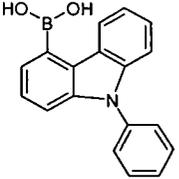
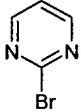
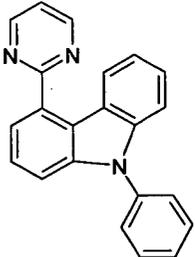
-87-

	h3		 [3842-55-5]		73%
5	h4		 40734-4-5		72%
10	h5				65%
15	h6				63%
20	h7				72%
25	h8				75%
30	h9				79%
35					

5				81%
10				85%
15				80%
20				79%
25		 <p>77989-15-2</p>		77%
35	 <p>[1434286-69-7]</p>			76%

5	<p>h16</p> 			71%
10	<p>h17</p> 			75%
15	<p>h18</p> 			76%
20	<p>h19</p> 			80%
30	<p>h20</p> 			79%

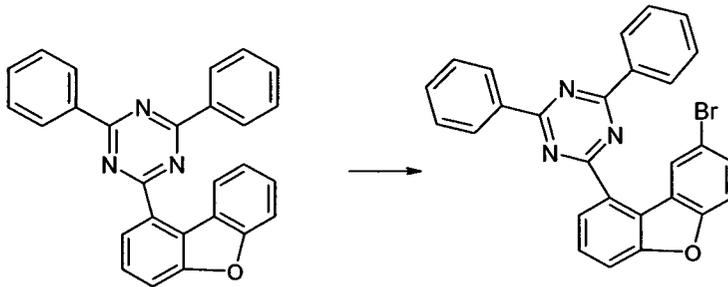
-90-

h21		 4595-60-2		82%
-----	---	--	---	-----

5

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

10



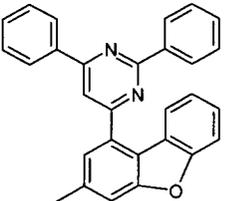
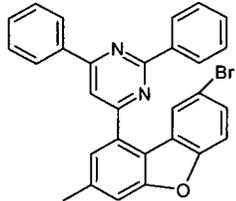
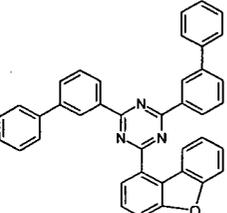
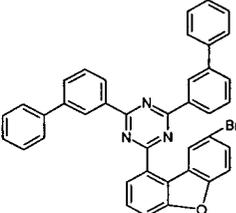
15

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

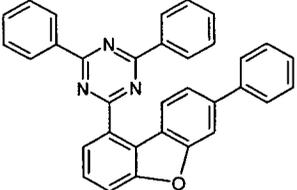
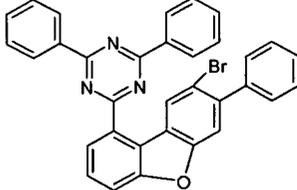
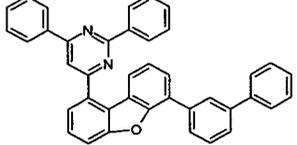
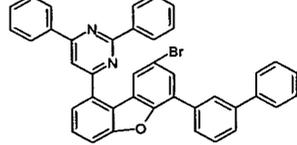
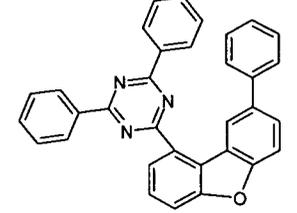
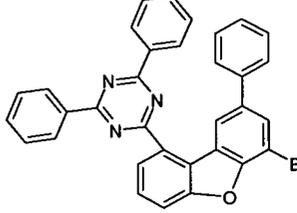
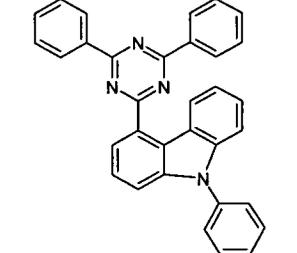
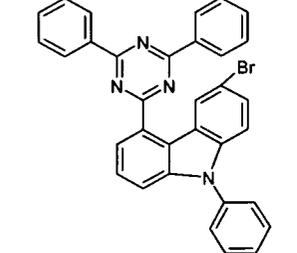
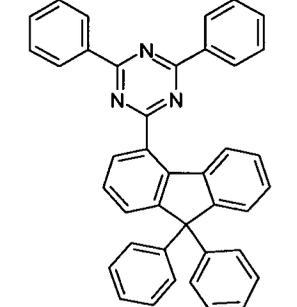
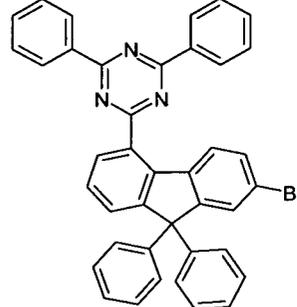
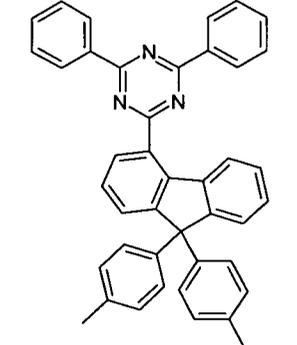
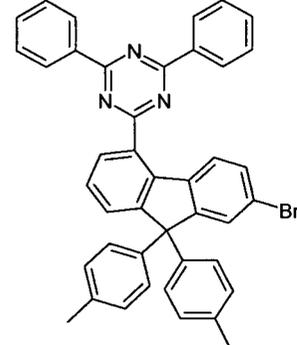
20

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

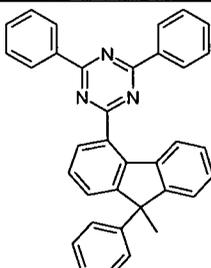
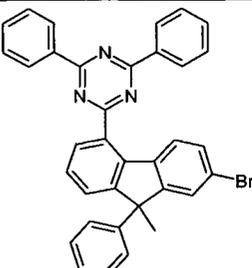
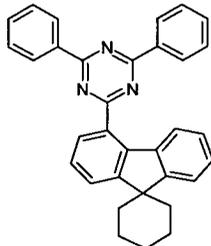
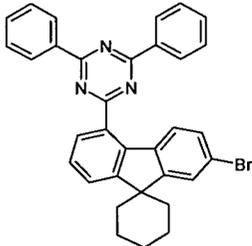
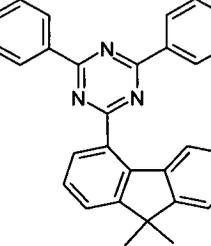
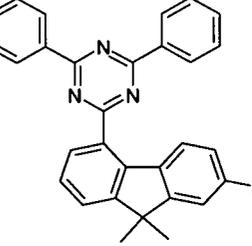
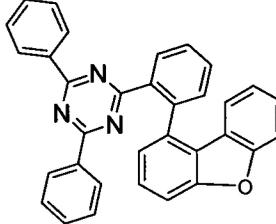
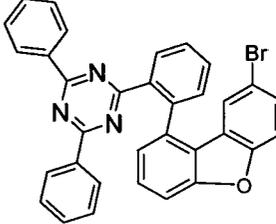
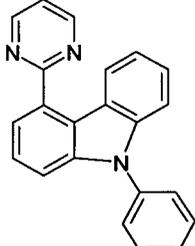
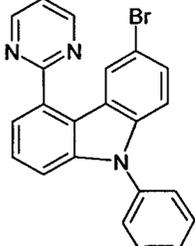
25

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
i1			80%
i2			41%

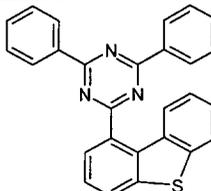
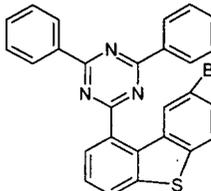
35

i3			52%
5 i4			64%
10 i5			33%
15 i6			73%
20 i7			78%
25 30 i8			80%

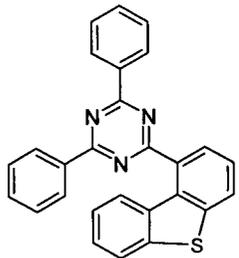
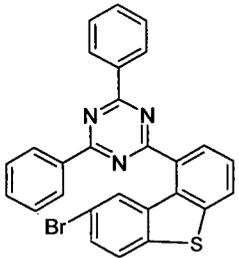
-92-

5	i9			70%
10	i10			86%
15	i11			88%
20	i12			41%
25	i13			73%

30 Im Falle der Dibenzothiophen-Derivate wird Nitrobenzol statt Schwefel-
säure und elementares Brom an Stelle von NBS eingesetzt:

35	i14			55%
----	-----	---	---	-----

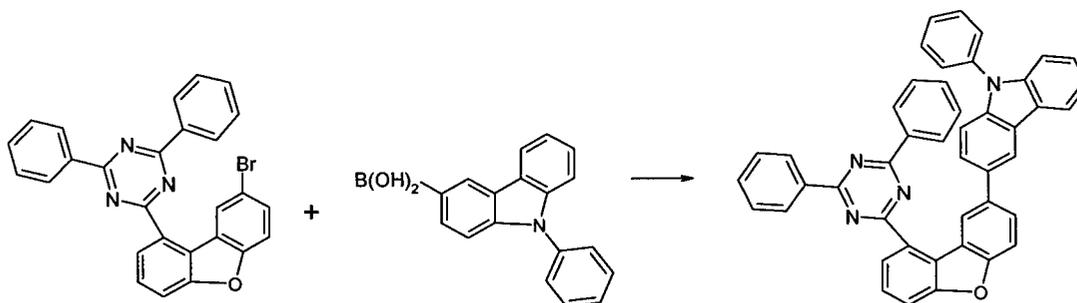
-93-

i15			52%
-----	---	--	-----

5

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

10



15

[854952-58-2]

20

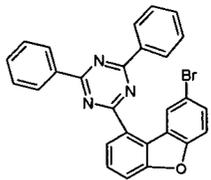
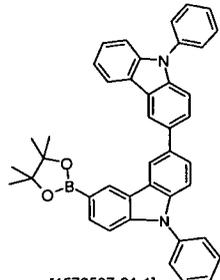
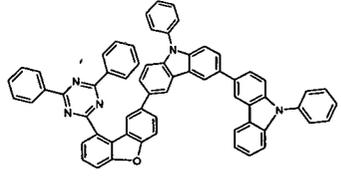
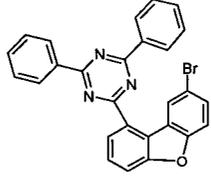
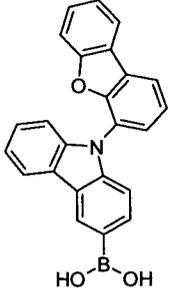
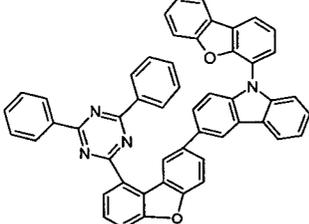
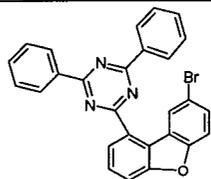
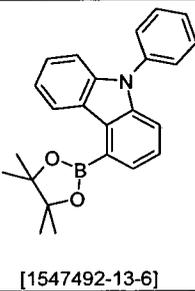
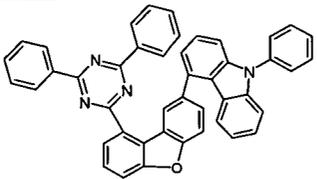
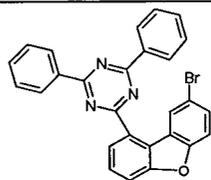
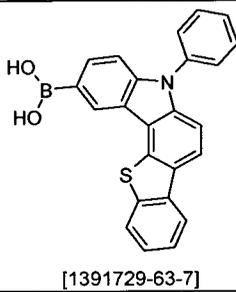
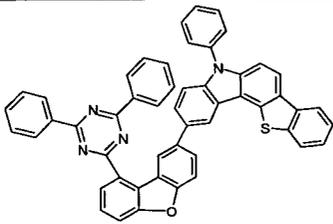
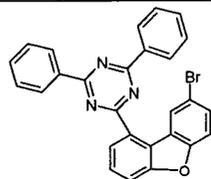
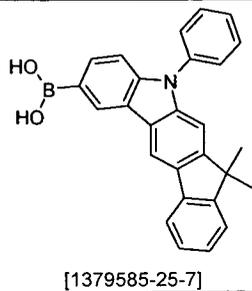
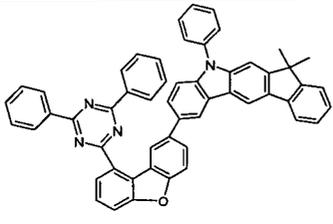
25

75 g (156 mmol) 2-(8-Brom-dibenzofuran-1-yl)-4,6-diphenyl-[1,3,5]-triazin, 50 g (172 mmol) N-Phenyl-carbazol-3-boronsäure und 36 g (340 mmol) Natriumcarbonat werden in 1000 mL Ethylenglycoldiaminether und 280 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1.8 g (1.5 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt und abschließend im Hochvakuum ($p = 5 \times 10^{-7}$ mbar) sublimiert (Reinheit 99,9%). Die Ausbeute beträgt 50 g (78mmol), entsprechend 50 % der Theorie.

30

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

35

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5		 [1572537-61-1]		61%
10		 [1547397-15-8]		67%
15		 [1547492-13-6]		65%
20		 [1391729-63-7]		53%
25		 [1379585-25-7]		58%

5

10

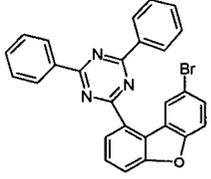
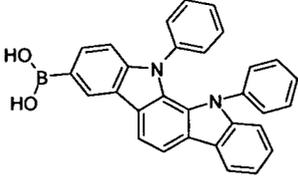
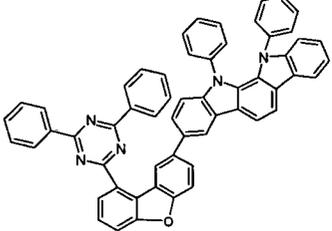
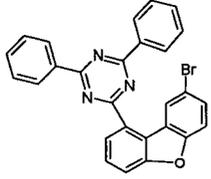
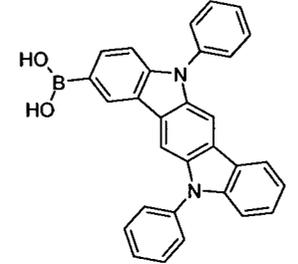
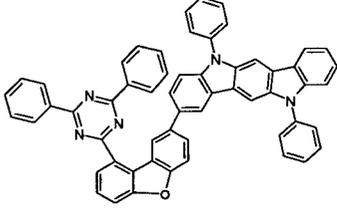
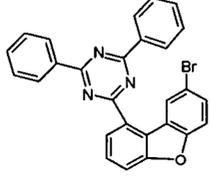
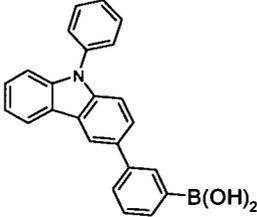
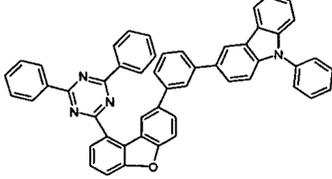
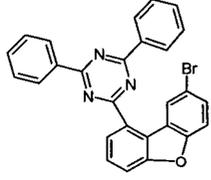
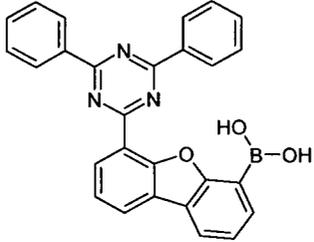
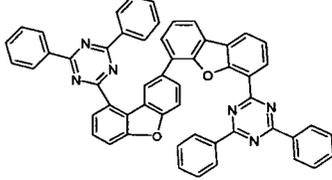
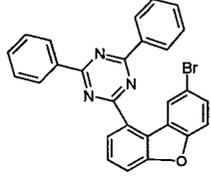
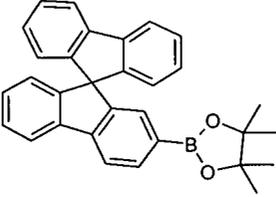
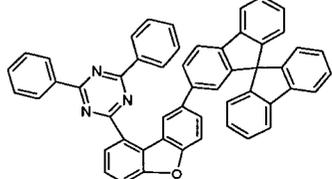
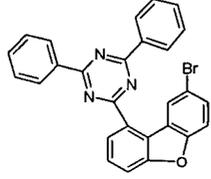
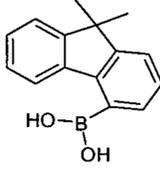
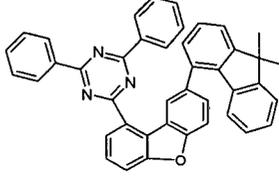
15

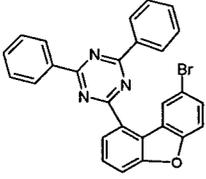
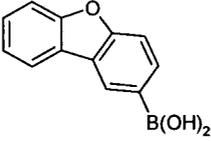
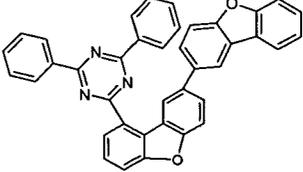
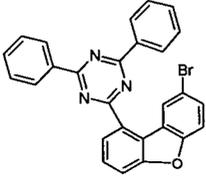
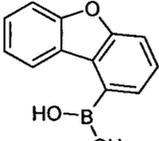
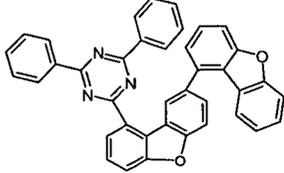
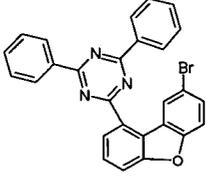
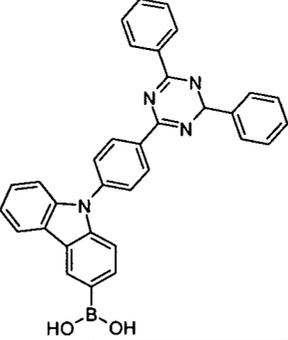
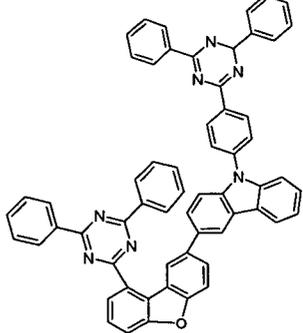
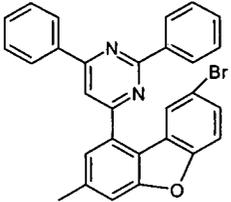
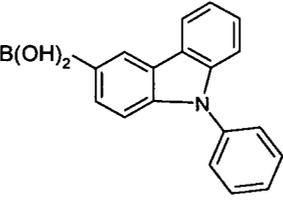
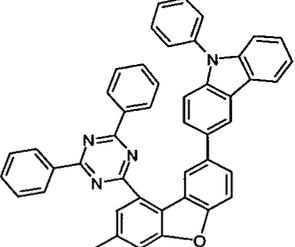
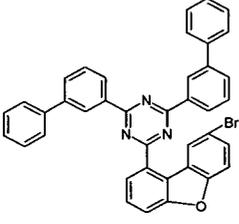
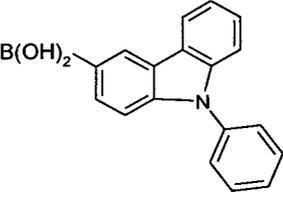
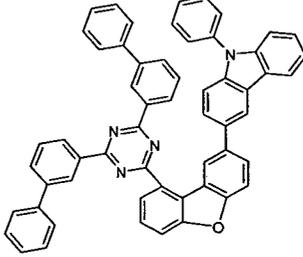
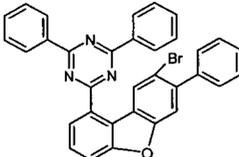
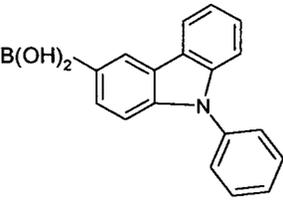
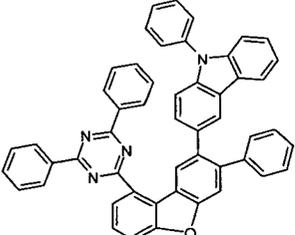
20

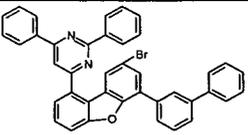
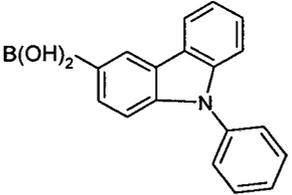
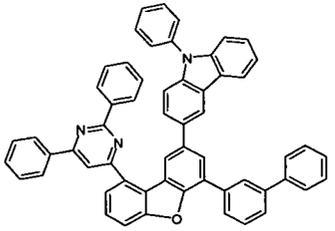
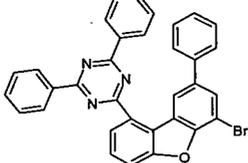
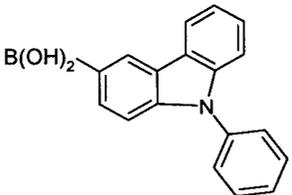
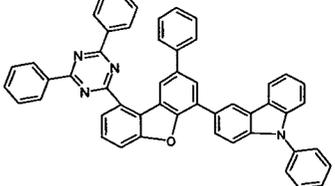
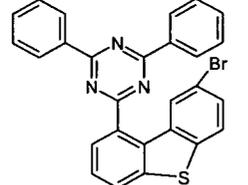
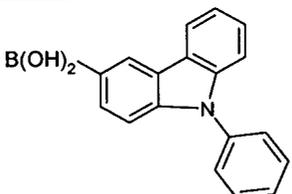
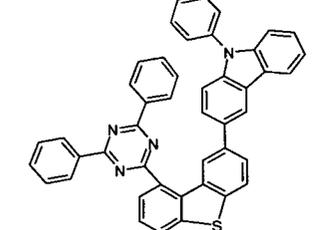
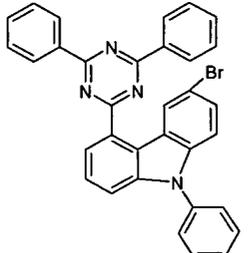
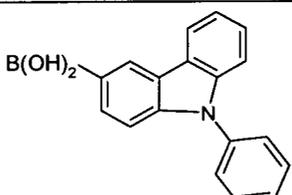
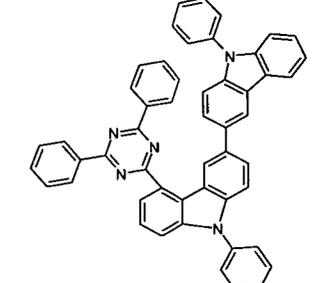
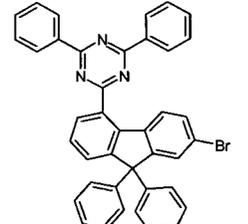
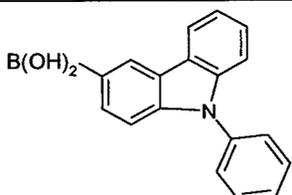
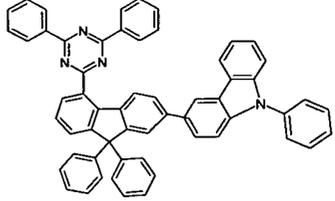
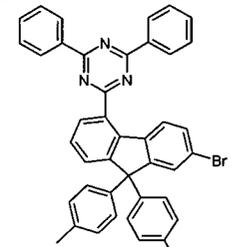
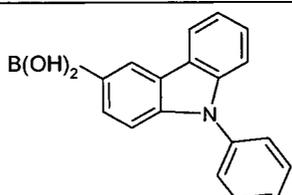
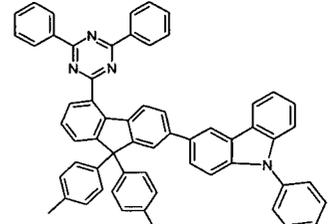
25

30

35

j6		 [1373359-67-1]		54%
j7		 [1314019-74-3]		65%
j8		 854952-60-6		71%
j9		 [1449739-29-0]		56%
j10		 [1557257-88-1]		79%
j11		 [1246022-50-3]		70%

j12		 $B(OH)_2$ [402936-15-6]		82%	
5	j13		 $HO-B-OH$ [162607-19-4]		69%
10	j14		 $HO-B-OH$		65%
15	j15		 $B(OH)_2$ 854952-58-2		77%
20	j16		 $B(OH)_2$ 854952-58-2		82%
25	j17		 $B(OH)_2$ 854952-58-2		54%

5	<p>j18</p> 	<p>B(OH)₂</p>  <p>854952-58-2</p>		<p>67%</p>
10	<p>j19</p> 	<p>B(OH)₂</p>  <p>854952-58-2</p>		<p>65%</p>
15	<p>j20</p> 	<p>B(OH)₂</p>  <p>854952-58-2</p>		<p>63%</p>
20	<p>j21</p> 	<p>B(OH)₂</p>  <p>854952-58-2</p>		<p>79%</p>
25	<p>j22</p> 	<p>B(OH)₂</p>  <p>854952-58-2</p>		<p>65%</p>
30	<p>j23</p> 	<p>B(OH)₂</p>  <p>854952-58-2</p>		<p>55%</p>
35				

5

10

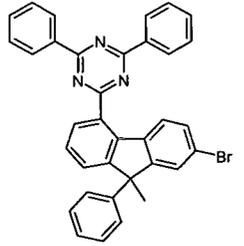
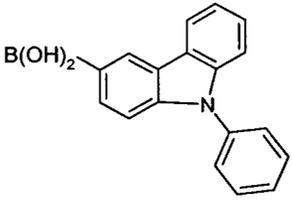
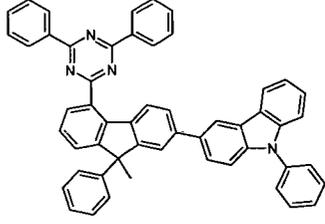
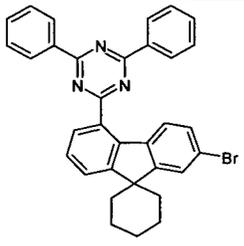
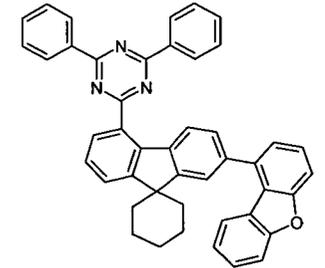
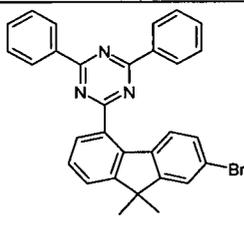
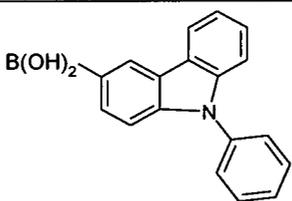
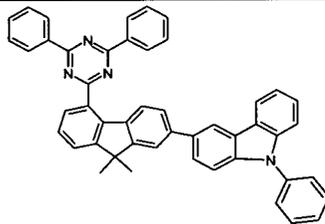
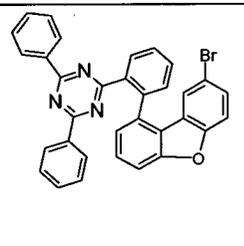
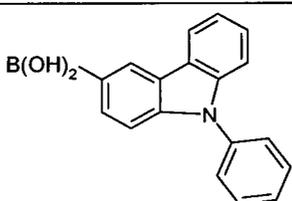
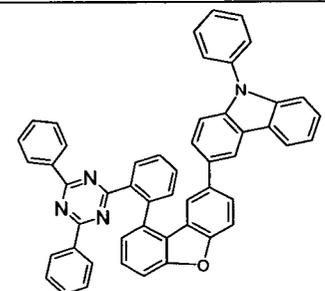
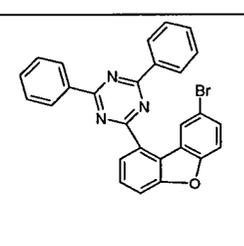
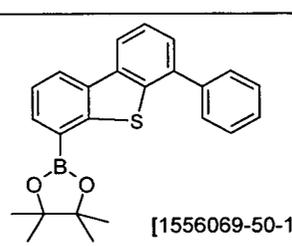
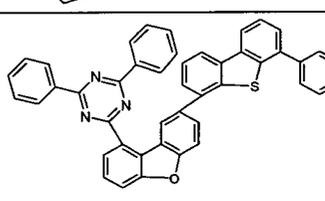
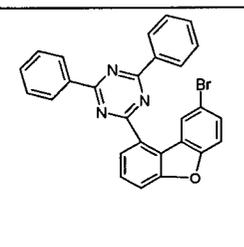
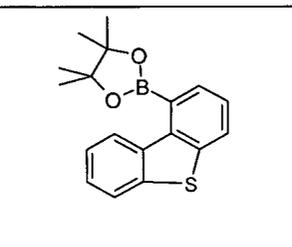
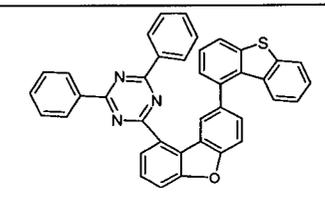
15

20

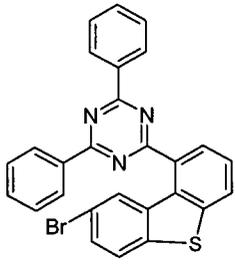
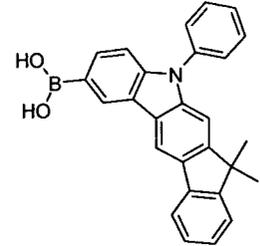
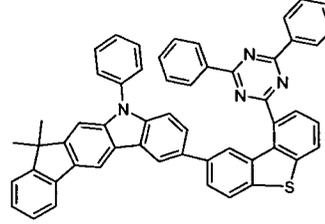
25

30

35

j24		 B(OH) ₂ 854952-58-2		67%
j25		 HO-B OH [162607-19-4]		73%
j26		 B(OH) ₂ 854952-58-2		66%
j27		 B(OH) ₂ 854952-58-2		59%
j28		 [1556069-50-1]		64%
j29		 [1434286-69-7]		71%

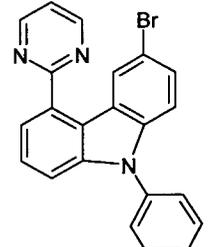
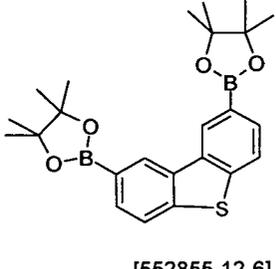
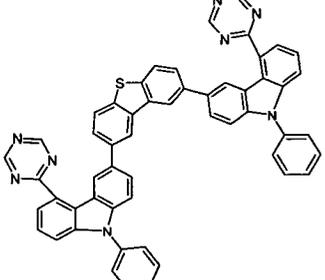
5

<p>j30</p>		 <p>[1379585-25-7]</p>	 <p>62%</p>
------------	---	---	---

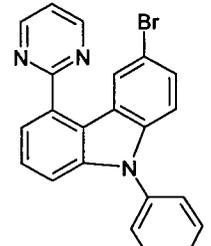
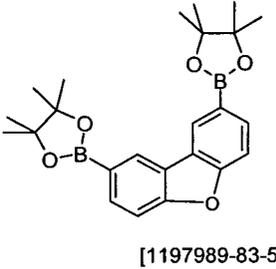
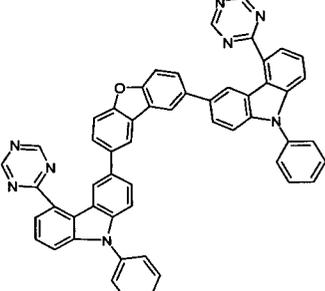
Analog dazu werden die folgenden Verbindungen mit 0.5 Äquivalenten des entsprechenden Bromids hergestellt:

10

15

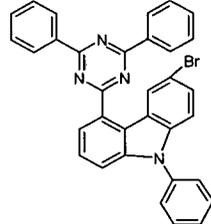
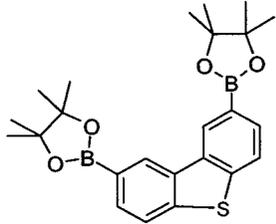
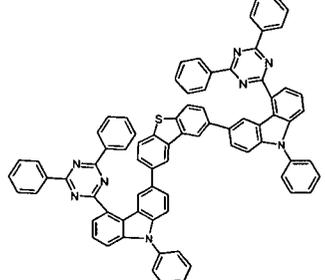
<p>j31 Vgl.</p>		 <p>[552855-12-6]</p>	 <p>72%</p>
---------------------	--	---	--

20

<p>j32 Vgl.</p>		 <p>[1197989-83-5]</p>	 <p>73%</p>
---------------------	---	---	---

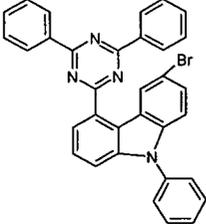
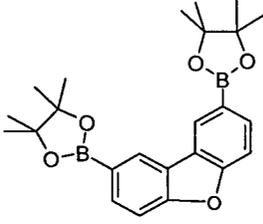
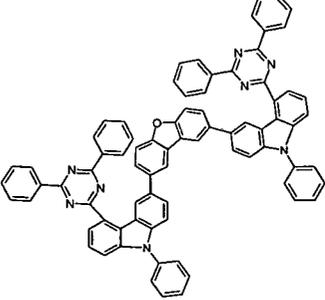
25

30

<p>j33</p>		 <p>[552855-12-6]</p>	 <p>74%</p>
------------	---	--	---

35

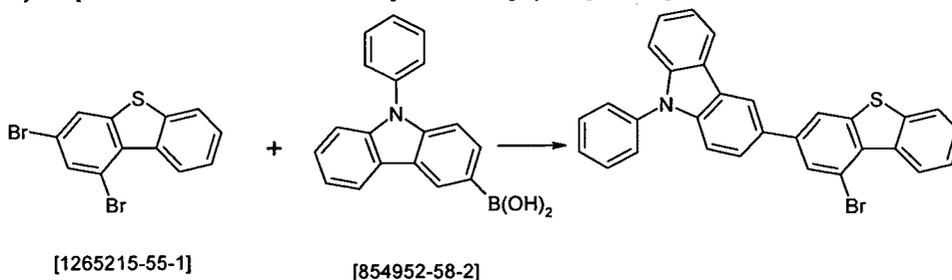
-100-

j34		 [1197989-83-5]		77%
-----	---	---	--	-----

5

k) 3-(1-Brom-dibenzothiophen-3-yl)-9-phenyl-9H-carbazol

10



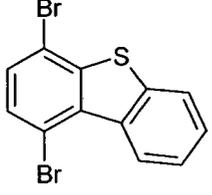
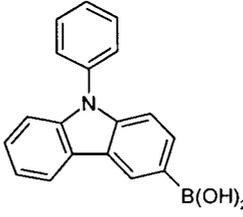
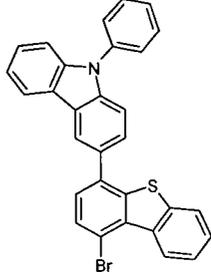
15

22 g (66 mmol) 1,3-Dibrom-dibenzothiophen, 17 g (664 mmol) N-Phenyl-carbazol-3-boronsäure und 13.7 g (100 mmol) Natriumtetraborat werden in 100 mL THF und 60 ml Wasser gelöst und entgast. Es wird mit 0.9 g (1,3 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 1 g (20 mmol) Hydraziniumhydroxid versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 70 °C für 48 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol aufgestockt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt. Ausbeute: 13.2 g (26 mmol), 40 % der Theorie.

25

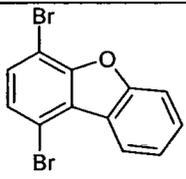
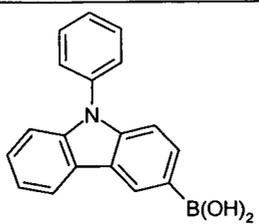
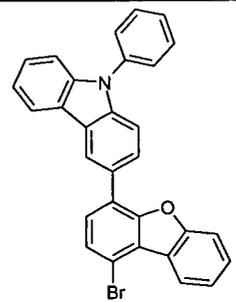
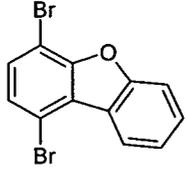
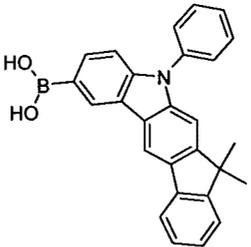
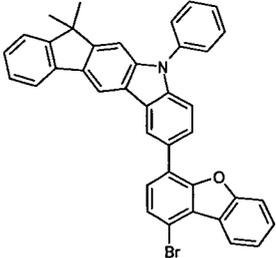
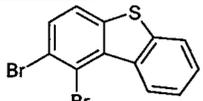
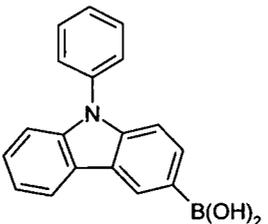
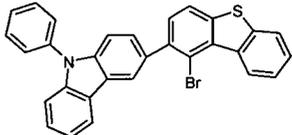
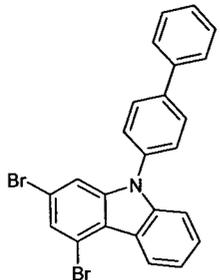
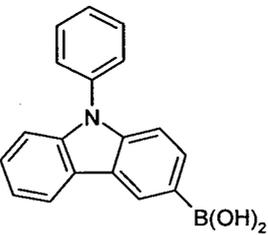
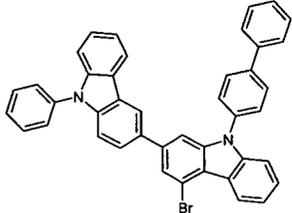
Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

30

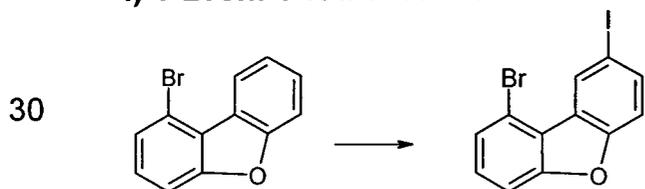
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
k1	 [1225467-30-0]	 [854952-58-2]		27%

35

-101-

5	k2	 [617707-25-2]	 [854952-58-2]	 29%
10	k3	 [617707-25-2]	 [1379585-25-7]	 34%
15	k4	 [1225467-28-6]	 [854952-58-2]	 24%
20	k5	 [1453088-13-5]	 [854952-58-2]	 31%

I) 1-Brom-8-iod-dibenzofuran



20 g (80 mmol) Dibenzofuran-1-boronsäure, 2.06 g (40.1 mmol) Iod, 3.13 g (17.8 mmol) Iodsäure, 80 ml Essigsäure, 5 ml Schwefelsäure, 5 ml Wasser und 2 ml Chloroform werden 3 h bei 65 °C gerührt. Nach Erkalten wird die Mischung mit Wasser verestzt, der ausgefallene Feststoff abge-

35

-102-

saugt und dreimal mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan /Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 25.6 g (68 mmol), entsprechend 85 % der Theorie.

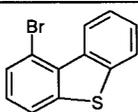
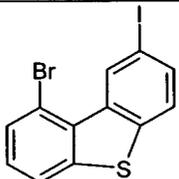
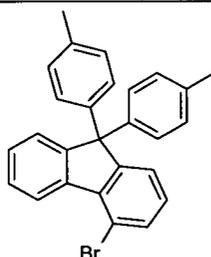
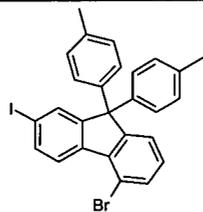
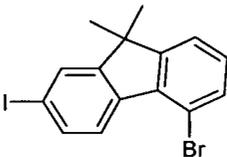
Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

5

10

15

20

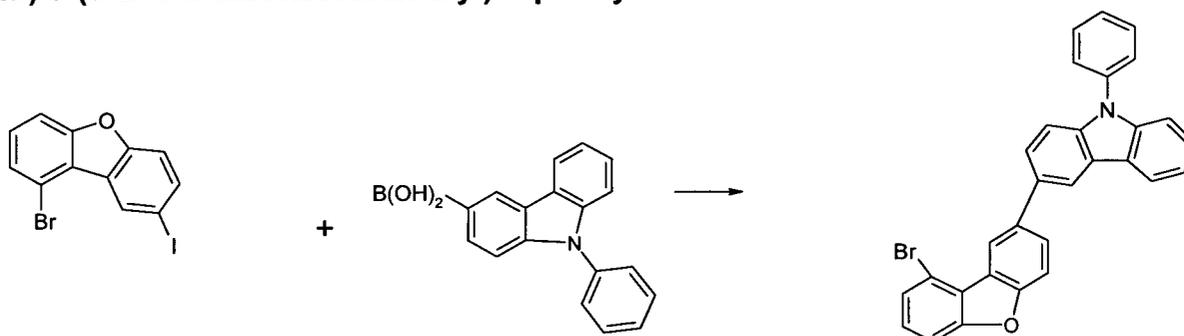
	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
I1	 [65642-94-6]		81%
I2			84%
I3			78%

m) 3-(9-Brom-dibenzofuran-2-yl)-9-phenyl-9H-carbazol

25

30

35

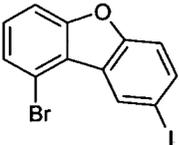
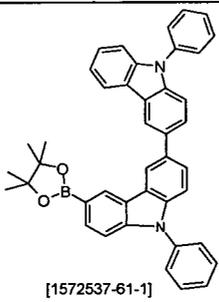
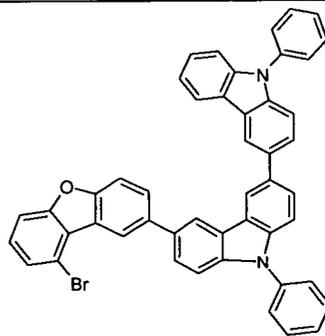
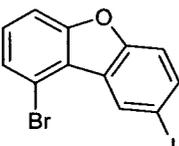
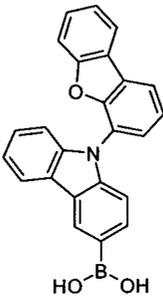
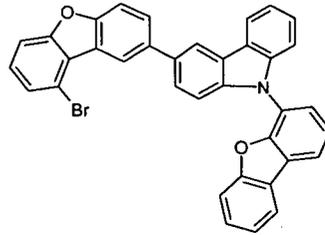
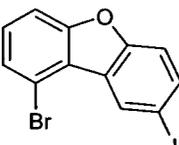
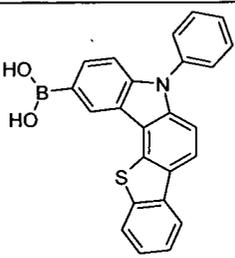
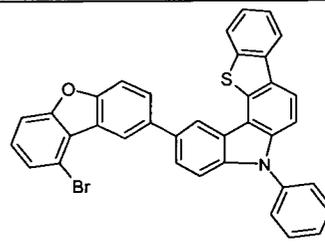


58 g (156 mmol) 1-Brom-8-iod-dibenzofuran, 50 g (172 mmol) N-Phenyl-carbazol-3-boronsäure und 36 g (340 mmol) Natriumcarbonat werden in 1000 mL Ethylenglycoldiaminether und 280 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1.8 g (1.5 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter

-103-

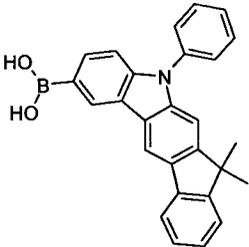
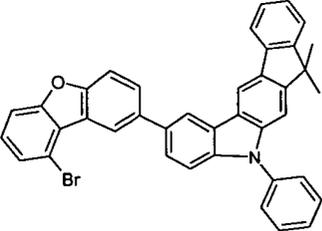
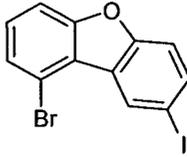
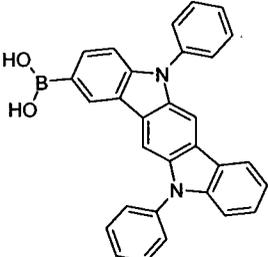
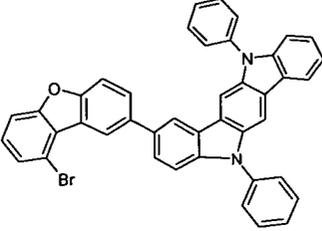
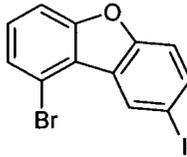
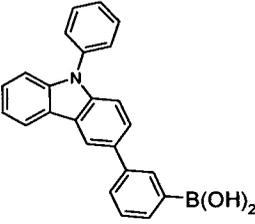
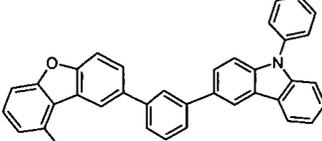
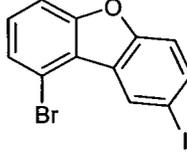
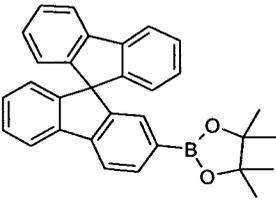
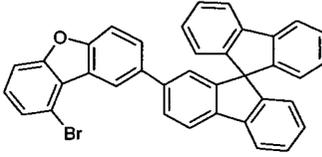
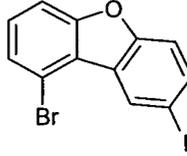
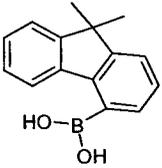
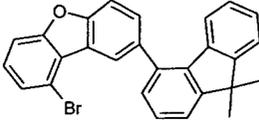
Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Die Ausbeute beträgt 48 g (89 mmol), entsprechend 64 % der Theorie.

5 Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
10 m1		 [1572537-61-1]		60%
15 m2		 [1547397-15-8]		62%
20 m3		 [1391729-63-7]		54%

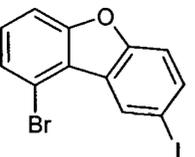
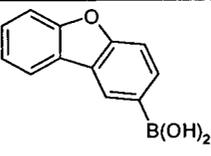
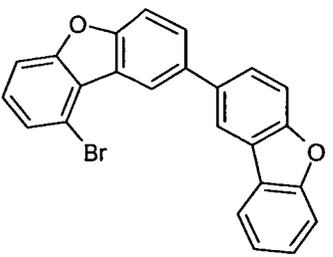
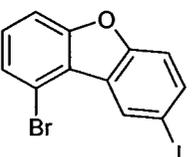
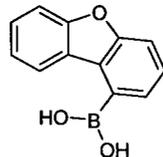
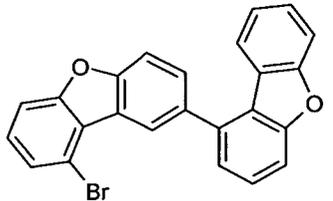
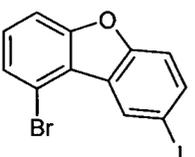
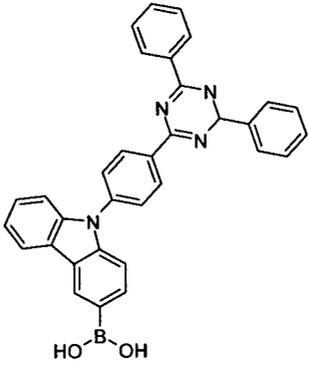
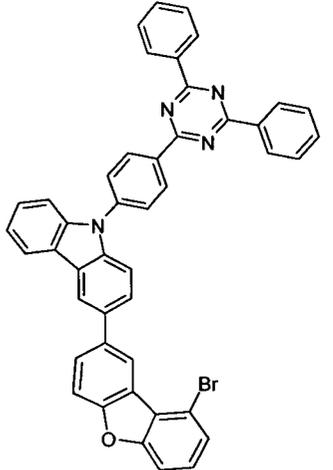
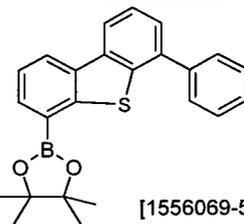
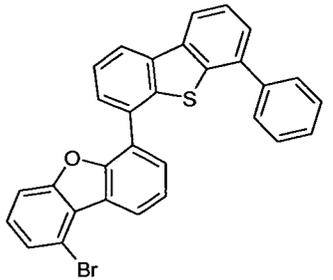
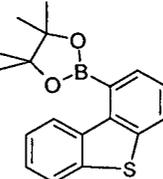
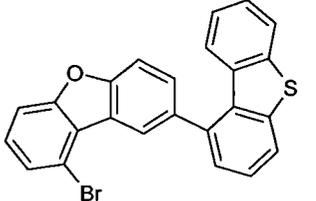
35

-104-

5	m4		 [1379585-25-7]		50%
10	m5		 [1314019-74-3]		55%
15	m6		 [854952-60-6]		56%
20	m7		 [1557257-88-1]		57%
25	m8		 [1246022-50-3]		61%

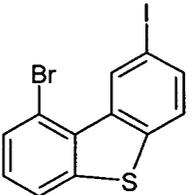
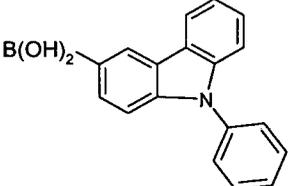
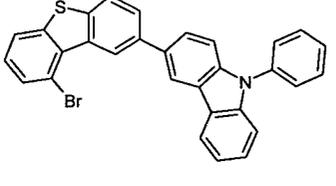
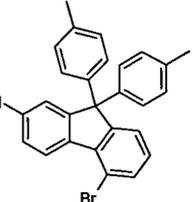
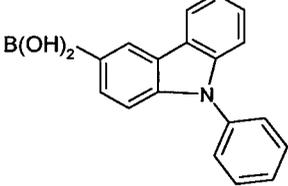
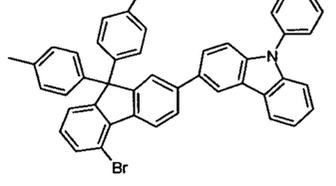
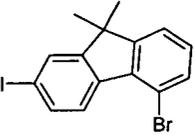
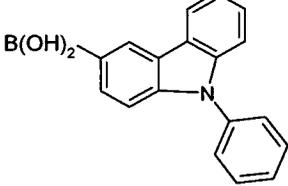
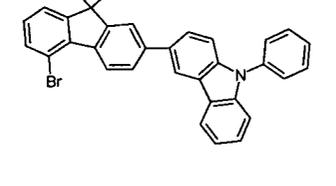
35

-105-

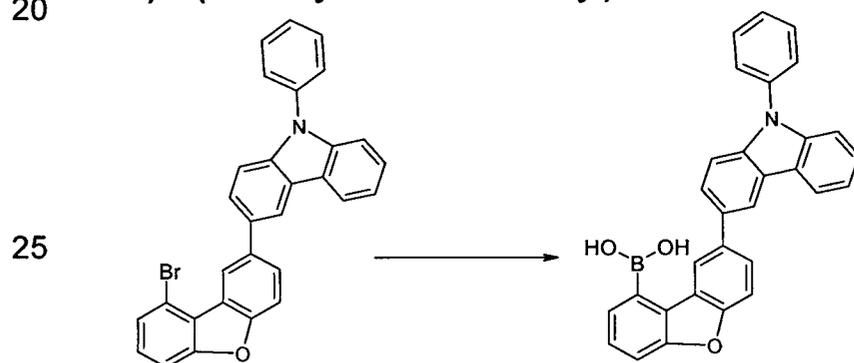
5	m9		 [402936-15-6]		52%
10	m10		 [162607-19-4]		50%
15	m11		 [162607-19-4]		48%
20	m12		 [1556069-50-1]		52%
30	m13		 [1434286-69-7]		54%

35

-106-

5	m14		 854952-58-2		57%
10	m15		 854952-58-2		48%
15	m16		 854952-58-2		46%

20 **o) 8-(9-Phenyl-9H-carbazol-3-yl)-dibenzofuran-1-boronsäure**



20 g (182 mmol) 3-(9-Brom-dibenzofuran-2-yl)-9-phenyl-9H-carbazol
werden in 400 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Bei
dieser Temperatur wird mit 77 mL (190 mmol / 2.5 M in Hexan) n-Butyl-
lithium innerhalb von ca. 5 min. versetzt und anschließend für 2.5 h bei
-78 °C nachgerührt. Bei dieser Temperatur wird mit 38 g (365 mmol) Bor-
säure-trimethylester möglichst zügig versetzt und die Reaktion langsam
auf Raumtemperatur kommen gelassen (ca. 18 h). Die Reaktionslösung
wird mit Wasser gewaschen und der ausgefallene Feststoff und die

-107-

organische Phase mit Toluol azeotrop getrocknet. Das Rohprodukt wird mit Toluol/Methylenchlorid bei ca. 40 °C ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 16.7 g (690 μ mol), 90 % der Theorie.

Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

5

10

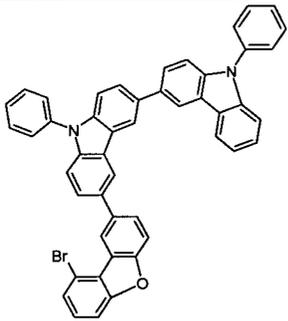
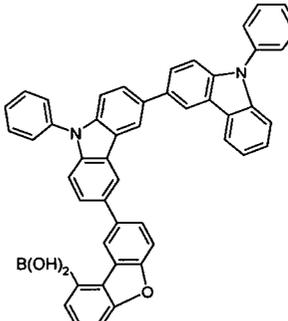
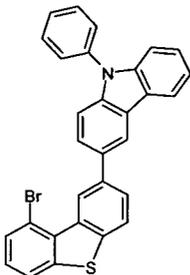
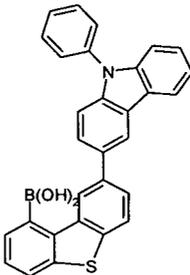
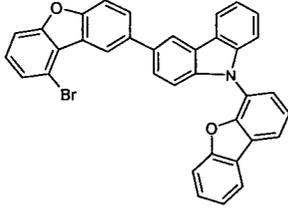
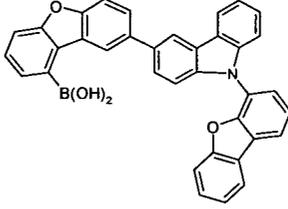
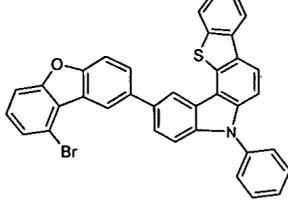
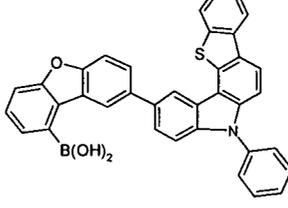
15

20

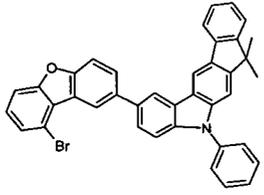
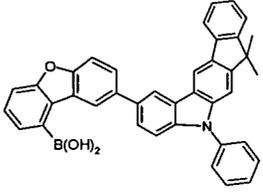
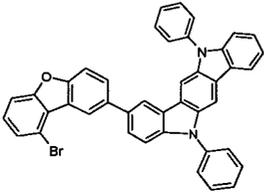
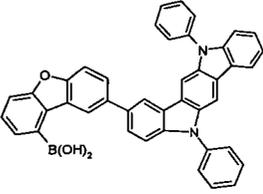
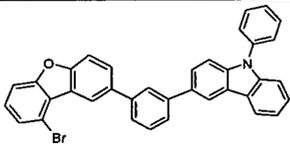
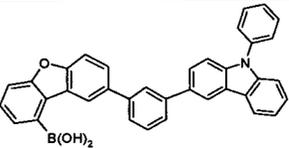
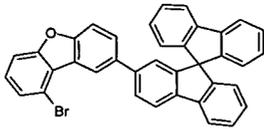
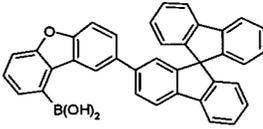
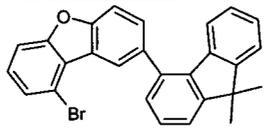
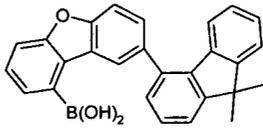
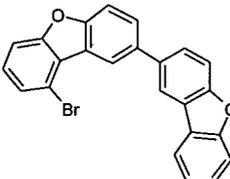
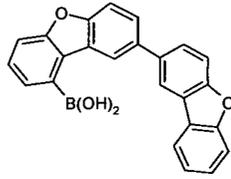
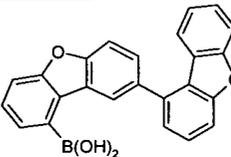
25

30

35

	Edukt	Produkt	Aus- beute
o1			81%
o2			84%
o3			82%
o4			81%

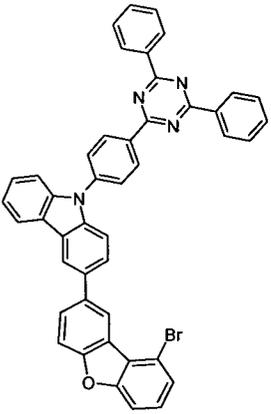
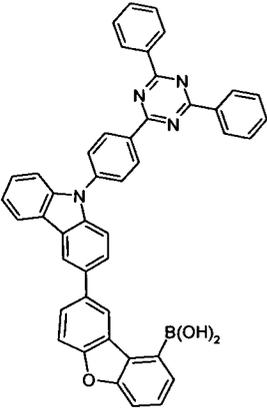
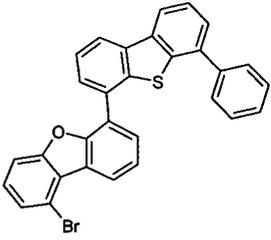
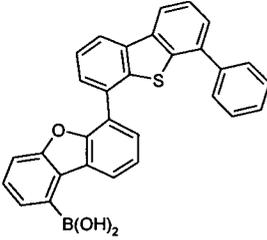
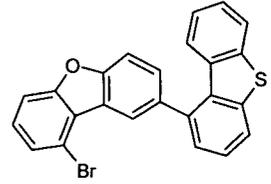
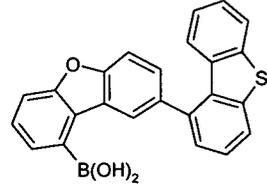
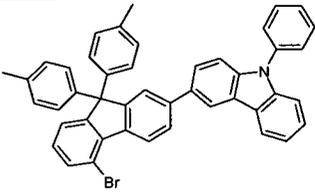
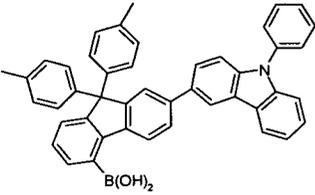
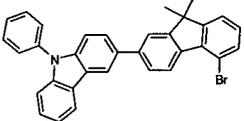
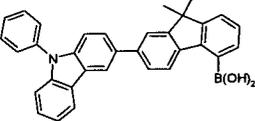
-108-

				79%
5				77%
10				75%
15				78%
				76%
20				81%
25				80%

30

35

5

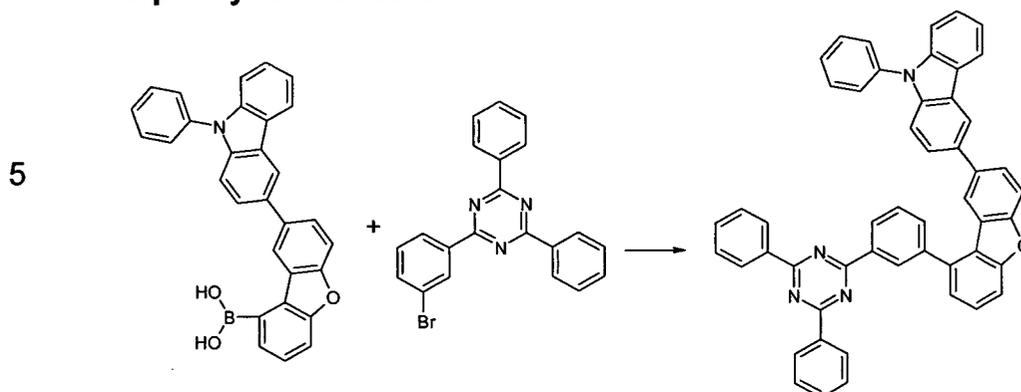
<p>o12</p>			<p>71%</p>
<p>o13</p>			<p>69%</p>
<p>o14</p>			<p>88%</p>
<p>o15</p>			<p>78%</p>
<p>o16</p>			<p>77%</p>

30

35

-110-

p) 3-{9-[3-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenyl]-dibenzofuran-2-yl}-9-phenyl-9H-carbazol



49.8 g (110.0 mmol) 8-(9-Phenyl-9H-carbazol-3-yl)-dibenzofuran-1-boronsäure, 42.6 g (110.0 mmol) 2-(3-Brom-phenyl)-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin und 26 g (210.0 mmol) Natriumcarbonat werden in 500 mL Ethylenglycol-dimethylether und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt und abschließend im Hochvakuum ($p = 5 \times 10^{-7}$ mbar) sublimiert (Reinheit 99,9%). Die Ausbeute beträgt 52 g (72 mmol), entsprechend 78 % der Theorie.

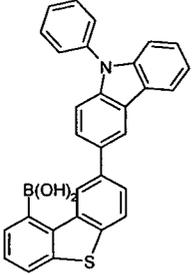
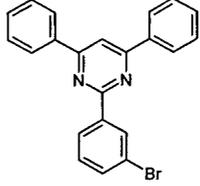
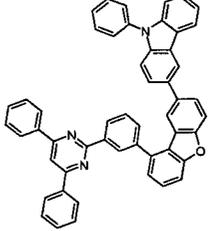
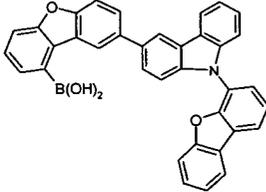
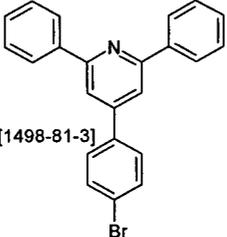
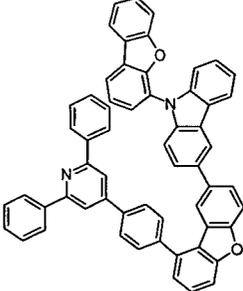
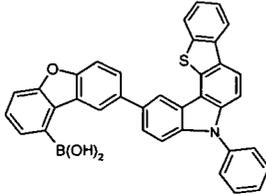
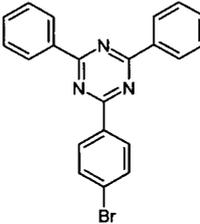
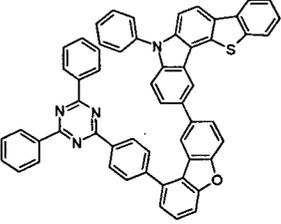
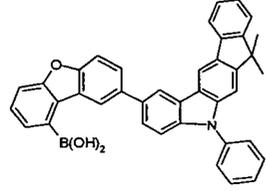
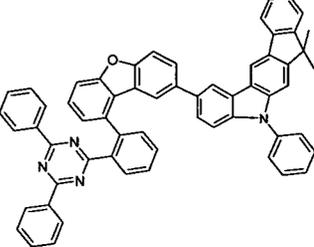
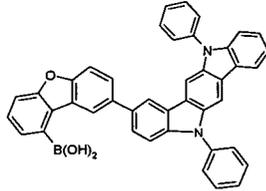
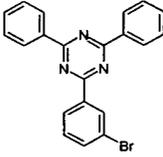
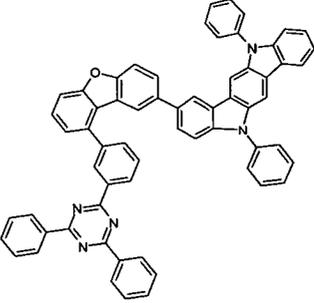
15

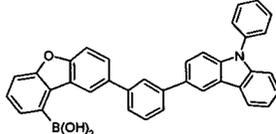
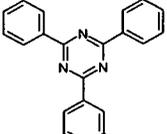
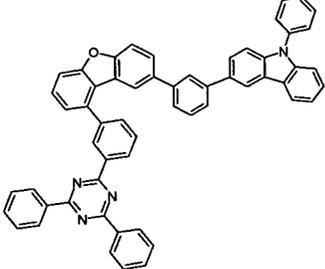
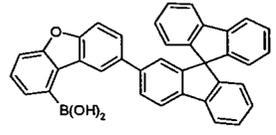
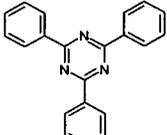
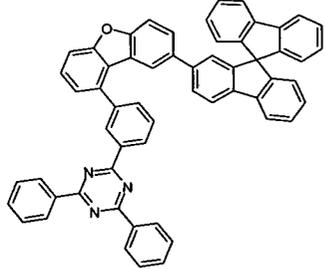
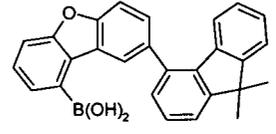
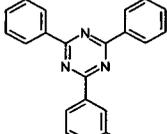
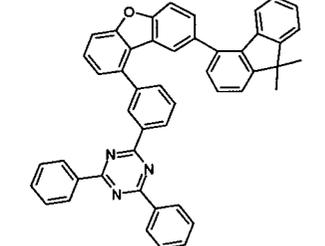
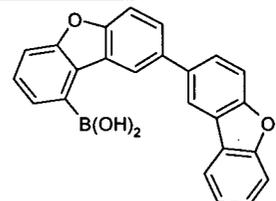
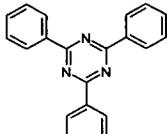
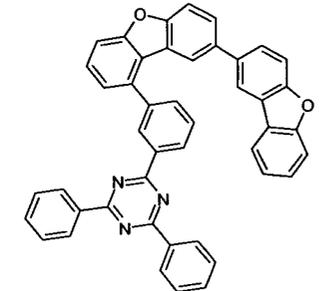
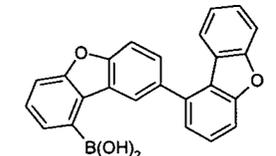
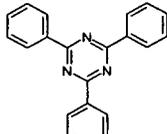
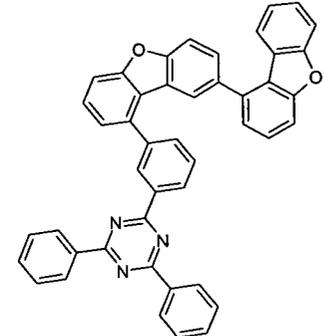
20

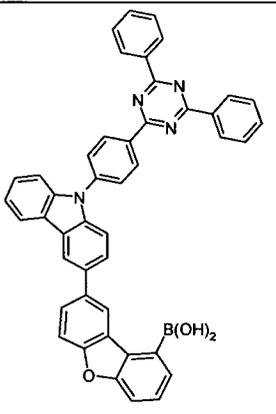
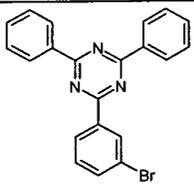
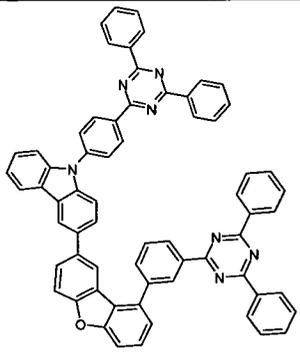
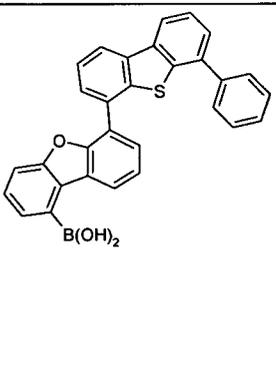
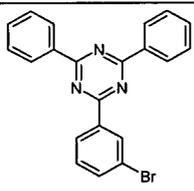
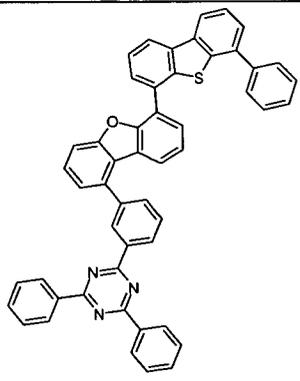
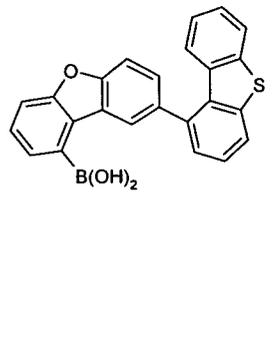
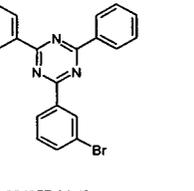
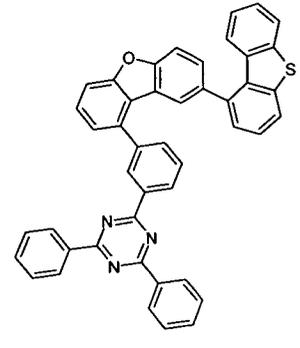
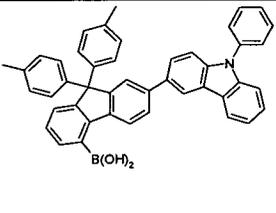
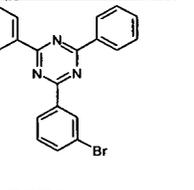
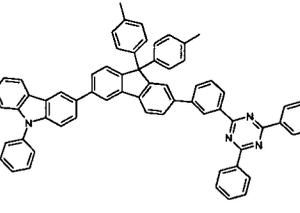
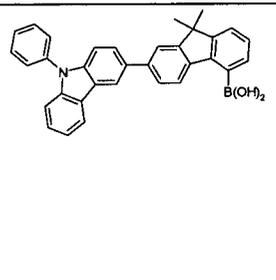
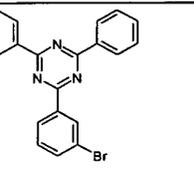
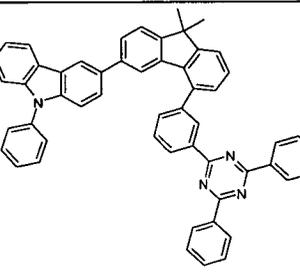
25 Analog dazu werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

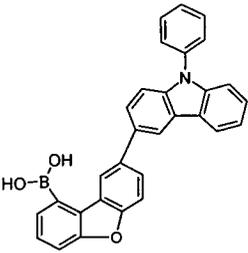
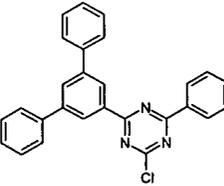
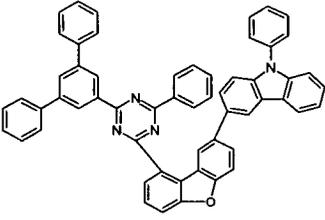
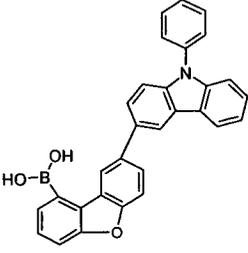
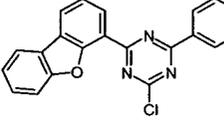
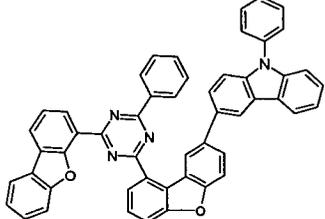
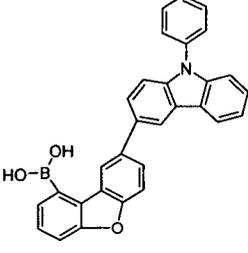
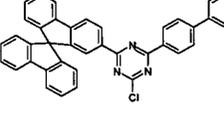
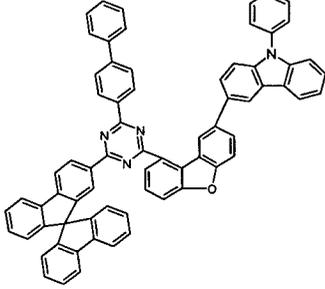
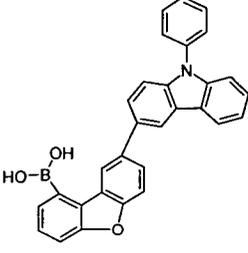
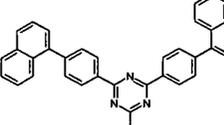
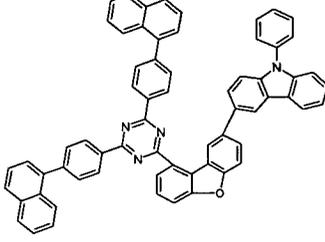
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
30	<p>B(OH)₂</p>	<p>864377-31-1]</p>		59%
35				

-111-

5	<p>p2</p> 	 <p>[864377-22-0]</p>		67%
10	<p>p3</p> 	 <p>[1498-81-3]</p>		62%
15	<p>p4</p> 	 <p>[23449-08-3]</p>		69%
20	<p>p5</p> 	 <p>[77989-15-2]</p>		67%
30	<p>p6</p> 	 <p>864377-31-1]</p>		68%

5	<p>p7</p> 	 <p>864377-31-1]</p>		<p>69%</p>
10	<p>p8</p> 	 <p>864377-31-1]</p>		<p>60%</p>
15	<p>p9</p> 	 <p>864377-31-1]</p>		<p>63%</p>
20	<p>p10</p> 	 <p>864377-31-1]</p>		<p>66%</p>
30	<p>p11</p> 	 <p>864377-31-1]</p>		<p>60%</p>

<p>5</p>	<p>p12</p> 	 <p>864377-31-1]</p>		<p>61%</p>
<p>10</p>	<p>p13</p> 	 <p>864377-31-1]</p>		<p>65%</p>
<p>20</p>	<p>p14</p> 	 <p>864377-31-1]</p>		<p>63%</p>
<p>25</p>	<p>p15</p> 	 <p>864377-31-1]</p>		<p>65%</p>
<p>30</p>	<p>p16</p> 	 <p>864377-31-1]</p>		<p>63%</p>
<p>35</p>				

5	<p>p17</p> 	 <p>[1616231-77-2]</p>		65%
10	<p>p18</p> 	 <p>[1616231-51-6]</p>		67%
15	<p>p19</p> 	 <p>[1616231-53-8]</p>		72%
20	<p>p20</p> 	 <p>[886442-35-9]</p>		66%

25

Herstellung der OLEDs

In den folgenden Beispielen V1 bis E37 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt.

30

Vorbehandlung für die Beispiele V1-E37: Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly(3,4-ethylendioxythiophen) poly(styrolsulfonat), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

35

Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Loch-
transportschicht (HTL) / optionale Zwischenschicht (IL) / Elektronen-
blockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockier-
schicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektronen-
injektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird
5 durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau
der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs
benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

10 Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft.
Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrix-
material (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff
(Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien
durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt
15 wird. Eine Angabe wie IC1:IC3:TEG1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei,
dass das Material IC1 in einem Volumenanteil von 55%, IC3 in einem
Anteil von 35% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt.
Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von
zwei Materialien bestehen.

20 Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die
Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die
Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz
(EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet
25 aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter
Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebens-
dauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leucht-
dichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farb-
koordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die
30 Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² benötigt wird.
SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die
bei 1000 cd/m² erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die
externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m².
Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei
35 Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte auf einen

gewissen Anteil L1 absinkt. Eine Angabe von $L0;j0 = 4000 \text{ cd/m}^2$ und $L1 = 70\%$ in Tabelle 2 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Anfangsleuchtdichte von 4000 cd/m^2 auf 2800 cd/m^2 absinkt. Analog bedeutet $L0;j0 = 20\text{mA/cm}^2$, $L1 = 80\%$, dass die Leuchtdichte bei Betrieb mit 20mA/cm^2 nach der Zeit LD auf 80% ihres Anfangswertes absinkt.

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiele V1- V6 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E37 zeigen Daten von erfindungsgemäßen OLEDs.

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

Verwendung von erfindungsgemäßen Mischungen in der Emissionsschicht phosphoreszenter OLEDs

Die erfindungsgemäßen Materialien ergeben bei Einsatz als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs wesentliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik bezüglich der Lebensdauer der Bauteile. Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen EG1 bis EG4 in Kombination mit dem grün emittierenden Dotanden TEG1 lässt sich eine Steigung der Lebensdauer um über 200% gegenüber dem Stand der Technik beobachten (Vergleich der Beispiele V1 mit E1, E6 und V2 mit E2 sowie V3 mit E3 und V4, V5 mit E4).

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
V1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT2:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT3:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT4:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT5:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---

-117-

	V6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	SdT6:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG2:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
5	E3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG3:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG4:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E5	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	EG5:TER1 (92%:8%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
10	E6	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	EG6:TER1 (92%:8%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG7:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG8:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
15	E9	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG9:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG10:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
20	E11	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG11:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E12	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	EG12 40nm	LiQ 3nm
	E13	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	EG13:LiQ (50%:50%) 30nm	---
25	E14	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG14:IC3:TEG1 (65%:25%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E15	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	EG15 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
30	E16	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	SpMA2 15nm	EG16:L1:TEY1 (45%:45%:10%) 25nm	---	ST1 45nm	LiQ 3nm
	E17	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG17:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E18	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG18:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
35	E19	HATCN	SpMA1	SpMA2	EG19:L1:TEY1	---	ST1	LiQ

-118-

	5nm	70nm	15nm	(45%:45%:10%) 25nm		45nm	3nm	
	E20	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	EG20 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
5	E21	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG21:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	--
	E22	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG22:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	--
	E23	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	EG23:ST1 40nm	LiQ 3nm
	E24	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG24:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	--
10	E25	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG25:IC3:TEG1 (50%:40%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	--
	E26	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG26:IC3:TEG1 (55%:35%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	--
	E27	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG27:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	--
15	E28	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	EG28:LiQ (50%:50%) 30nm	--
	E29	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	EG29:TER1 (92%:8%) 30nm	--	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	--
	E30	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG30:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	--
20	E31	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG1:IC3:TEG1 (50%:40%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E32	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG1:IC4:TEG1 (40%:45%:15%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E33	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG1:IC5:TEG1 (70%:25%:5%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
25	E34	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG1:IC6:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E35	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG1:IC7:TEG1 (40%:50%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E36	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG1:IC8:TEG1 (30%:50%:20%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
30	E37	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	EG1:L1:TEG1 (25%:55%:20%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---

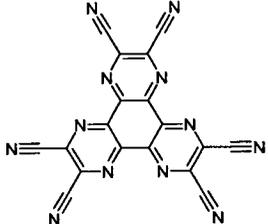
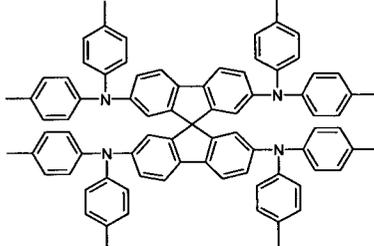
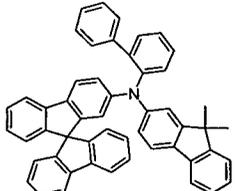
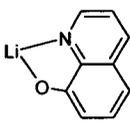
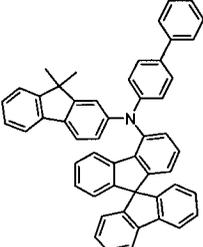
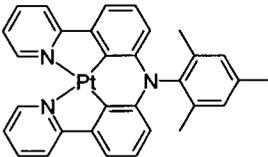
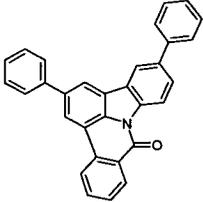
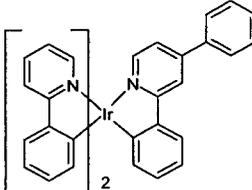
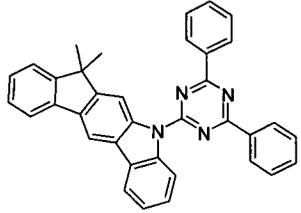
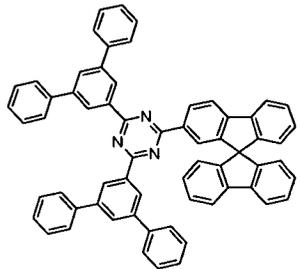
35

Tabelle 2: Daten der OLEDs

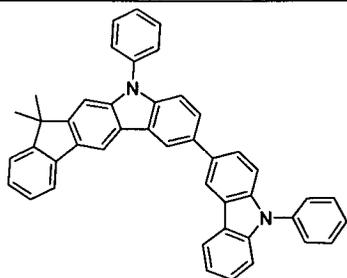
Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	Lo; jo	L1 %	LD (h)
V1	3.6	51	44	13.7%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	95
V2	4.2	50	37	14.3%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	10
V3	4.3	55	40	14.7%	0.33/0.64	20mA/cm ²	80	15
V4	3.5	48	43	12.8%	0.32/0.64	20mA/cm ²	80	190
V5	3.7	59	50	15.7%	0.33/0.64	20mA/cm ²	80	125
V6	3.4	44	41	11.8%	0.31/0.65	20mA/cm ²	80	20
E1	3.5	40	36	11.6%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	290
E2	4.3	51	37	14.5%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	20
E3	4.4	55	39	15.0%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	35
E4	3.6	41	36	11.9%	0.32/0.63	20mA/cm ²	80	300
E5	4.4	13	9	12.4%	0.66/0.34	4000 cd/m ²	80	340
E6	4.6	11	8	11.4%	0.67/0.34	4000 cd/m ²	80	370
E7	3.4	59	55	15.9%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	115
E8	3.6	56	49	15.2%	0.33/0.62	20mA/cm ²	80	125
E9	3.4	62	57	16.5%	0.34/0.63	20 mA/cm ²	80	240
E10	3.5	60	54	16.1%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	350
E11	3.6	57	50	15.5%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	290
E12	3.3	64	61	17.1%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	125
E13	3.7	62	53	16.5%	0.34/0.63	20 mA/cm ²	80	165
E14	3.3	60	57	16.7%	0.32/0.63	20 mA/cm ²	80	270
E15	3.5	59	53	16.0%	0.34/0.63	20 mA/cm ²	80	145
E16	2.9	75	81	22.4%	0.44/0.55	50mA/cm ²	90	85
E17	3.4	41	37	11.7%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	140
E18	3.5	60	53	16.3%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	260
E19	2.8	77	86	23.1%	0.45/0.55	50mA/cm ²	90	100
E20	3.7	59	50	15.8%	0.33/0.63	20 mA/cm ²	80	155
E21	3.7	55	47	14.7%	0.36/0.61	20mA/cm ²	80	135
E22	3.8	58	48	15.6%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	140
E23	3.4	62	57	17.0%	0.31/0.64	20mA/cm ²	80	130
E24	3.8	56	46	15.3%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	125
E25	3.6	60	52	16.0%	0.35/0.62	20mA/cm ²	80	360
E26	3.7	57	48	15.2%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	275
E27	3.6	54	47	15.5%	0.34/0.61	20mA/cm ²	80	255
E28	3.6	60	52	16.4%	0.34/0.62	20mA/cm ²	80	170
E29	4.5	13	9	11.6%	0.67/0.33	4000cd/m ²	80	340
E30	3.5	58	52	15.6%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	270
E31	3.4	59	55	15.9%	0.32/0.64	20mA/cm ²	80	380
E32	3.4	61	56	16.2%	0.33/0.64	20mA/cm ²	80	360
E33	3.3	59	56	15.7%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	335
E34	3.5	61	55	16.3%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	355
E35	3.4	62	57	16.6%	0.31/0.64	20mA/cm ²	80	340

E36	3.4	59	55	16.1%	0.33/0.63	20mA/cm ²	80	345
E37	3.3	54	51	15.0%	0.32/0.63	20mA/cm ²	80	395

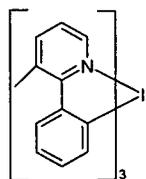
Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

5		
10	HATCN	SpA1
15		
20	SpMA1	LiQ
25		
30	SpMA2	TER1
35		
35	L1	TEY1
35		
35	IC1	ST2

5

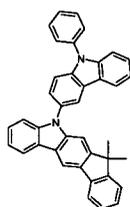


IC3

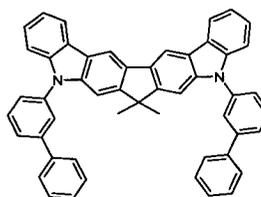


TEG1

10

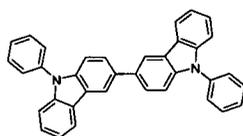


IC4

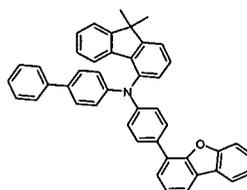


IC5

15

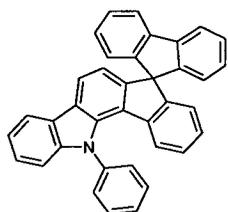


IC6

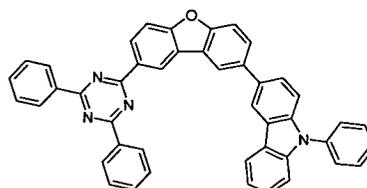


IC7

20



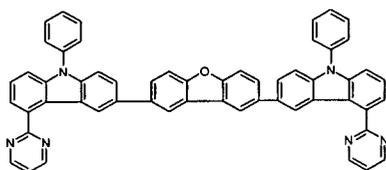
IC8



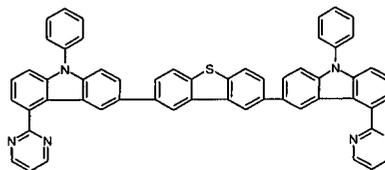
SdT1

25

30

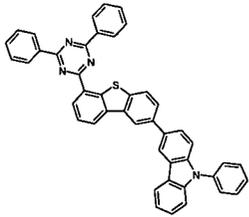
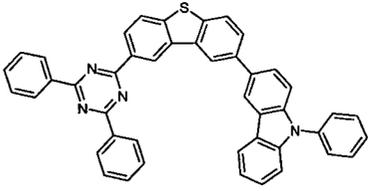
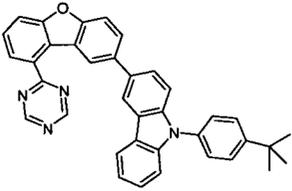
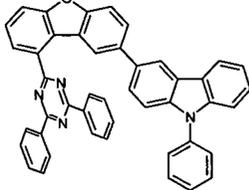
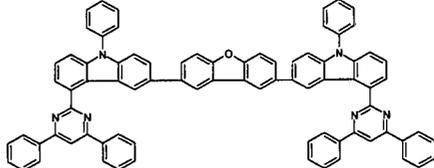
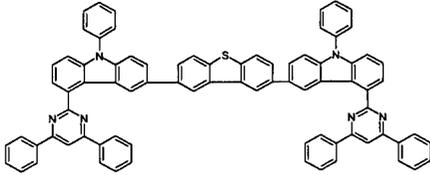
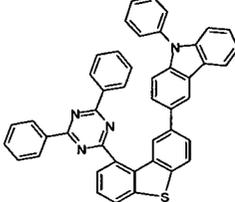
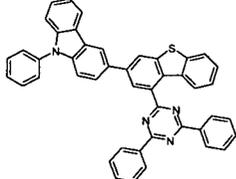
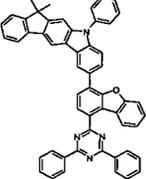
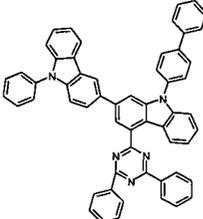
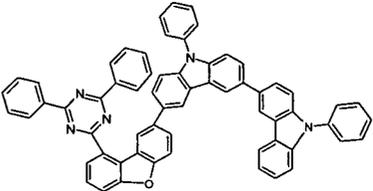


SdT2

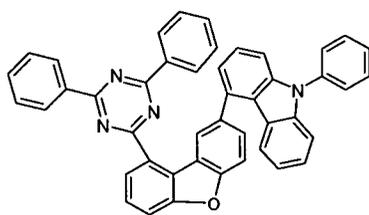


SdT3

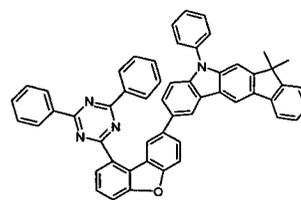
35

		
5	SdT4	SdT5
		
10	SdT6	
		
15	EG1	EG2
		
20	EG3	EG4
		
25	EG5	EG6
		
35	EG7	EG8

5

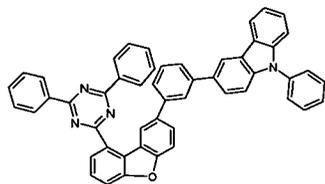


EG9

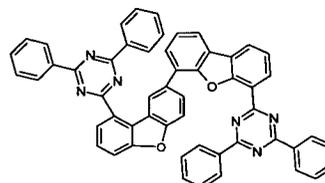


EG10

10

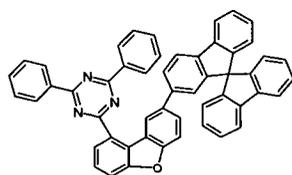


EG11

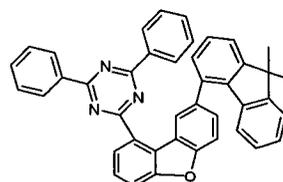


E12

15

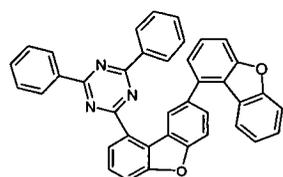


EG13

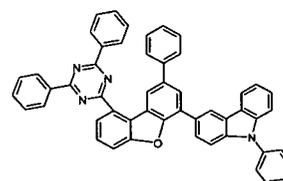


EG14

20

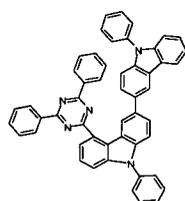


EG15

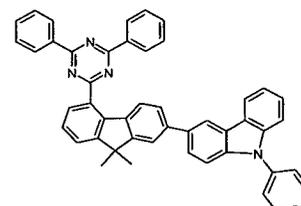


EG16

25

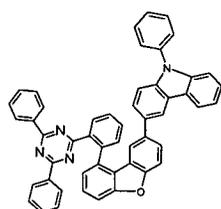


EG17

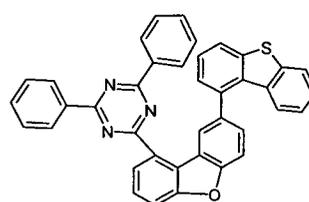


EG18

30



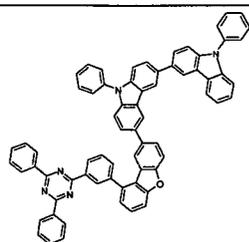
EG19



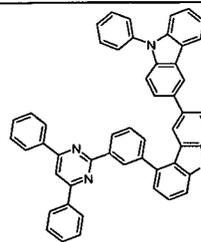
EG20

35

5

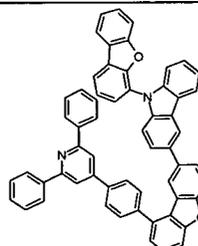


EG21

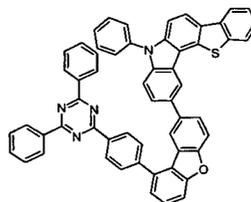


EG22

10

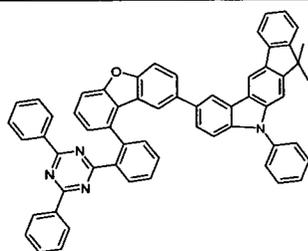


EG23

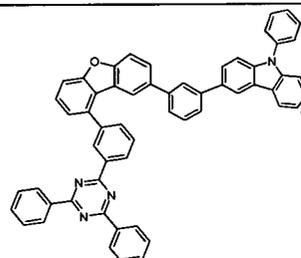


EG24

15

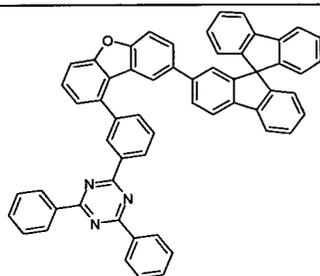


EG25

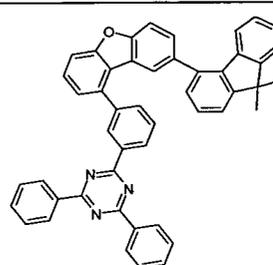


EG26

20



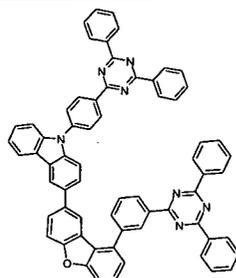
EG27



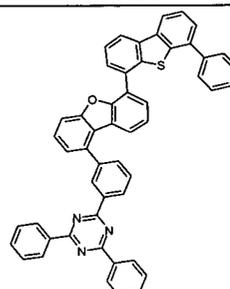
EG28

25

30



EG29



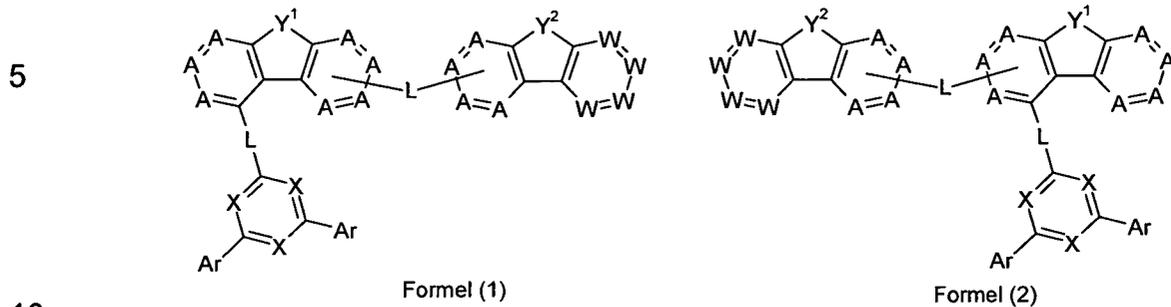
EG30

35

-125-

Patentansprüche

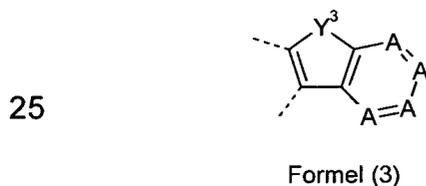
1. Verbindung gemäß Formel (1) oder (2),



wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

15 A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, wobei maximal zwei Gruppen A pro Cyclus für N stehen und wobei A für C steht, wenn an diese Position eine Gruppe L gebunden ist;

20 W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, wobei maximal zwei Gruppen W für N stehen, oder zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (3), wobei die Verbindung der Formel (1) bzw. Formel (2) maximal eine Gruppe der Formel (3) aufweist,



30 wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe andeuten und A die oben genannten Bedeutungen aufweist; mit der Maßgabe, dass die Verbindung der Formel (2) keine Gruppe der Formel (3) aufweist, wenn Y¹ für CR₂ steht;

35 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N mit der Maßgabe, dass mindestens eine Gruppe X für N steht;

-126-

- Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- 5 Y¹, Y², Y³ sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, NR, S oder CR₂, wobei der Rest R, der an N gebunden ist, ungleich H ist;
- 10 L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- 15 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar¹)₂, N(R¹)₂, C(=O)Ar¹, C(=O)R¹, P(=O)(Ar¹)₂, P(Ar¹)₂, B(Ar¹)₂, Si(Ar¹)₃, Si(R¹)₃, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder
- 20 einer Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, Si(R¹)₂, C=O, C=S, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch
- 25 D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder
- 30 mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R, die an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden
- 35 sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches,

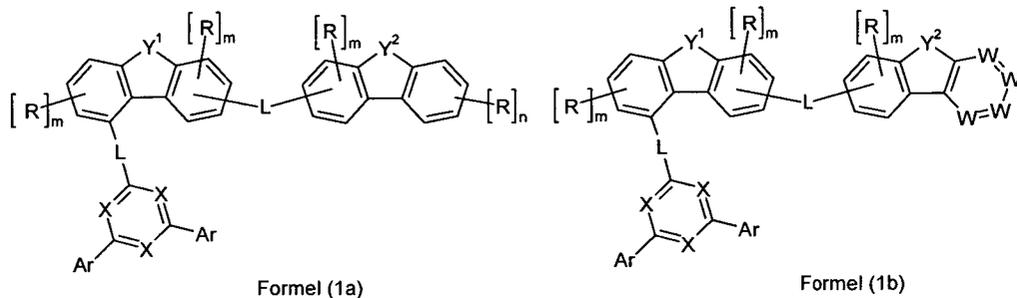
-127-

aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

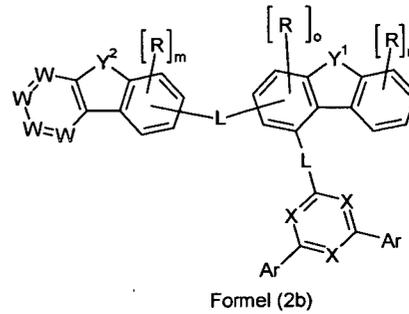
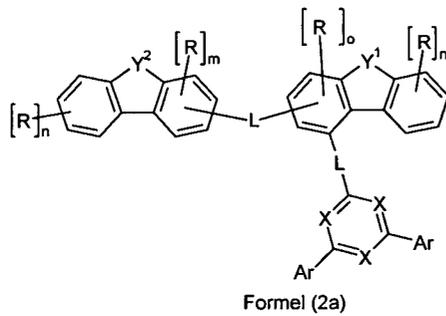
Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar^1 , welche an dasselbe N-Atom, P-Atom oder B-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^1)$, $C(R^1)_2$, O oder S, miteinander verbrückt sein;

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

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass W gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR steht und dass A gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR steht, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (1a), (1b), (2a) bzw. (2b),



5

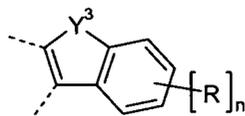


wobei gilt:

10

zwei benachbarte Gruppen W stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (3a) und die anderen beiden Gruppen W stehen für CR,

15



Formel (3a)

20

wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe andeuten;

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

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

25

o ist 0, 1 oder 2;

die weiteren verwendeten Symbole weisen die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen auf;

30

wobei Verbindungen der Formel (2b), in denen Y¹ für CR₂ steht, von der Erfindung ausgenommen sind.

35

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Gruppen X für N stehen.

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Y^1 und Y^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O, NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist, oder S stehen.
- 5
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, für die gilt:
- 10 X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N, wobei mindestens zwei Gruppen X für N stehen;
- Y^1, Y^2 stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O, NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist, oder S;
- 15 Y^3 steht für O, NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist, oder CR_2 ;
- L steht gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- 20 Ar steht gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- 25 n ist in Formel (1a) bzw. (2a) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2 oder 3;
- 30 m ist in Formel (1a) bzw. (2a) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2;
- 35 o ist in Formel (1a) bzw. (2a) 0 oder 1;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar¹)₂, C(=O)Ar¹, P(=O)(Ar¹)₂, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R, die an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann.

20

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, für die gilt:

X ist N;

25

Y¹, Y² stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist;

Y³ steht für NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist, oder CR₂;

30

L steht für eine Einfachbindung;

Ar steht gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aroma-

35

-131-

tischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

n ist in Formel (1a) bzw. (2a) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

5

m ist in Formel (1a) bzw. (2a) 0;

o ist in Formel (1a) bzw. (2a) 0;

10

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, $N(\text{Ar}^1)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R, die an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

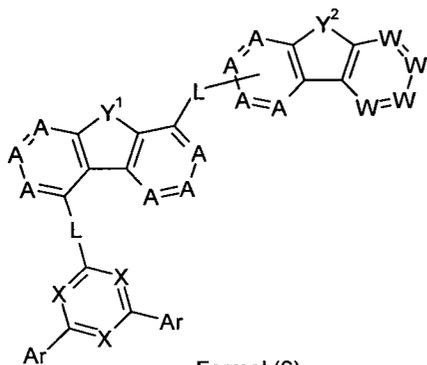
15

20

25

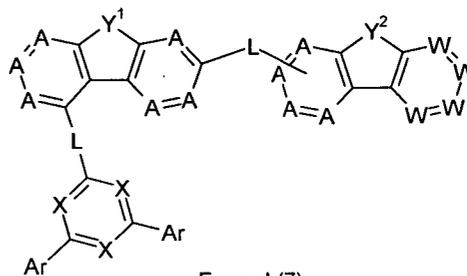
7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung ausgewählt ist aus den Formeln (6), (7), (8), (9) und (10),

30



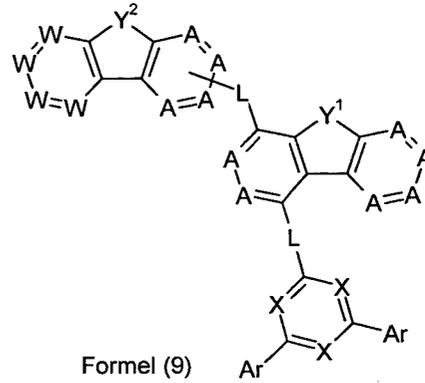
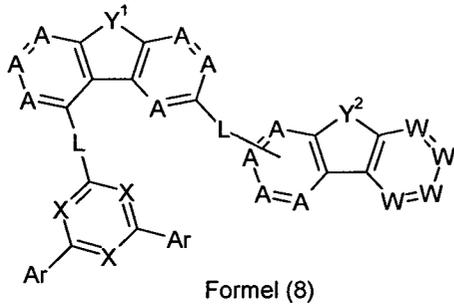
Formel (6)

35

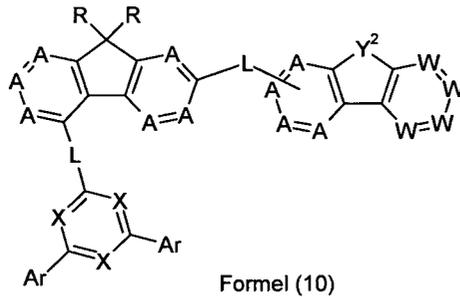


Formel (7)

5



10



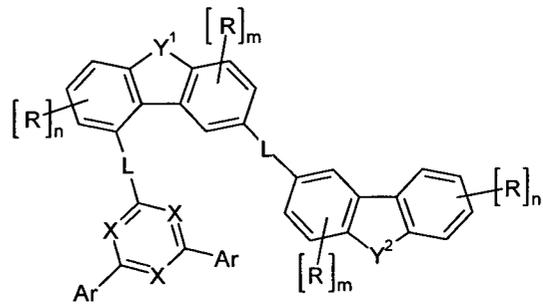
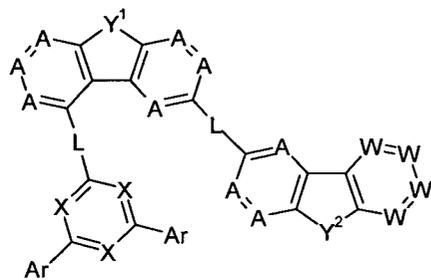
15

wobei Y¹ für O, NR oder S steht, die weiteren verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und A und W bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR stehen.

20

8. Verbindung nach Anspruch 7, gewählt aus den Verbindungen der Formeln (8a) und (8b),

25

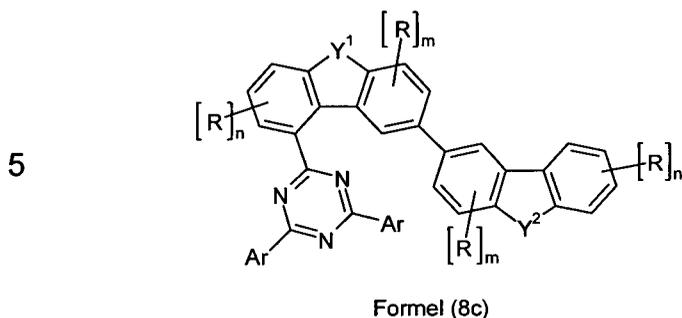


30

wobei Y¹ und Y² gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O, NR oder S stehen und die weiteren verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

35

9. Verbindung nach Anspruch 8 gemäß Formel (8c),



10 wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Y¹, Y² stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O,
NR, wobei der an den Stickstoff gebundene Rest R ungleich H ist,
oder S, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen Y¹
15 und/oder Y² für NR steht;

Ar steht gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aroma-
tisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aroma-
tischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste
20 R substituiert sein kann;

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

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

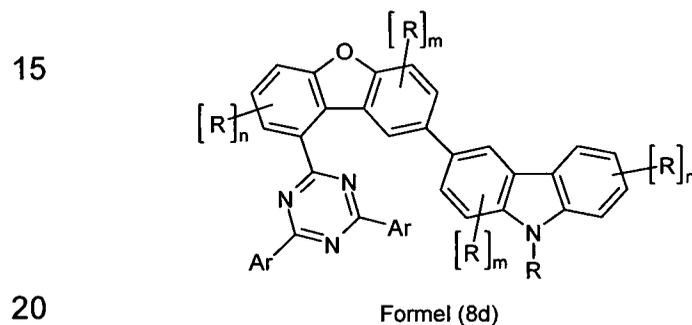
o ist 0 oder 1;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der
Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar¹)₂, C(=O)Ar¹,
30 P(=O)(Ar¹)₂, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis
10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder
Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit
2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten
R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benach-
35 barte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein

-134-

oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können optional zwei Substituenten R, die an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

10. Verbindung nach Anspruch 9 gemäß Formel (8d),



wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

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

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

der an den Stickstoff gebundene Rest R steht für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen steht, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

die weiteren verwendeten Symbole und Indizes weisen die unter Anspruch 9 genannten Bedeutungen auf.

35

-135-

11. Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und mindestens eine weitere Verbindung und/oder mindestens eine Lösemittel.
- 5 12. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder einer Mischung nach Anspruch 11 in einer elektronischen Vorrichtung.
- 10 13. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder einer Mischung nach Anspruch 11.
- 15 14. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einer organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt.
- 20 15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in einer emittierenden Schicht, bevorzugt in Kombination mit einem phosphoreszierenden Dotanden und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren Matrixmaterialien, oder in einer Lochblockierschicht oder in einer Elektronentransportschicht eingesetzt wird.
- 25
- 30
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/000705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07D407/14 C07D409/14 C07D403/14 H01L51/50 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/057706 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; PFLUMM CHRISTOF [DE]) 19 May 2011 (2011-05-19) cited in the application siehe Verbindungen gemäss Anspruch 10, Formel (II-2c) und e.g. Verbindungen 41, 97, 98, 162, 163, 173-182, 193-197, 199-203 und ihre Verwendung in elektronischen Vorrichtungen -----	1-15
Y	WO 2014/015931 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 30 January 2014 (2014-01-30) cited in the application siehe Verbindungen gemäss Anspruch 1, speziell die ersten drei Verbindungen auf S. 17 und ihre Verwendung in elektronischen Vorrichtungen ----- -/--	1-15
<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	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 13 May 2015	Date of mailing of the international search report 21/05/2015	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Traegler-Goeldel, M	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/000705

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2015/014434 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 5 February 2015 (2015-02-05) siehe Verbindungen gemäss Anspruch 1, speziell Formel (132) auf S. 63 und ihre Verwendung in elektronischen Vorrichtungen -----	1-15
E	WO 2015/051869 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 16 April 2015 (2015-04-16) siehe Formeln (A-103), (A-104), A-105) und (A-106) auf S56-57 und ihre Verwendung in elektronischen Vorrichtungen -----	1,3-7, 11-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/000705

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011057706	A2	19-05-2011	CN 102770427 A
			DE 102009053382 A1
			DE 112010004381 A5
			JP 2013510803 A
			KR 20120104246 A
			TW 201134823 A
			US 2012223276 A1
			WO 2011057706 A2

WO 2014015931	A1	30-01-2014	CN 104507932 A
			EP 2875019 A1
			WO 2014015931 A1

WO 2015014434	A1	05-02-2015	NONE

WO 2015051869	A1	16-04-2015	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/000705

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D407/14 C07D409/14 C07D403/14 H01L51/50
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2011/057706 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; PFLUMM CHRISTOF [DE]) 19. Mai 2011 (2011-05-19) in der Anmeldung erwähnt siehe Verbindungen gemäss Anspruch 10, Formel (II-2c) und e.g. Verbindungen 41, 97, 98, 162, 163, 173-182, 193-197, 199-203 und ihre Verwendung in elektronischen Vorrichtungen -----	1-15
Y	WO 2014/015931 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 30. Januar 2014 (2014-01-30) in der Anmeldung erwähnt siehe Verbindungen gemäss Anspruch 1, speziell die ersten drei Verbindungen auf S. 17 und ihre Verwendung in elektronischen Vorrichtungen ----- -/--	1-15

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

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. Mai 2015	21/05/2015

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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2015/014434 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 5. Februar 2015 (2015-02-05) siehe Verbindungen gemäss Anspruch 1, speziell Formel (132) auf S. 63 und ihre Verwendung in elektronischen Vorrichtungen -----	1-15
E	WO 2015/051869 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 16. April 2015 (2015-04-16) siehe Formeln (A-103), (A-104), A-105) und (A-106) auf S56-57 und ihre Verwendung in elektronischen Vorrichtungen -----	1,3-7, 11-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/000705

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011057706 A2	19-05-2011	CN 102770427 A	07-11-2012
		DE 102009053382 A1	19-05-2011
		DE 112010004381 A5	30-08-2012
		JP 2013510803 A	28-03-2013
		KR 20120104246 A	20-09-2012
		TW 201134823 A	16-10-2011
		US 2012223276 A1	06-09-2012
		WO 2011057706 A2	19-05-2011

WO 2014015931 A1	30-01-2014	CN 104507932 A	08-04-2015
		EP 2875019 A1	27-05-2015
		WO 2014015931 A1	30-01-2014

WO 2015014434 A1	05-02-2015	KEINE	

WO 2015051869 A1	16-04-2015	KEINE	
