

(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  
26. Oktober 2012 (26.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/143080 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C07D 471/04* (2006.01)    *C07D 498/16* (2006.01)  
*C07D 471/16* (2006.01)    *C07D 519/00* (2006.01)  
*C07D 491/16* (2006.01)    *C07F 5/02* (2006.01)  
*C07D 491/22* (2006.01)    *C09K 11/06* (2006.01)  
*C07D 495/04* (2006.01)    *H01L 51/50* (2006.01)  
*C07D 495/16* (2006.01)    *H01L 51/00* (2006.01)  
*C07D 495/22* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/001320

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. März 2012 (26.03.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
11003232.3    18. April 2011 (18.04.2011)    EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MARTYNOVA, Irina** [RU/DE]; Pfungstaedter Strasse 7 A, 64347 Griesheim (DE). **PFLUMM, Christof** [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt am Main (DE). **PARHAM, Amir Hossain** [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE). **ANÉMIAN, Rémi Manouk** [FR/KR]; Copious 2 - 101, 1st Floor, Hannam-dong, Yongsan-gu, Seoul 657-169 (KR). **MUJICA-FERNAUD, Teresa**

[ES/DE]; Gutenbergstrasse 41, 64289 Darmstadt (DE). **DE NONANCOURT, Claire** [FR/DE]; Graupner Weg 42, 64287 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to compounds according to formula (1) and formula (2), which are suitable for use in electronic devices, in particular organic electroluminescent devices.

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



WO 2012/143080 A2

## Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

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

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 hierbei zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettmission (Phosphoreszenz) zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Dies gilt insbesondere für OLEDs, welche im kürzerwelligen Bereich emittieren.

10

15

20

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

25

30

Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Ketone (z. B. gemäß WO 2004/093207 oder WO 2010/006680) oder Phosphinoxide (z. B. gemäß WO 2005/003253) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emmitter verwendet. Allerdings besteht bei Verwendung dieser Matrixmaterialien ebenso wie bei anderen Matrixmaterialien noch Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die Betriebsspannung der Vorrichtung.

35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden OLED, insbesondere einer phosphoreszierenden OLED, eignen, beispielsweise als Matrixmaterial oder als Lochtransport-/  
5 Elektronenblockiermaterial bzw. Exzitonenblockiermaterial oder als Elektronentransport- bzw. Lochblockiermaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzustellen, welche sich auch für grün und gegebenenfalls auch für blau phosphoreszierende OLEDs eignen, sowie neue Lochtransportmaterialien und  
10 Elektronentransportmaterialien bereitzustellen.

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Verbindungen diese Aufgabe lösen und zu Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und der Betriebsspannung. Dies gilt insbesondere für grün und blau phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen, vor allem bei Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial, aber auch für den Einsatz der Verbindungen als  
15 Lochtransportmaterial, Lochinjektionsmaterial, Elektronentransportmaterial oder Lochblockiermaterial, je nach genauer Substitution der Verbindung. Diese Materialien sowie organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

25 Aus der WO 2007/031165 sind verbrückte Triphenylaminstrukturen mit ähnlicher Grundstruktur wie die erfindungsgemäßen Verbindungen bekannt. Verbindungen, die statt der Phenylgruppen Fünfringheteroarylgruppen enthalten, sind dort jedoch nicht offenbart. Weiterhin werden diese Verbindungen nur als Emitter oder als Lochtransportmaterial  
30 beschrieben, nicht jedoch als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter oder als Elektronentransportmaterial.

Aus der WO 2010/050778 sind verbrückte Triphenylamin- und Phenylcarbazolstrukturen mit ähnlicher Grundstruktur wie die erfindungsgemäßen  
35 Verbindungen bekannt. Verbindungen, die statt der Phenylgruppen ver-

brückte Fünfringheteroarylgruppen enthalten, sind dort jedoch nicht offenbart.

Aus der nicht offen gelegten DE 102009053836.4 sind verbrückte Triarylaminstrukturen mit ähnlicher Grundstruktur wie die erfindungsgemäßen Verbindungen bekannt, wobei mindestens eine der aromatischen Gruppen, die an den Stickstoff gebunden sind, eine Sechsringheteroarylgruppe darstellt. Verbindungen, die statt der Sechsringheteroarylgruppen verbrückte Fünfringheteroarylgruppen enthalten, sind dort jedoch nicht offenbart.

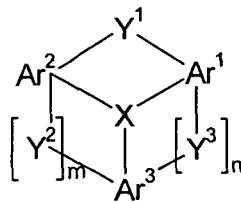
10

Es hat sich überraschend gezeigt, dass gerade der Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zu guten elektronischen Eigenschaften führt.

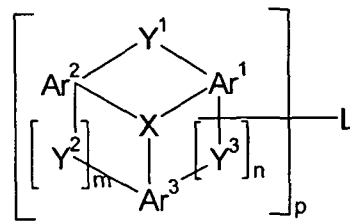
15

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

20



Formel (1)



Formel (2)

25

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

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

30

$Y^1, Y^2, Y^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder  $C(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , O, S, C=O,  $C=NR^1$ ,  $C=C(R^1)_2$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $BR^1$ ,  $PR^1$ ,  $P(=O)R^1$ , SO,  $SO_2$ ; mit der Maßgabe, dass nicht alle  $Y^1$ ,  $Y^2$  und  $Y^3$  gleichzeitig für eine Einfachbindung stehen; und weiterhin mit der Maßgabe, dass  $Y^1$  in Formel (1) nicht für eine Einfachbindung oder C=O steht, wenn  $n + m = 0$  ist;

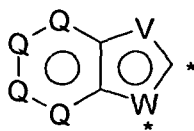
35

Ar<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe der folgenden Formel (3), Formel (4) oder Formel (5),

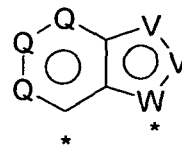
5



Formel (3)



Formel (4)



Formel (5) ,

10

wobei die Gruppe über die beiden mit \* gekennzeichneten Positionen an X und an Y<sup>1</sup> gebunden ist und wobei die Gruppe über eine weitere benachbarte Position an Y<sup>3</sup> gebunden sein kann und worin gilt:

15

W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C oder N;

V ist für W = C bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, N, NR, S oder O, mit der Maßgabe, dass genau ein Symbol V für NR, S oder O steht;  
oder ist für W = N bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

20

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

25

dabei steht V bzw. Q für C, wenn an diese Gruppe V oder Q eine Gruppe Y<sup>3</sup> gebunden ist;

30

Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

35

L ist eine bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexavalente geradkettige Alkylen-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylen-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenylen- oder Alkinylen- oder Alkylengruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup>

substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>2</sup>, P(=O)R<sup>2</sup>, S=O, SO<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexavalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40, aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder P(R<sup>2</sup>)<sub>3-p</sub>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>3-p</sub>, C(R<sup>2</sup>)<sub>4-p</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>4-p</sub>, N(Ar)<sub>3-p</sub> oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; oder L ist eine chemische Bindung; dabei bindet L statt einem Rest R bzw. R<sup>1</sup> an eine beliebige Position von Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> oder Y<sup>3</sup>;

R, R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(Ar)<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar, C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)(Ar)<sub>2</sub>, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, C≡C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, O, S oder CONR<sup>2</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R oder zwei Substituenten R<sup>1</sup>, die in derselben Gruppe Y gebunden sind, miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaroma-

tisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann;

5  $R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN,  $NO_2$ ,  $N(Ar)_2$ ,  $N(R^3)_2$ ,  $C(=O)Ar$ ,  $C(=O)R^3$ ,  $P(=O)(Ar)_2$ , einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^3C=CR^3$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^3)_2$ ,  $Ge(R^3)_2$ ,  $Sn(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $NR^3$ , O, S oder  $CONR^3$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten  $R^2$  ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann;

10  
15  
20  
25

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

30

35  $R^3$  ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

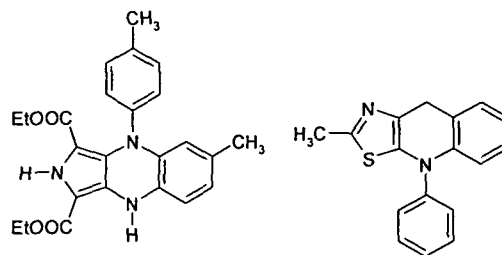
5 einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R<sup>3</sup> miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

m, n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei m = 0 bzw. n = 0 bedeutet, dass keine Gruppe Y vorhanden ist;

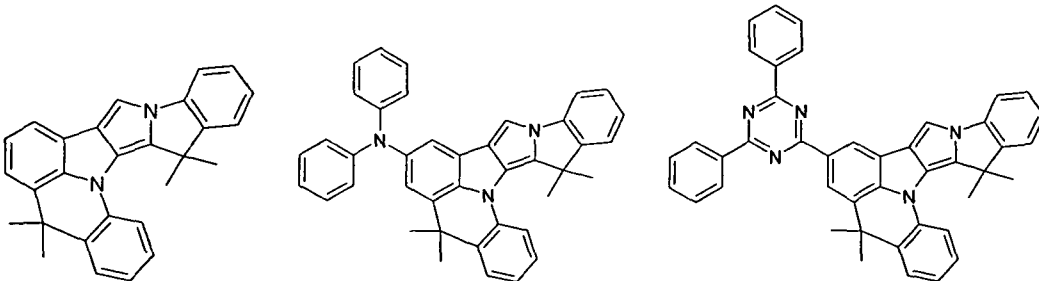
10 p ist 2, 3, 4, 5 oder 6, mit der Maßgabe, dass p nicht größer ist als die maximale Valenz von L;

dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:

15



20



25

30 Der Kreis in den Formeln (3), (4) und (5) ebenso wie in Formeln, welche im Weiteren folgen, deutet an, dass es sich um eine aromatische bzw. heteroaromatische Struktur handelt, wie allgemein in der organischen Chemie üblich.

35 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus



C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

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

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die typischerweise 1 bis 40 oder auch 1 bis 20 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die

5        Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluor-  
ethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclo-  
10        pentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclo-  
octenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl  
verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden  
bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy,  
n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methyl-  
15        butoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy,  
Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy  
verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden  
insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio,  
i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio,  
20        Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio,  
2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethyl-  
thio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenyl-  
thio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio,  
Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio,  
25        Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allge-  
mein können Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen  
gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch  
sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die  
oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein  
oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub>, bevorzugt F, Cl  
30        oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt  
sein.

30        Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 80  
aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten  
Resten R<sup>2</sup> oder einem Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann und  
welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten  
verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abge-  
35        leitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen,  
Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen,  
Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl,

Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, 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, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen  $Ar^2$  und  $Ar^3$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, insbesondere für Benzol, Thiophen, Pyrrol, Furan, Pyridin, Pyrimidin, Triazin, Benzothiophen, Indol, Benzofuran oder Naphthalin. Besonders bevorzugt stehen  $Ar^2$  und  $Ar^3$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für Benzol oder Pyridin, insbesondere für Benzol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe  $Ar^1$  über zwei direkt benachbarte Atome an X und an  $Y^1$  gebunden, also über zwei Atome, die direkt aneinander gebunden sind.

Ar<sup>1</sup> steht daher bevorzugt für eine Gruppe der oben genannten Formel (3) oder (4).

Wenn Ar<sup>1</sup> für eine Gruppe der Formel (5) steht, ist Y<sup>1</sup> bevorzugt eine Einfachbindung.

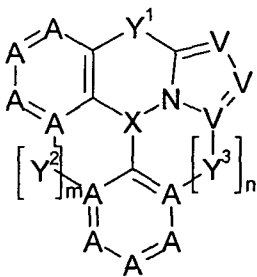
5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gilt, wenn Ar<sup>1</sup> für eine Struktur der Formel (3) steht und eine Gruppe V für NR steht, dass dieser Rest R, der an den Stickstoff bindet, nicht an der Bildung weiterer Ringsysteme beteiligt ist. Besonders bevorzugt sind an die Gruppe Ar<sup>1</sup> keine weiteren Ringe ankondensiert.

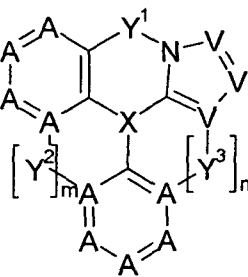
10

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (1) sind daher Verbindungen der folgenden Formeln (5) bis (11),

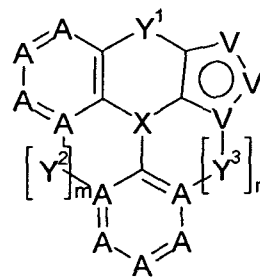
15



Formel (5)

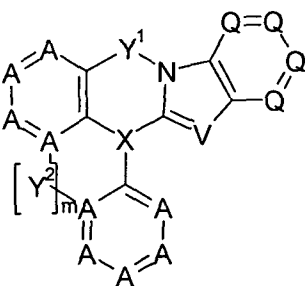


Formel (6)

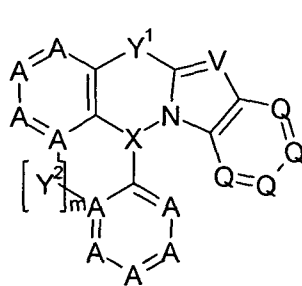


Formel (7)

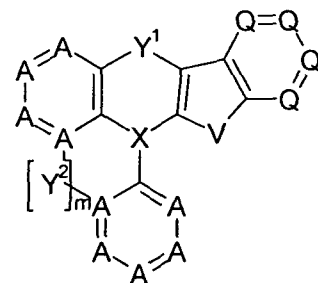
20



Formel (8)



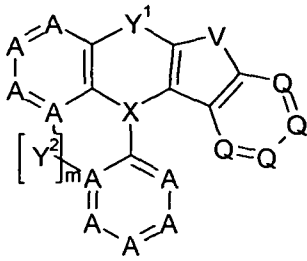
Formel (9)



Formel (10)

30

35



5

Formel (11)

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

10

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N; oder zwei benachbarte Gruppen A stehen zusammen für NR, O oder S, so dass sich ein Fünfring ergibt; dabei steht A für C, wenn an dieses A eine Gruppe  $Y^2$  bzw.  $Y^3$  gebunden ist.

15

Weiterhin steht in Formel (7) genau eine der Gruppen V für NR, O oder S. Weiterhin steht V in den Formeln (10) und (11) für NR, O oder S.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (2) sind entsprechend zwei oder mehrere Verbindungen der Formeln (5) bis (11), die gleich oder verschieden sein können, miteinander über eine Gruppe L verbunden.

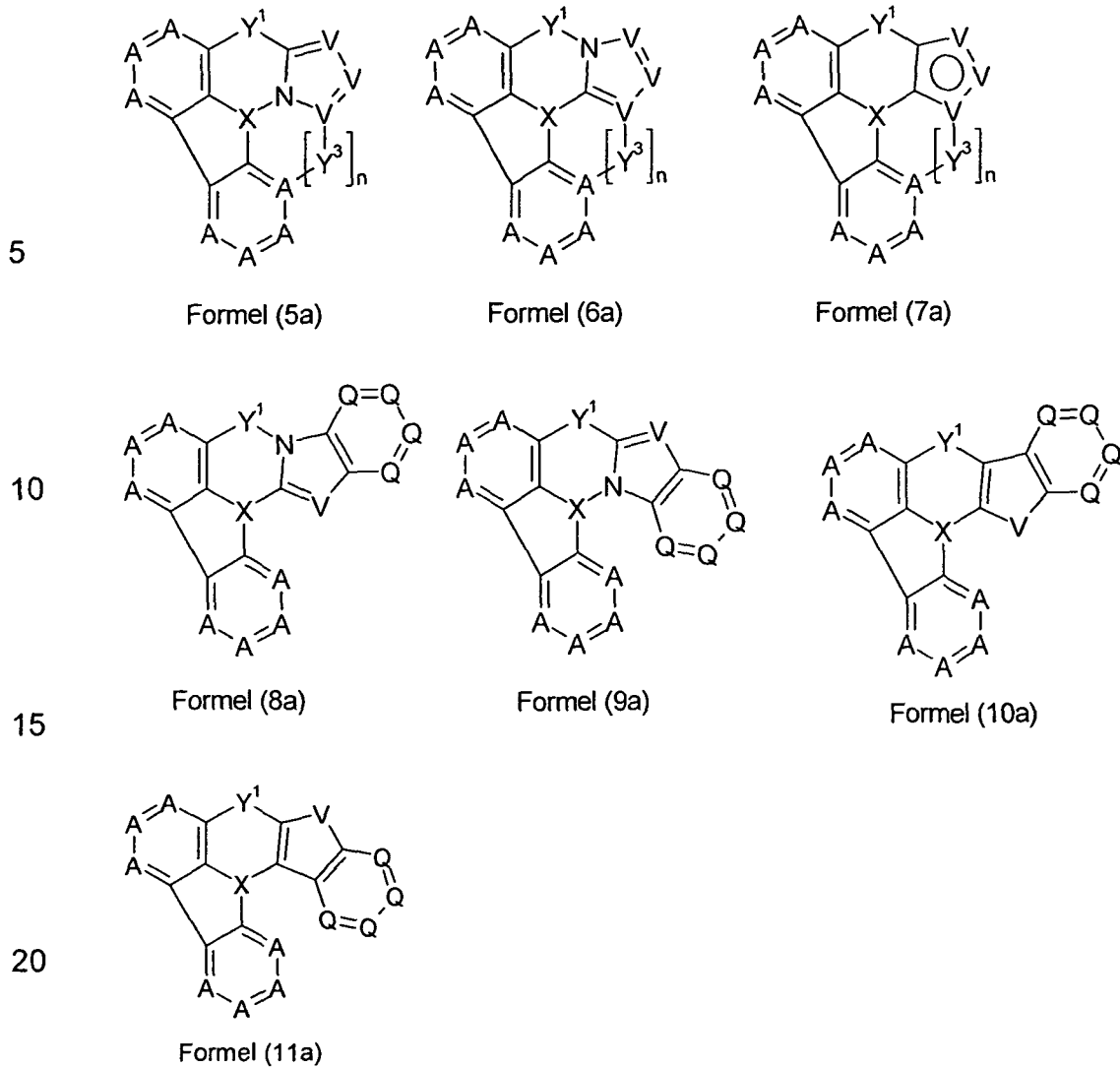
25

In einer Ausführungsform der Erfindung gilt, dass  $m = 1$  ist und dass  $Y^2$  dann bevorzugt für eine Einfachbindung steht.

30

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen gemäß Formel (5) bis (11) sind daher die Verbindungen der folgenden Formeln (5a) bis (11a),

35



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

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen  
 gemäß Formel (2) sind entsprechend zwei oder mehrere Verbindungen  
 der Formeln (5a) bis (11a), die gleich oder verschieden sein können,  
 30 miteinander über eine Gruppe L verbunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen pro Cyclo-  
 maximal zwei Gruppen Q für N, besonders bevorzugt maximal eine  
 Gruppe Q. Ganz besonders bevorzugt stehen alle Gruppen Q für CR.

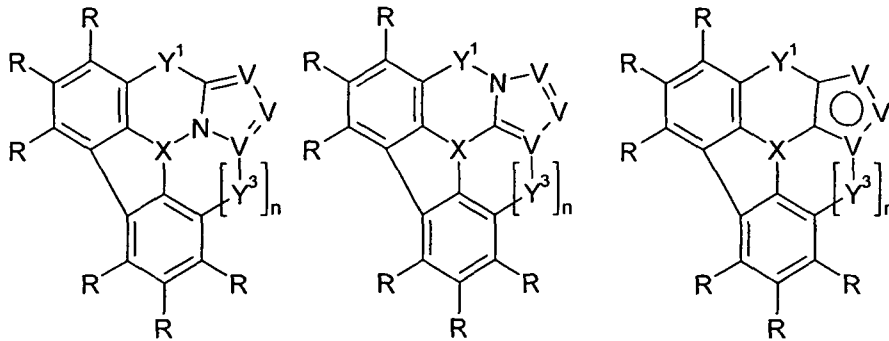
35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen pro Cyclus maximal zwei Gruppen A für N, besonders bevorzugt maximal eine Gruppe A. Ganz besonders bevorzugt stehen alle Gruppen A für CR.

5

Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind daher die folgenden Verbindungen (5b) bis (11b),

10

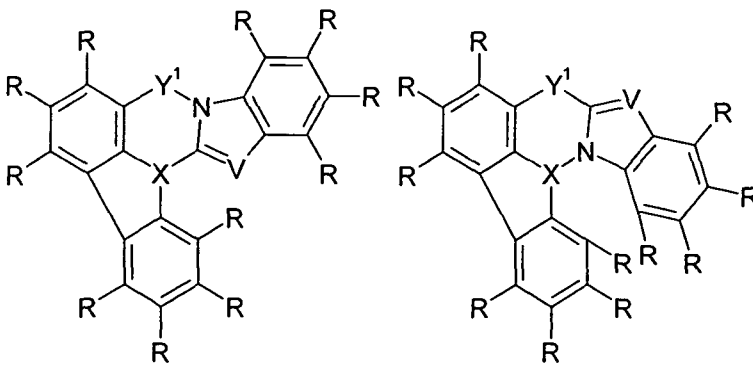


Formel (5b)

Formel (6b)

Formel (7b)

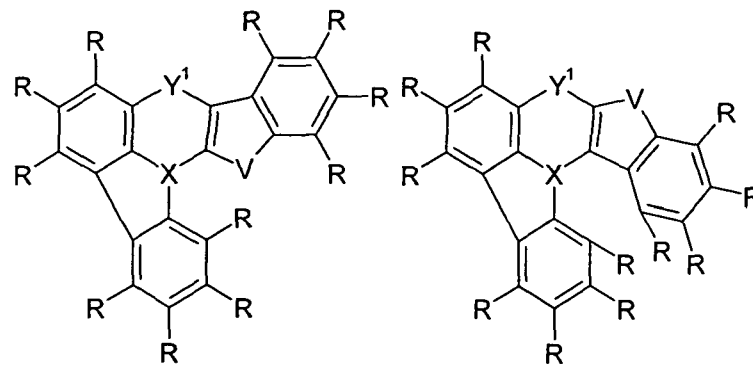
15



Formel (8b)

Formel (9b)

25



Formel (10b)

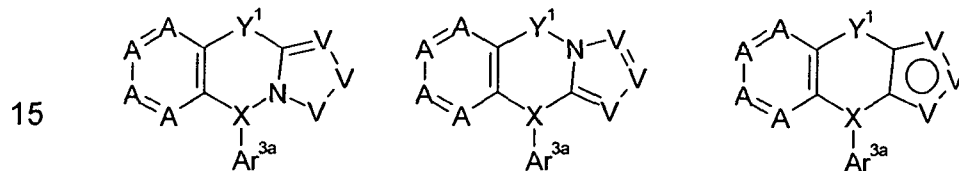
Formel (11b)

35

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

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (2) sind entsprechend zwei oder mehrere Verbindungen der Formeln (5b) bis (11b), die gleich oder verschieden sein können, miteinander über eine Gruppe L verbunden.

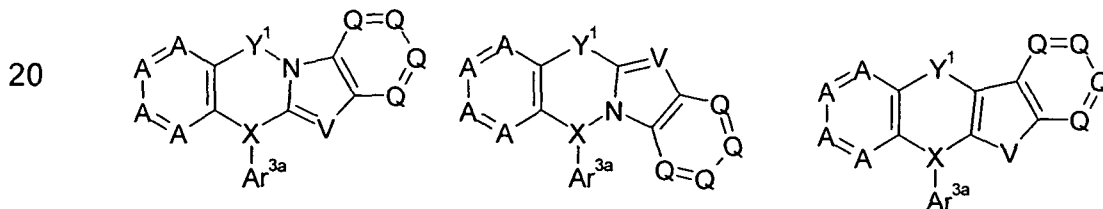
10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Indizes m und n = 0, und die Gruppe Ar<sup>3</sup> steht für einen Sechsring-Aromaten bzw. Heteroaromaten. Bevorzugte Ausführungsformen sind daher die Verbindungen der folgenden Formeln (5c) bis (11c),



Formel (5c)

Formel (6c)

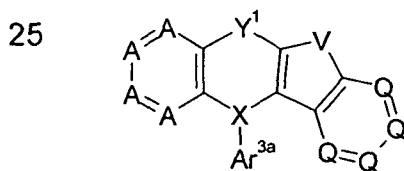
Formel (7c)



Formel (8c)

Formel (9c)

Formel (10c)



Formel (11c)

30 wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und Ar<sup>3a</sup> für eine Sechsring-Arylgruppe oder eine Sechsring-Heteroarylgruppe steht, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann.

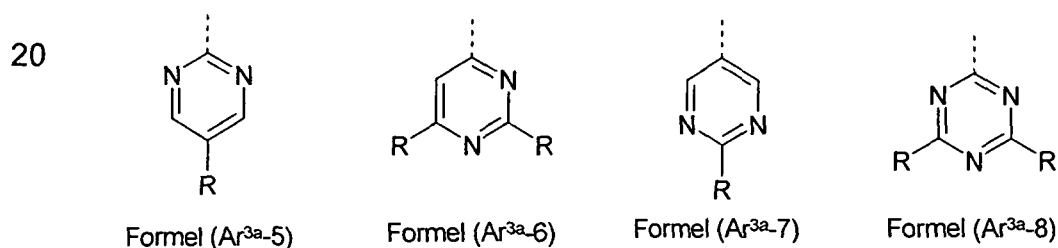
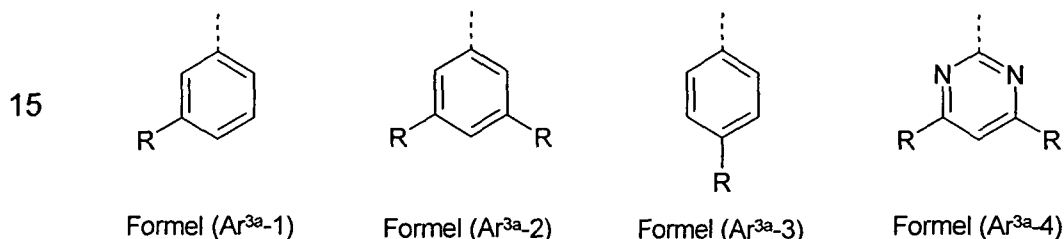
35



In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (2) sind entsprechend zwei oder mehrere Verbindungen der Formeln (5c) bis (11c), die gleich oder verschieden sein können, miteinander über eine Gruppe L verbunden.

5 Bevorzugte Gruppen  $Ar^{3a}$  sind ausgewählt aus Phenyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4- oder 5-Pyrimidyl, Pyrazinyl, 3- oder 4-Pyridazinyl oder 1,3,5-Triazin-2-yl, wobei diese Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können.

10 Bevorzugte Gruppen  $Ar^{3a}$  sind dabei die Gruppen der folgenden Formeln ( $Ar^{3a-1}$ ) bis ( $Ar^{3a-8}$ ),



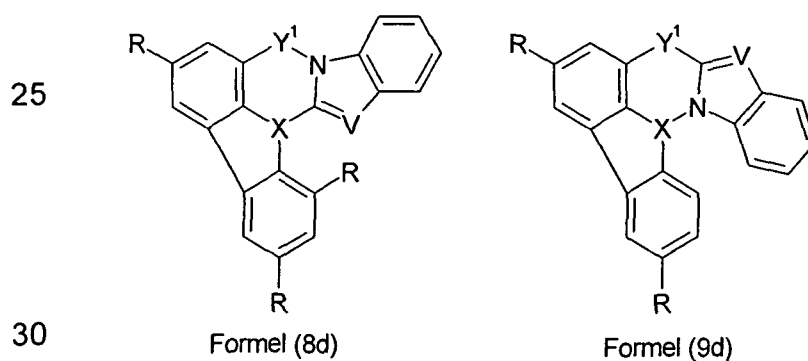
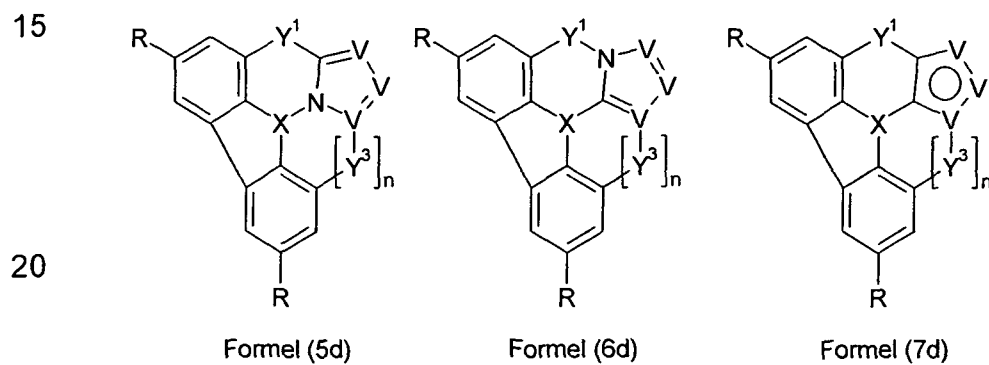
25 wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist und die gestrichelte Bindung die Bindung an X andeutet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R in Formel ( $Ar^{3a-1}$ ) für eine gegebenenfalls substituierte Triazin- oder Pyrimidingruppe.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1) bis (11) bzw. (5a) bis (11c) sowie in allen weiteren aufgeführten Ausführungsformen steht X für Stickstoff.

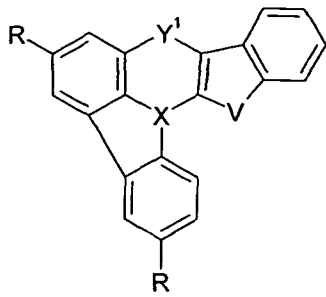
35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1) bis (11) bzw. (5a) bis (11c) sowie in allen weiteren aufgeführten

Ausführungsformen steht  $Y^1$ ,  $Y^2$  und  $Y^3$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Einfachbindung,  $C(R^1)_2$  oder  $N(R^1)$ . Insbesondere steht  $Y^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für  $C(R^1)_2$  oder  $N(R^1)$  und  $Y^2$  und  $Y^3$  stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Einfachbindung,  $C(R^1)_2$  oder  $N(R^1)$ . Ganz besonders bevorzugt steht  $Y^1$  für  $C(R^1)_2$  und  $Y^2$  und  $Y^3$  stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Einfachbindung oder  $C(R^1)_2$ , wobei maximal eine der beiden Gruppen  $Y^2$  und  $Y^3$  für eine Einfachbindung steht.

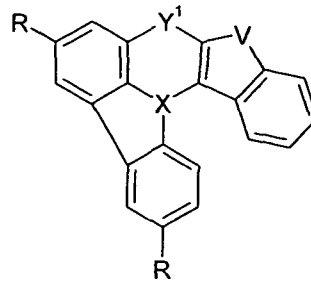
Wenn die Verbindungen gemäß Formel (5b) bis (11b) mit Resten R ungleich Wasserstoff oder Deuterium substituiert sind, dann sind diese Reste R bevorzugt jeweils an den Cyclen, die  $Ar^2$  und  $Ar^3$  entsprechen, in der para-Position zur Gruppe X gebunden. Bevorzugt sind daher die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (5d) bis (11d),



5



Formel (10d)



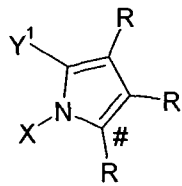
Formel (11d)

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

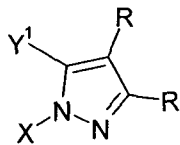
10

Bevorzugte Strukturen des Fünfring-Heterocyclus in den Formeln (5), (5a), (5b), (5c) und (5d) sind die folgenden Strukturen der Formeln (Ar<sup>1</sup>-1) bis (Ar<sup>1</sup>-6),

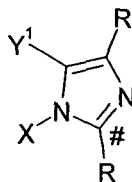
15



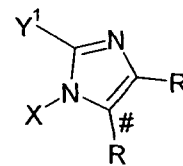
Formel (Ar<sup>1</sup>-1)



Formel (Ar<sup>1</sup>-2)

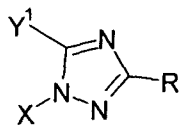


Formel (Ar<sup>1</sup>-3)

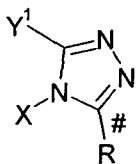


Formel (Ar<sup>1</sup>-4)

20



Formel (Ar<sup>1</sup>-5)



Formel (Ar<sup>1</sup>-6)

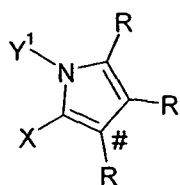
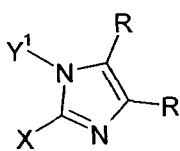
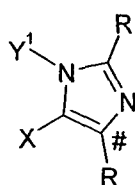
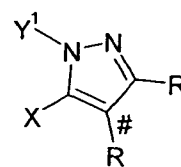
25

Dabei ist jeweils auch die Bindung dieses Cyclus an X und an Y<sup>1</sup> eingezeichnet. Die mit # gekennzeichnete Position deutet die Position einer möglichen Bindung an Y<sup>3</sup> an, wobei in diesem Fall an dem Kohlenstoffatom kein Rest R gebunden ist.

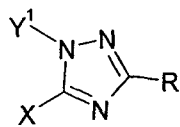
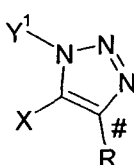
30

Bevorzugte Strukturen des Fünfring-Heterocyclus in den Formeln (6), (6a), (6b), (6c) und (6d) sind die folgenden Strukturen der Formeln (Ar<sup>1</sup>-7) bis (Ar<sup>1</sup>-12),

35

Formel (Ar<sup>1</sup>-7)Formel (Ar<sup>1</sup>-8)Formel (Ar<sup>1</sup>-9)Formel (Ar<sup>1</sup>-10)

5

Formel (Ar<sup>1</sup>-11)Formel (Ar<sup>1</sup>-12)

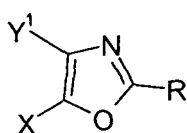
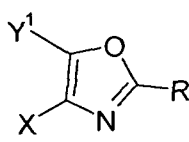
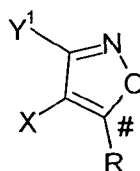
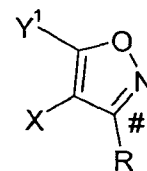
10

Dabei ist jeweils auch die Bindung dieses Cyclus an X und an Y<sup>1</sup> eingezeichnet. Die mit # gekennzeichnete Position deutet die Position einer möglichen Bindung an Y<sup>3</sup> an, wobei in diesem Fall an dem Kohlenstoffatom kein Rest R gebunden ist.

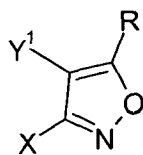
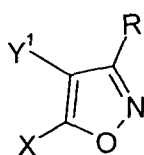
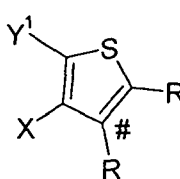
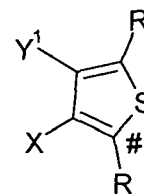
15

Bevorzugte Strukturen des Fünfring-Heterocyclus in den Formeln (7), (7a), (7b), (7c) und (7d) sind die folgenden Strukturen der Formeln (Ar<sup>1</sup>-13) bis (Ar<sup>1</sup>-27),

20

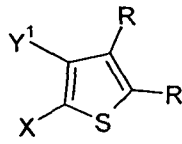
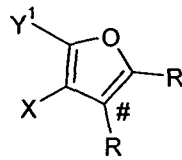
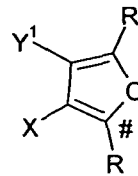
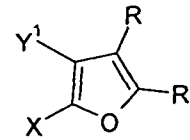
Formel (Ar<sup>1</sup>-13)Formel (Ar<sup>1</sup>-14)Formel (Ar<sup>1</sup>-15)Formel (Ar<sup>1</sup>-16)

25

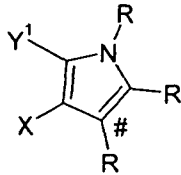
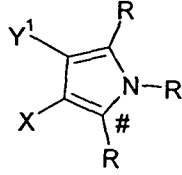
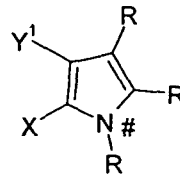
Formel (Ar<sup>1</sup>-17)Formel (Ar<sup>1</sup>-18)Formel (Ar<sup>1</sup>-19)Formel (Ar<sup>1</sup>-20)

30

35

Formel (Ar<sup>1</sup>-21)Formel (Ar<sup>1</sup>-22)Formel (Ar<sup>1</sup>-23)Formel (Ar<sup>1</sup>-24)

5

Formel (Ar<sup>1</sup>-25)Formel (Ar<sup>1</sup>-26)Formel (Ar<sup>1</sup>-27)

10

Dabei ist jeweils auch die Bindung dieses Cyclus an X und an Y<sup>1</sup> eingezeichnet. Die mit # gekennzeichnete Position deutet die Position einer möglichen Bindung an Y<sup>3</sup> an, wobei in diesem Fall an dem Kohlenstoffatom kein Rest R gebunden ist.

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist L eine bivalente oder höher valente geradkettige Alkylen- oder Alkylidengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylen- oder Alkylidengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein mindestens bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder L ist eine chemische Bindung.

20

25

Als Substituenten R in den erfindungsgemäßen Verbindungen sind verschiedene Gruppen möglich, je nach der Verwendung der Verbindungen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (1) bis (11) bzw. (5a) bis (11d) ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, N(Ar)<sub>2</sub>, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)<sub>2</sub>, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder

30

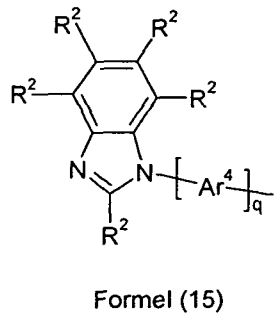
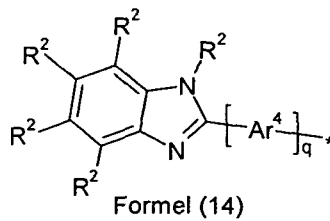
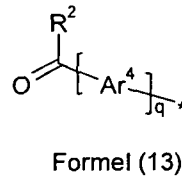
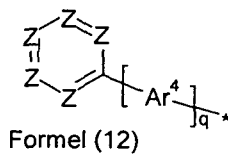
35

mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (1) bis (11) bzw. (5a) bis (11d) ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, N(Ar)<sub>2</sub>, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann.

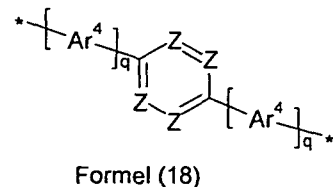
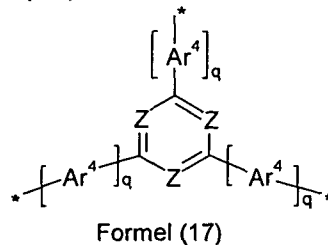
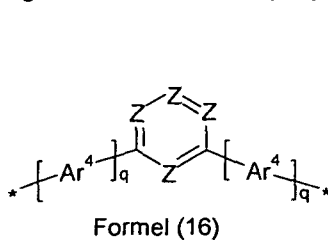
Substituenten R<sup>1</sup>, die in Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> und/oder Y<sup>3</sup> gebunden sind, sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen oder aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein können. Dabei können zwei Reste R<sup>1</sup>, welche in derselben Gruppe Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> oder Y<sup>3</sup> gebunden sind, auch miteinander ein Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen. Wenn Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> oder Y<sup>3</sup> für eine Gruppe N(R<sup>1</sup>) steht, so steht R<sup>1</sup> besonders bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, welches durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann. Wenn Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> oder Y<sup>3</sup> für eine Gruppe C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> steht, so steht R<sup>1</sup> besonders bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann. Dabei können zwei Reste R<sup>1</sup>, welche an dasselbe Kohlenstoffatom binden, auch miteinander ein Ringsystem bilden und so ein aromatisches oder aliphatisches Spirosystem aufspannen.

Dabei haben für Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, die Alkylgruppen in den Resten R bzw. R<sup>1</sup> bevorzugt nicht mehr als vier C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als ein C-Atom. Für Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, eignen sich insbesondere auch Verbindungen, die mit Alkylgruppen mit bis zu 10 C-Atomen substituiert sind oder die mit Oligoarylgruppen, beispielsweise ortho-, meta-, para- oder verzweigten Terphenylgruppen bzw. Quaterphenylgruppen oder ortho-, meta- oder para-Biphenylgruppen, substituiert sind.

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter oder als Elektronentransportmaterial oder als Lochblockiermaterial eingesetzt wird, ist bevorzugt Ar<sup>2</sup> und/oder Ar<sup>3</sup> ein elektronenarmer Heteroaromat und/oder mindestens ein Substituent R, R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup>, bevorzugt R, ist eine elektronenarme Gruppe, insbesondere ausgewählt aus Strukturen gemäß den folgenden Formeln (12) bis (15),



und/oder mindestens eine Gruppe L steht bevorzugt für eine Gruppe der folgenden Formeln (16) bis (18),



wobei  $R^2$  die oben genannte Bedeutung hat, \* die Position der Bindung der Gruppe gemäß Formel (12) bis (18) andeutet und weiterhin gilt:

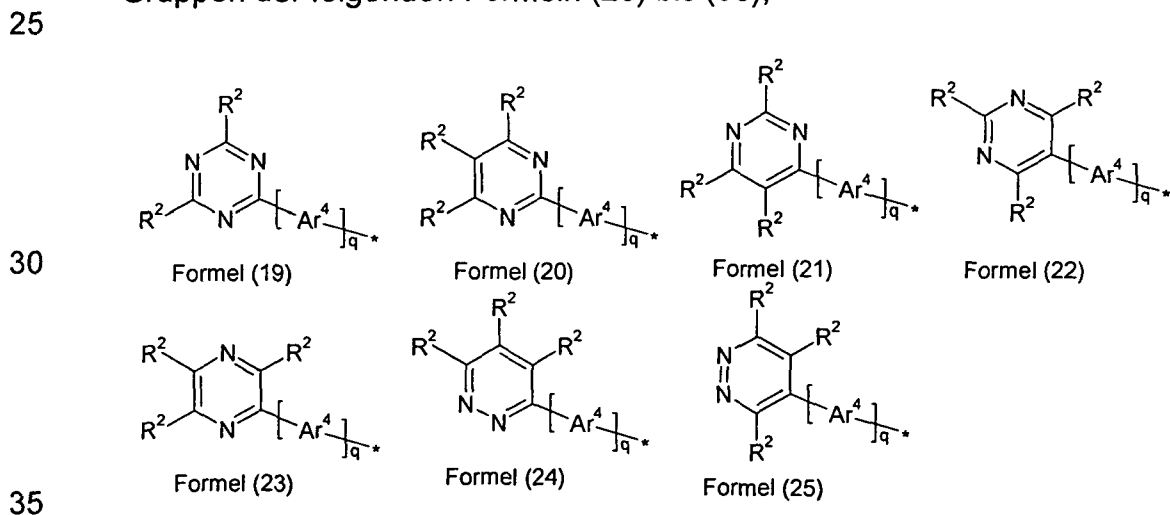
5 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $CR^2$  oder N, mit der Maßgabe, dass eine Gruppe Z, zwei Gruppen Z oder drei Gruppen Z für N stehen;

10  $Ar^4$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 C-Atomen, welche durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann;

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

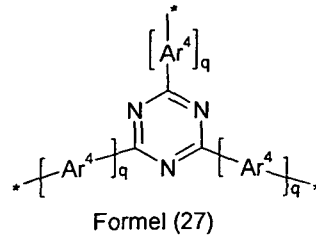
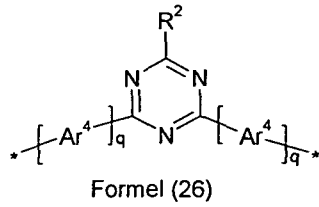
15 Dabei wird unter einem elektronenarmen Heteroaromaten ein Fünfring-heteroaromat mit mindestens zwei Heteroatomen oder ein Sechsring-heteroaromat mit mindestens einem Heteroatom verstanden.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens ein Substituent R für eine Gruppe der oben genannten Formel (12) und/oder mindestens die Gruppe L steht für eine Gruppe der oben genannten Formeln (16) bis (18), wobei jeweils zwei oder drei Symbole Z für N stehen und die anderen Symbole Z für  $CR^2$  stehen. Besonders bevorzugte Gruppen R sind daher die Gruppen der folgenden Formeln (19) bis (25), und besonders bevorzugte Gruppen L sind daher die Gruppen der folgenden Formeln (26) bis (33),

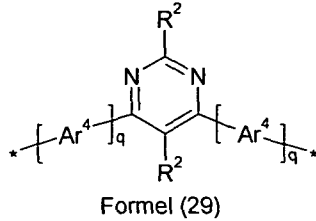
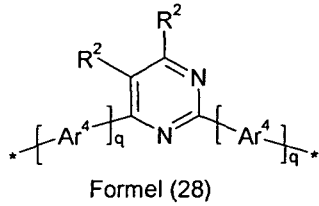




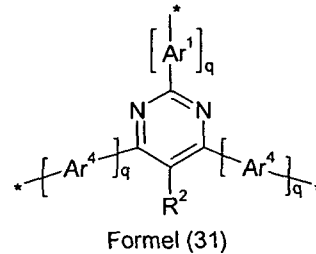
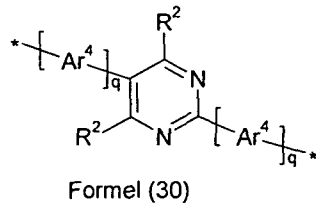
5



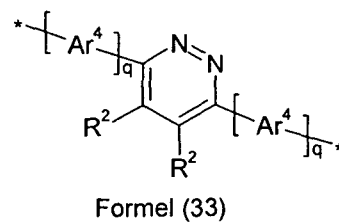
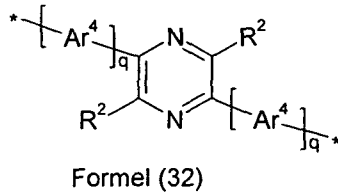
10



15



20



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

25

Wenn R für eine Gruppe der Formel (19) steht, dann steht R<sup>2</sup> in dieser Gruppe bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, insbesondere für Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Terphenyl oder ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Quaterphenyl.

30

35

Wenn R für eine Gruppe der Formel (20) bis (33) steht, dann steht R<sup>2</sup> in diesen Gruppen bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, D oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste

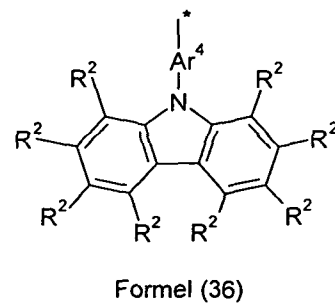
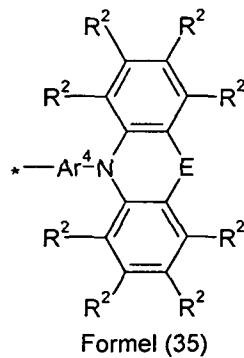
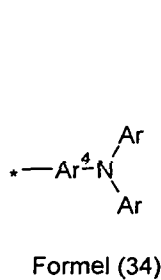
R<sup>3</sup> substituiert sein kann, insbesondere für Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Terphenyl oder ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Quaterphenyl.

5

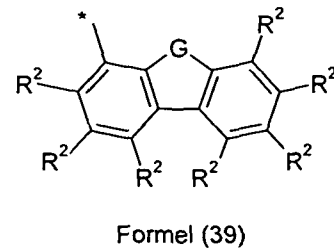
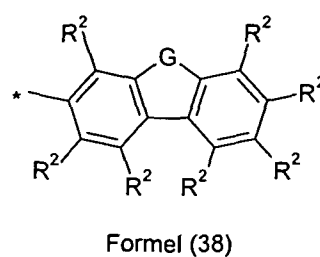
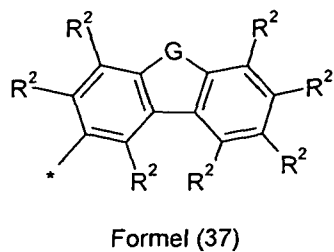
Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter oder als Lochtransportmaterial eingesetzt wird, ist mindestens ein Substituent R oder R<sup>1</sup>, bevorzugt R, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -NAr<sub>2</sub>, Triarylaminderivaten, Carbazolderivaten, Indenocarbazolderivaten, Indolocarbazolderivaten, Azacarbazolderivaten, Indolderivaten, Furanderivaten, Benzofuranderivaten, Dibenzofuranderivaten, Thiophenderivaten, Benzothiophenderivaten oder Dibenzothiophenderivaten, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein können. Diese Gruppen sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (34) bis (47),

10

15

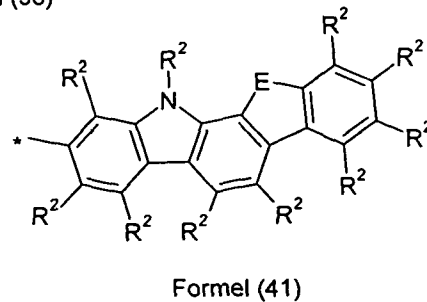
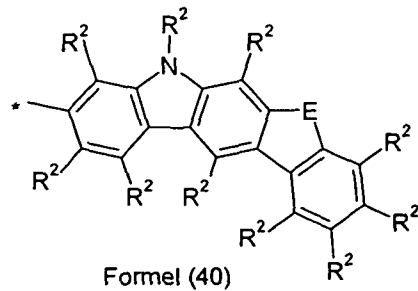


20

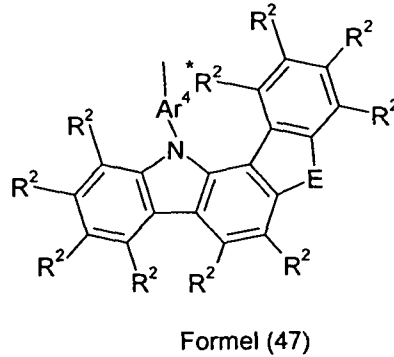
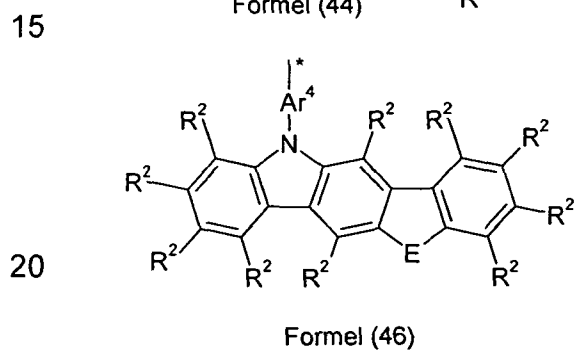
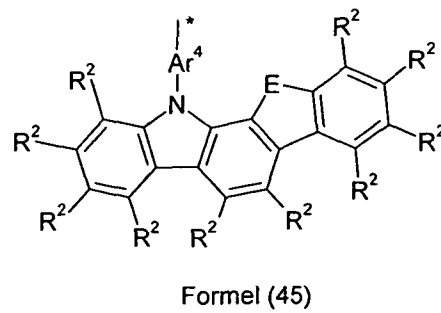
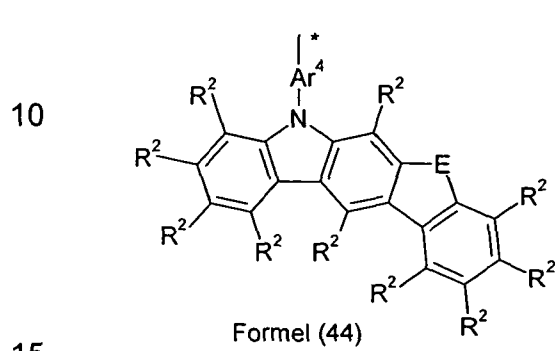
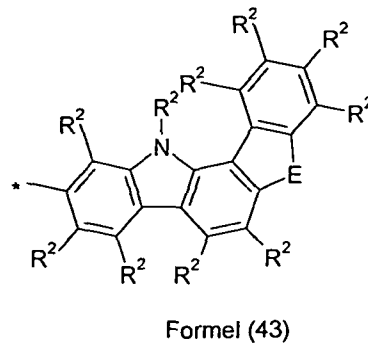
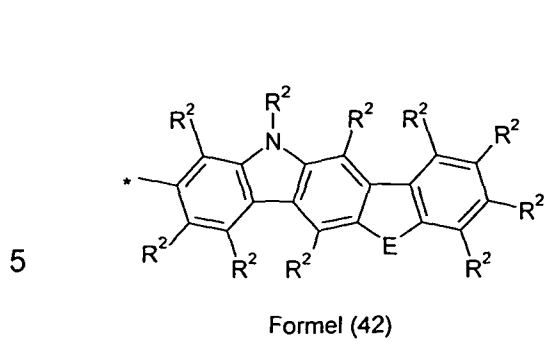


25

30



35



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

25

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

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

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen in den erfindungsgemäßen Verbindungen die Symbole R, die nicht für eine Gruppe der oben aufgeführten Formeln (12) bis (47) stehen, für H oder D.

35 Bevorzugt sind weiterhin auch Verbindungen, die gleichzeitig sowohl elektronentransportierende Substituenten R bzw.  $R^1$  aufweisen, die aus

den oben genannten Formeln (12) bis (33) ausgewählt sind, als auch Lochtransportierende Substituenten R bzw.  $R^1$ , die aus den oben genannten Formeln (34) bis (47) ausgewählt sind.

5

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index  $n = 0$ .

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen ein oder zwei Gruppen R oder  $R^1$ , bevorzugt R, für eine Gruppe der oben genannten Formeln (12) bis (47), besonders bevorzugt genau eine Gruppe R, und die anderen Gruppen R stehen für H oder D.

15

Die oben genannten Ausführungsformen der Erfindung sind beliebig miteinander kombinierbar. Insbesondere sind die oben aufgeführten allgemeinen Formeln (1) bis (11) bzw. (5a) bis (11d) beliebig mit den Formeln ( $Ar^1-1$ ) bis ( $Ar^1-27$ ) sowie mit den oben genannten bevorzugten Ausführungsformen für X,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ , R,  $R^1$ ,  $R^2$ , m und n kombinierbar. In einer

20

bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auf.

25

Entsprechendes gilt für die Verbindungen der Formel (2). Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen der Formel (2) sind entsprechend Verbindungen gemäß den oben genannten Formeln (5a) bis (11d), bei denen jeweils zwei oder mehr dieser Einheiten durch eine bivalente Gruppe L, die jeweils statt des Substituenten R in para-Position zu X gebunden ist, miteinander verbrückt sind, wobei weiterhin die oben genannten Bevorzugungen für für X,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ , R,  $R^1$ ,  $R^2$ , L, m, n und p

30

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

35

folgenden Verbindungen.

5

10

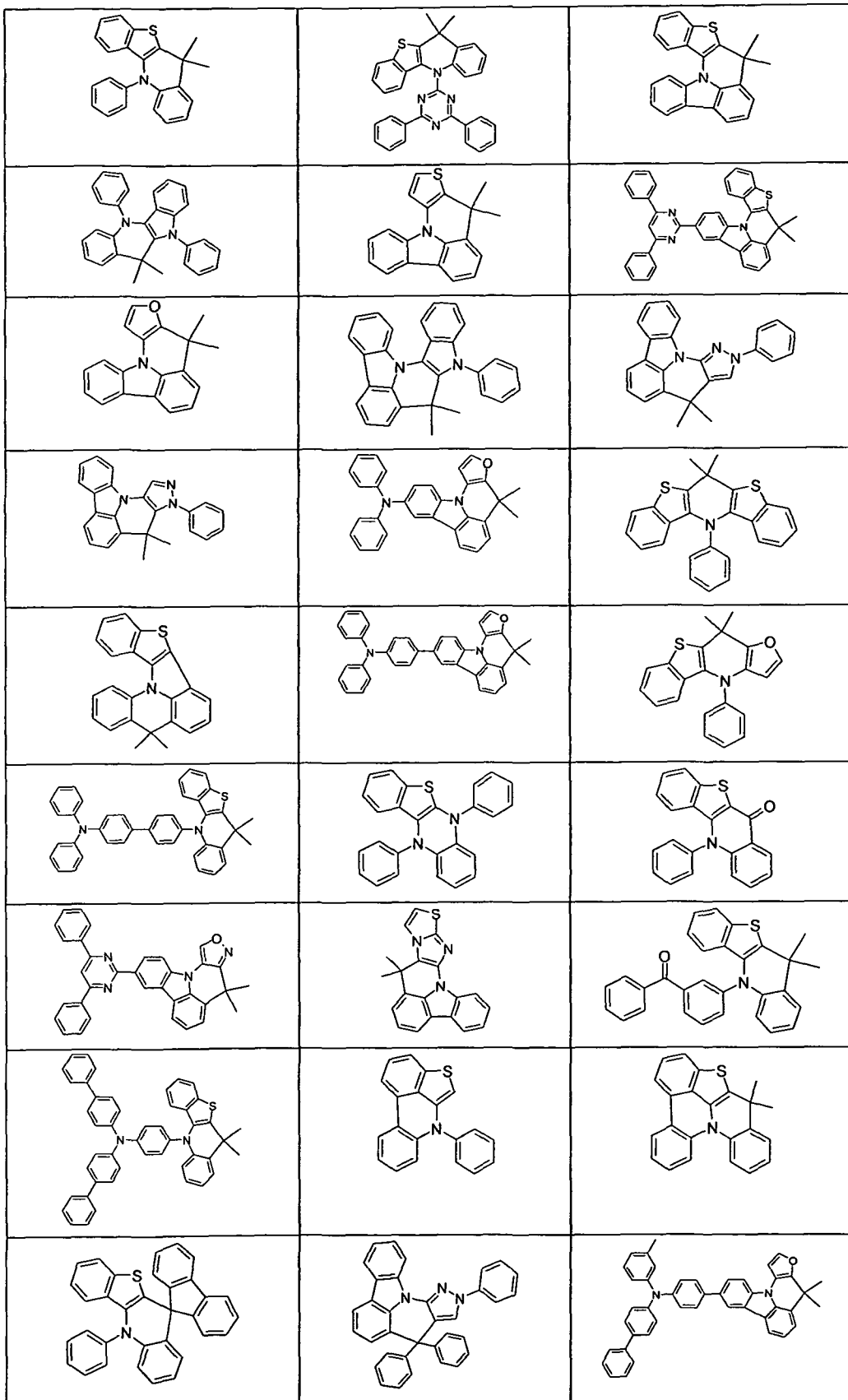
15

20

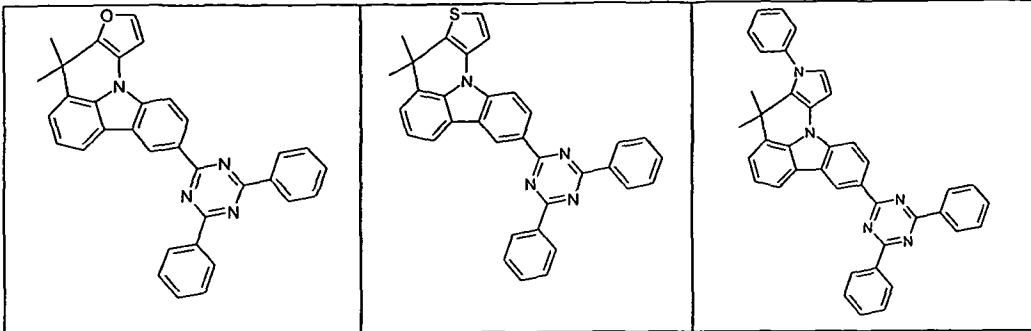
25

30

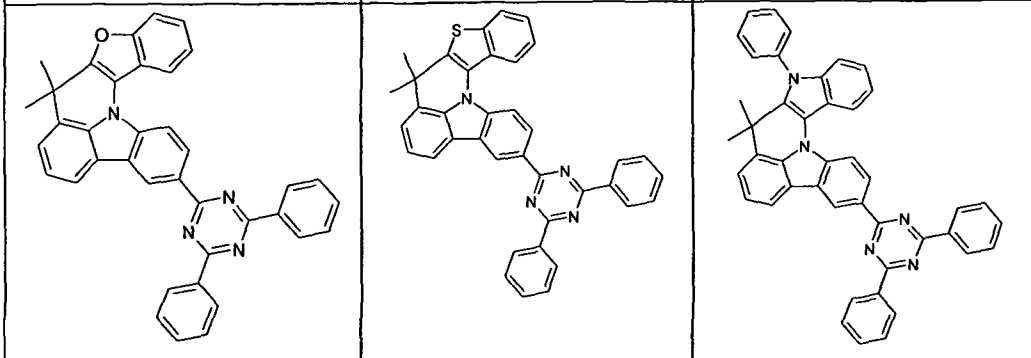
35



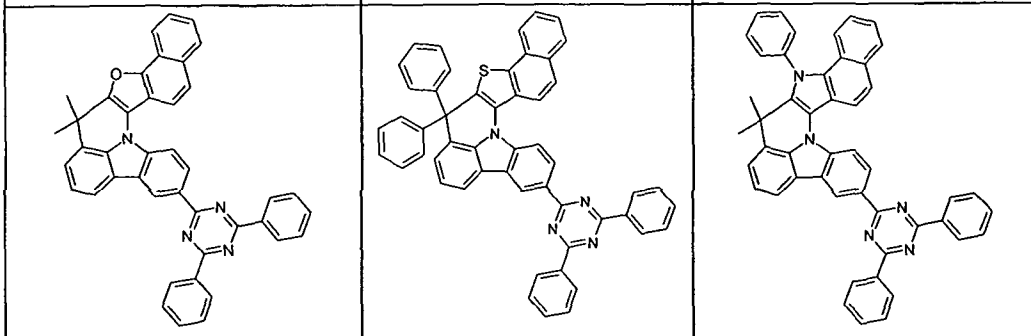
5



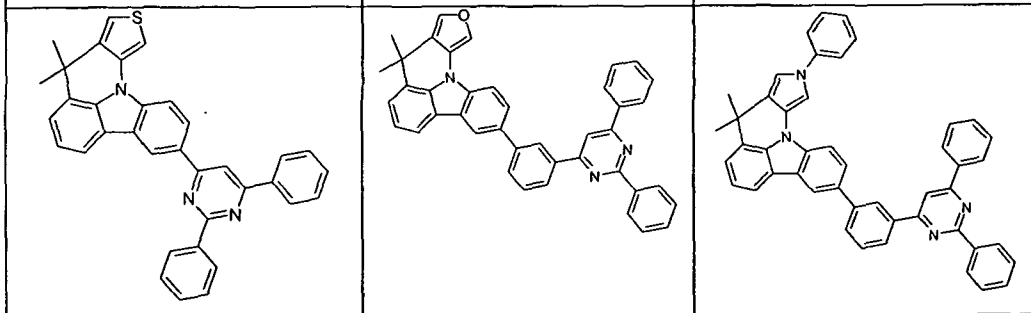
10



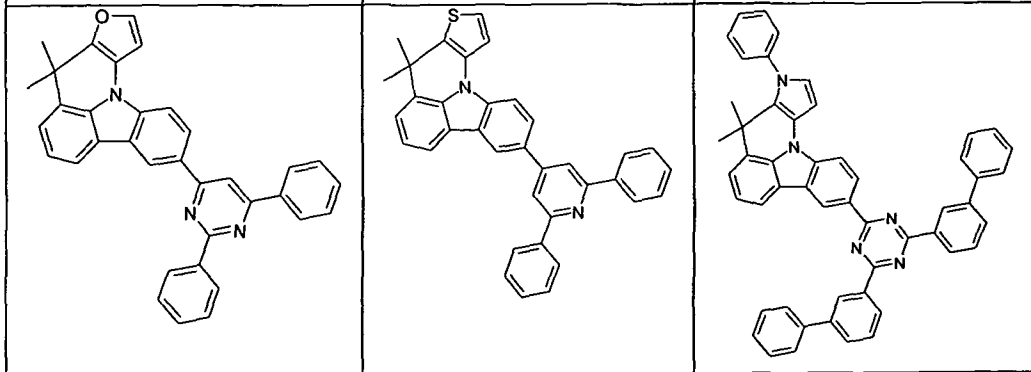
15



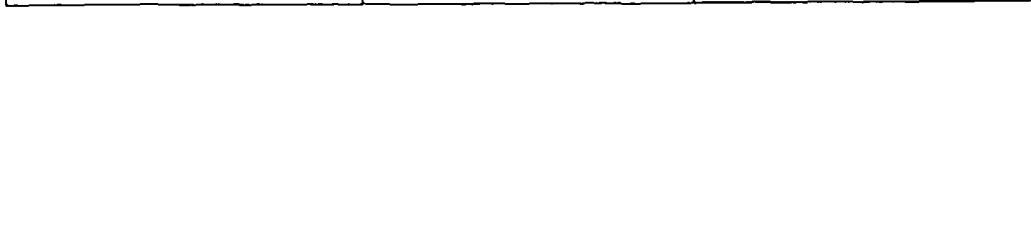
20



25

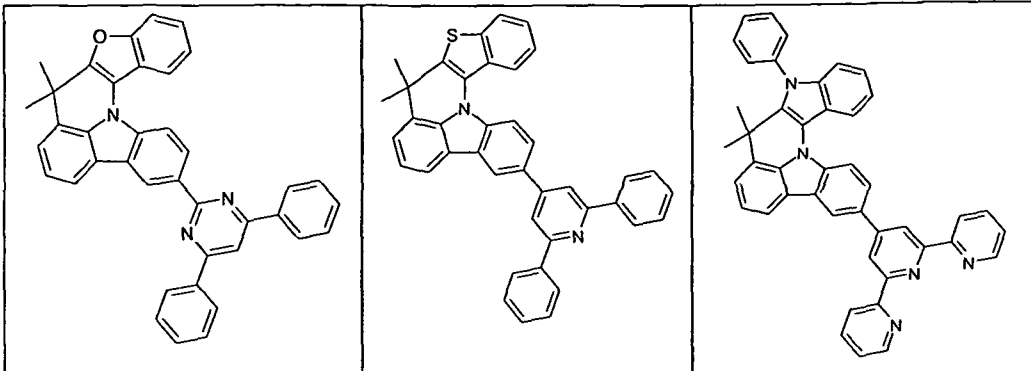


30

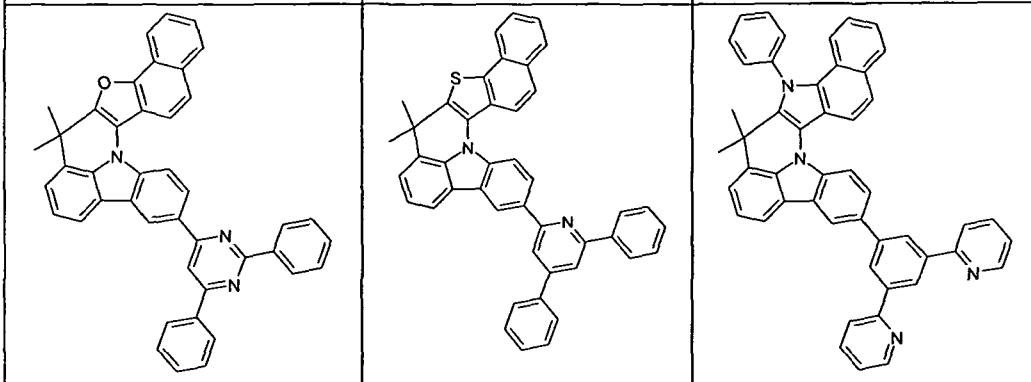


35

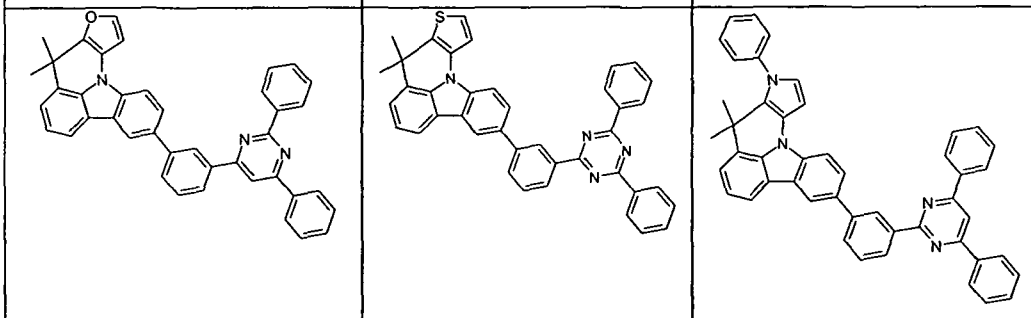
5



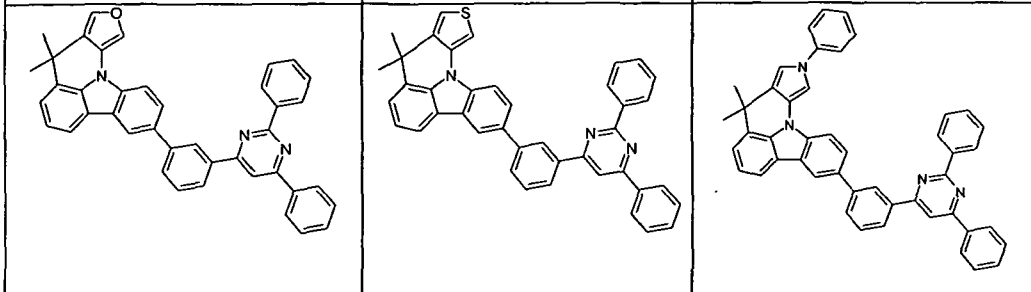
10



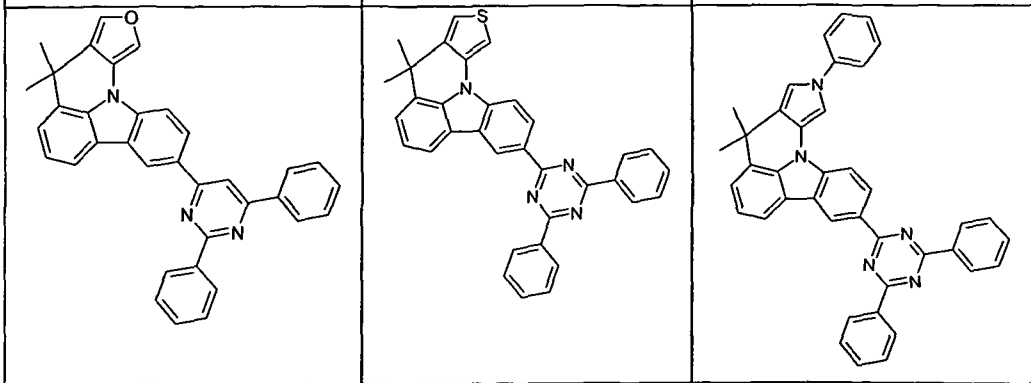
15



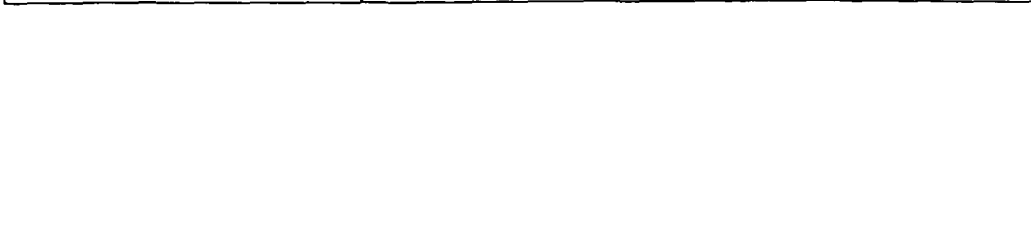
20



25

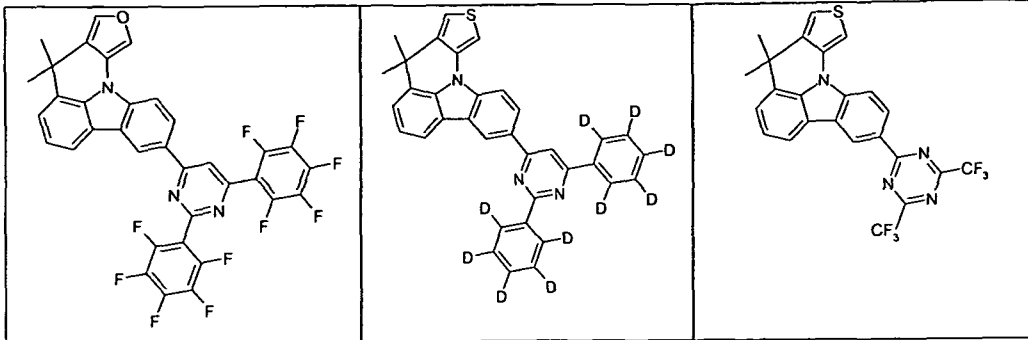


30

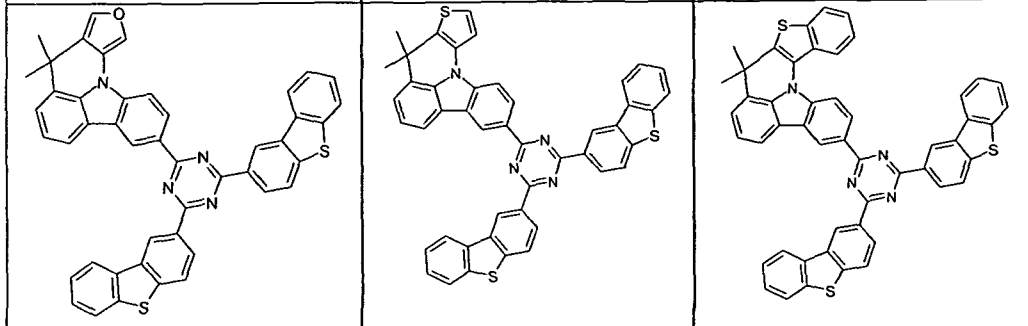


35

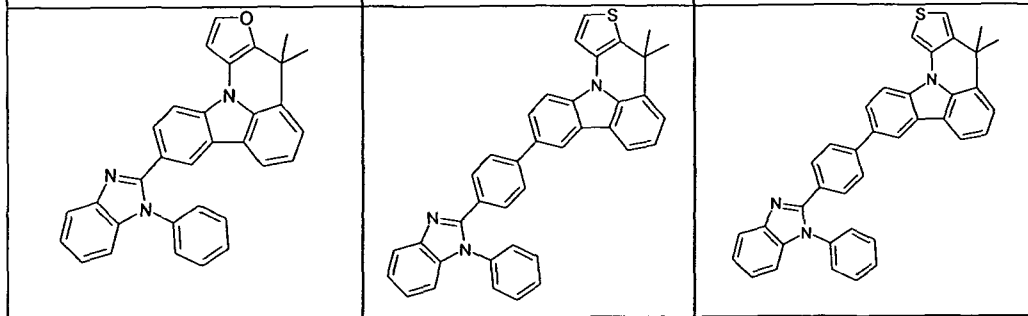
5



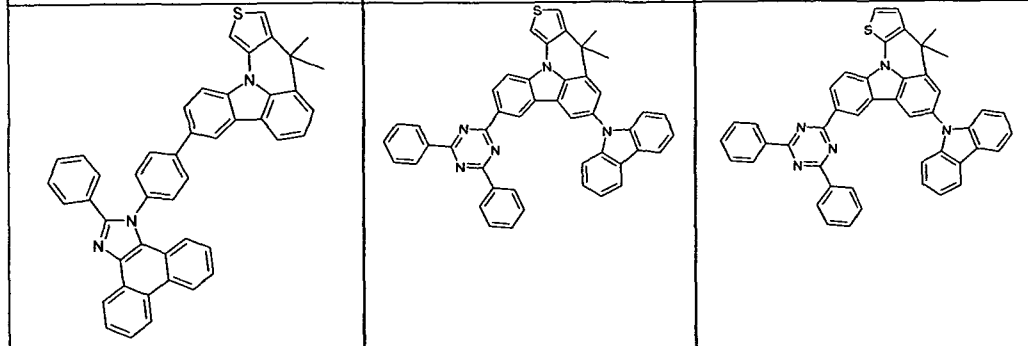
10



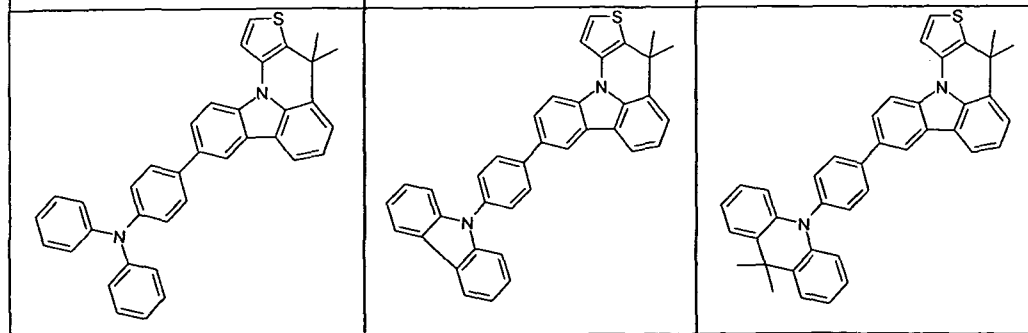
15



20



25

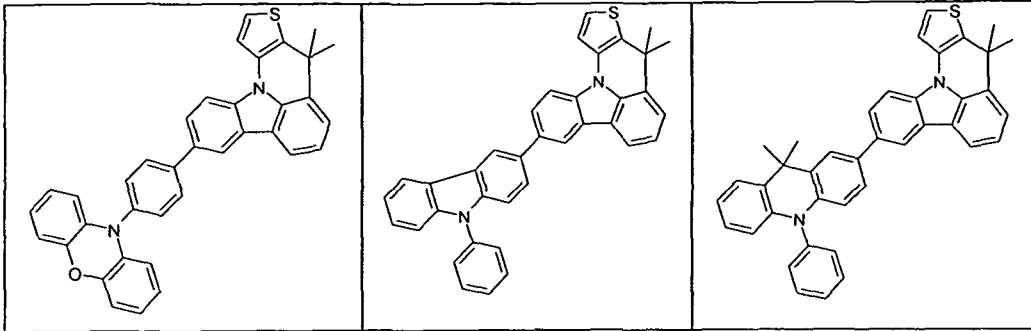


30

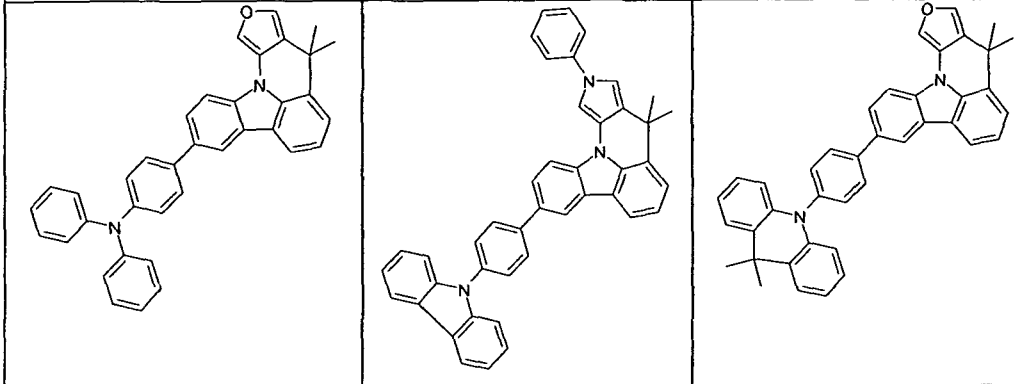
35



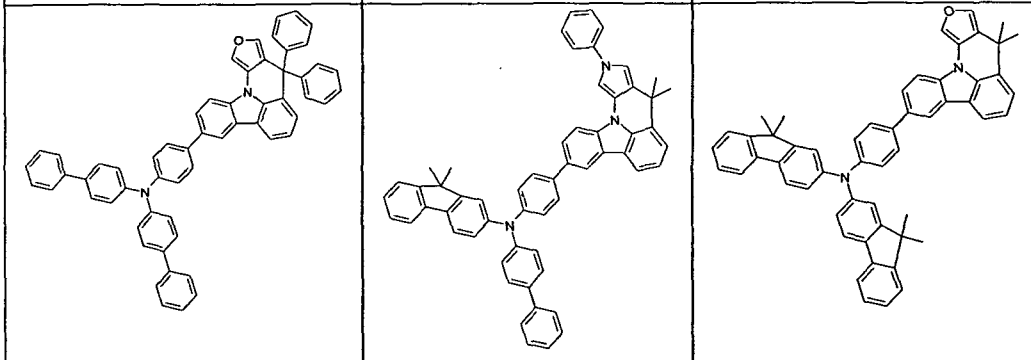
5



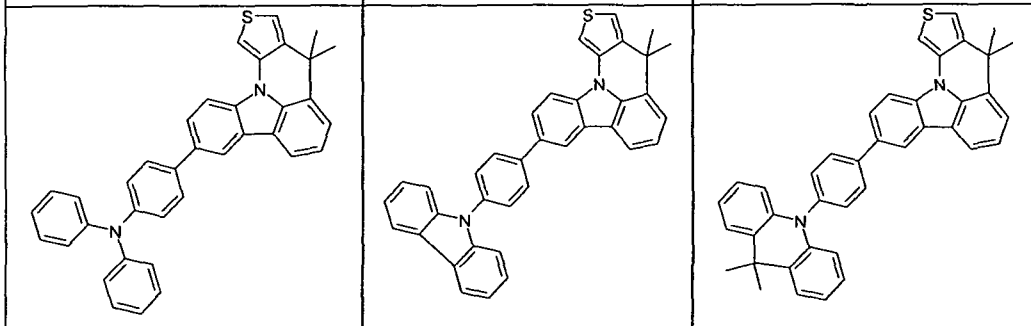
10



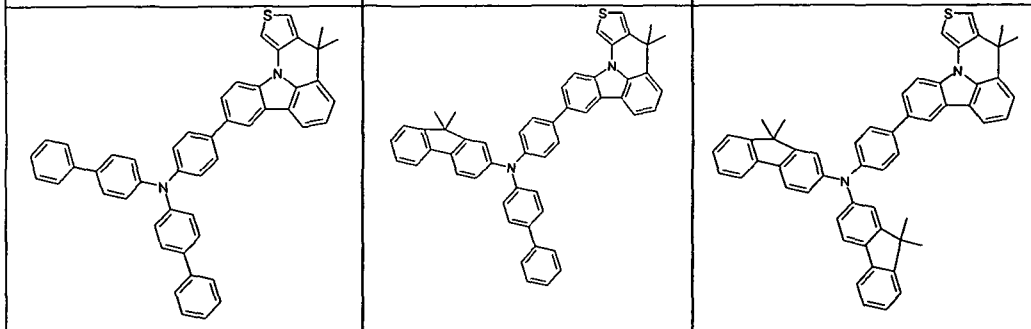
15



20



25

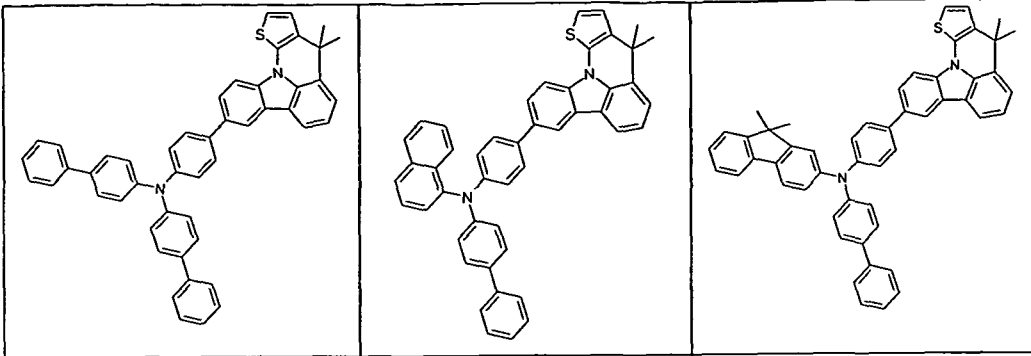


30

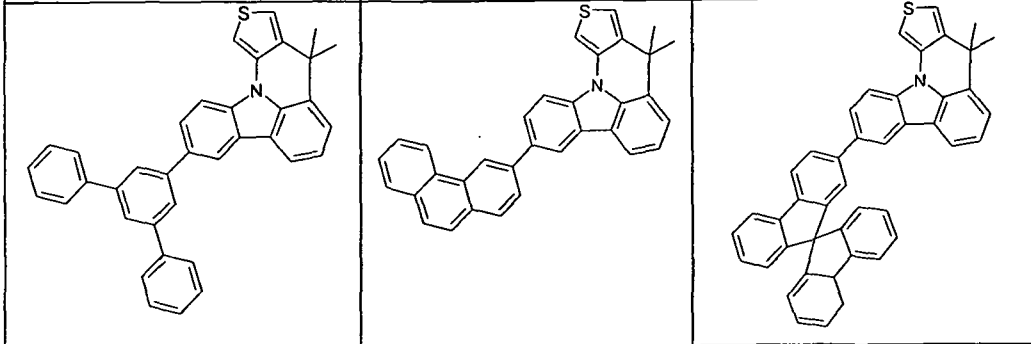


35

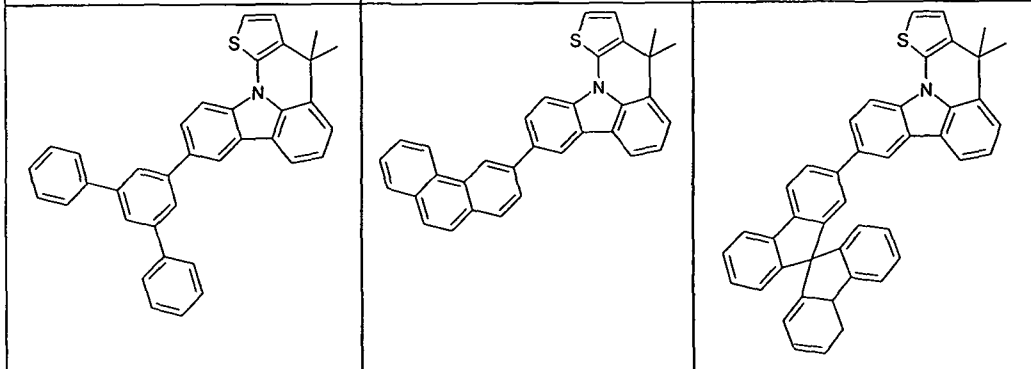
5



10

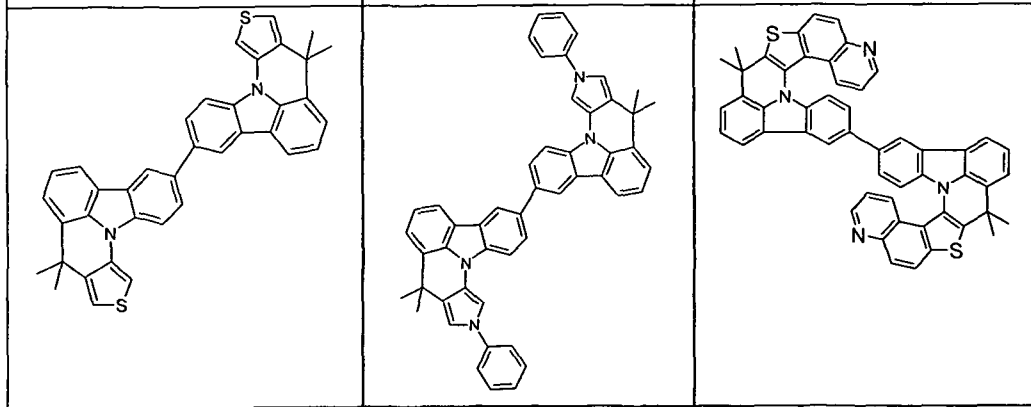


15



20

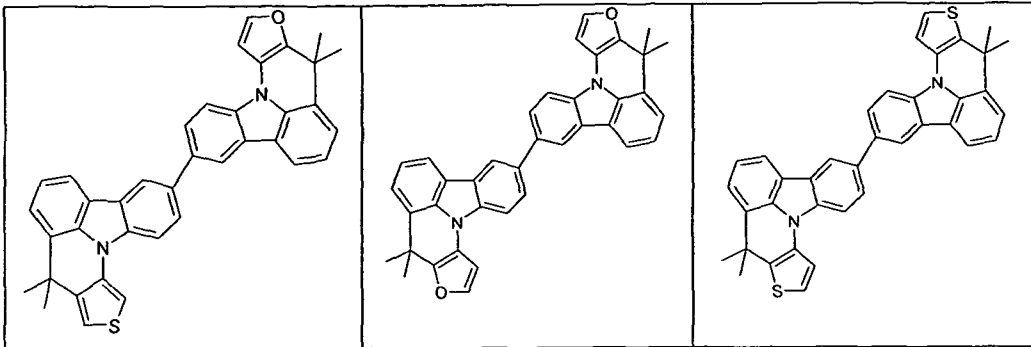
25



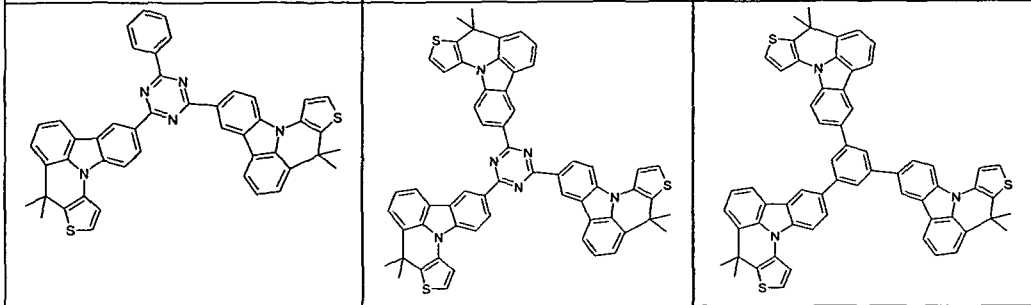
30

35

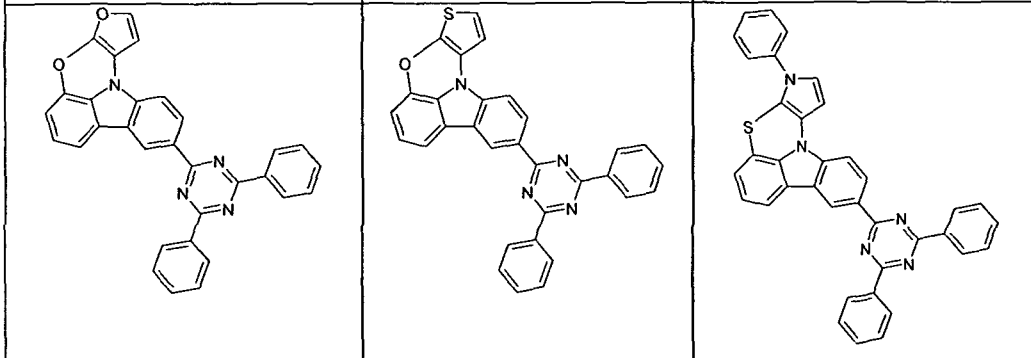
5



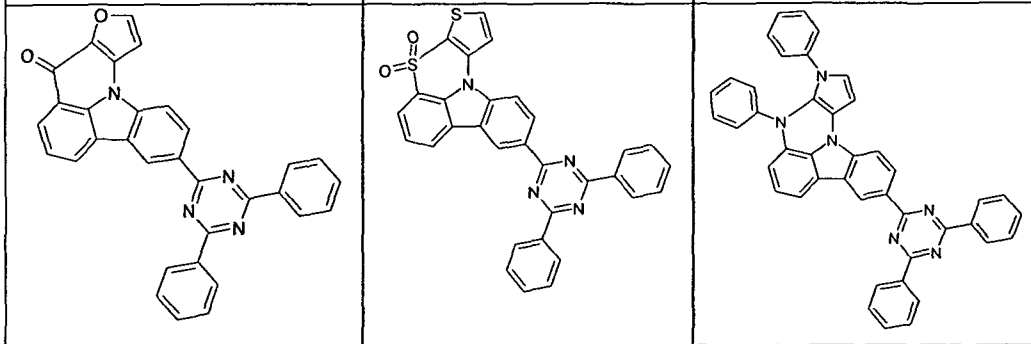
10



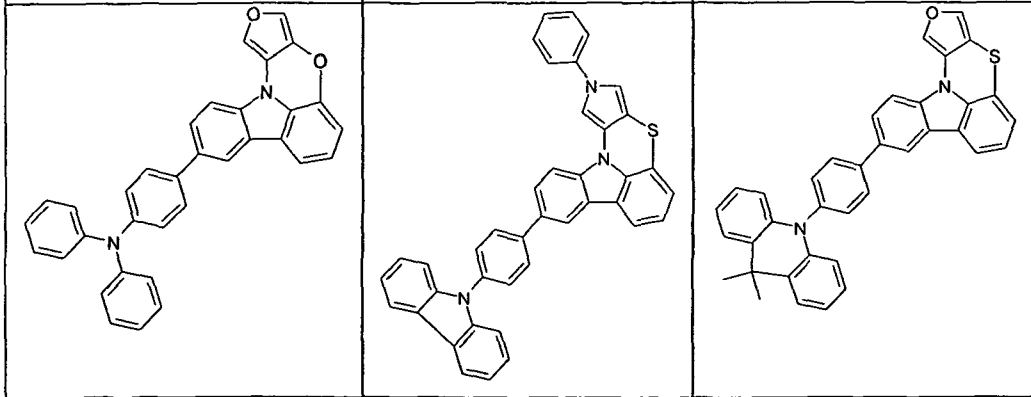
15



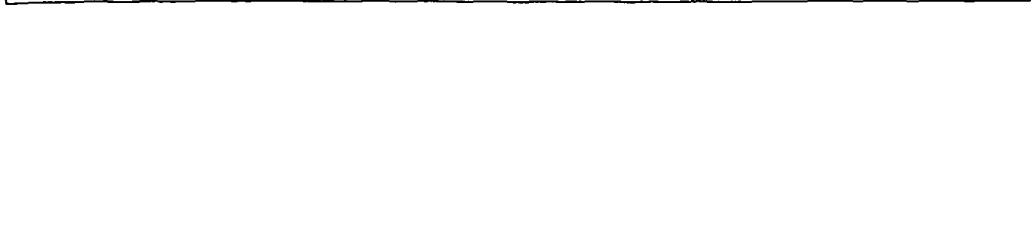
20



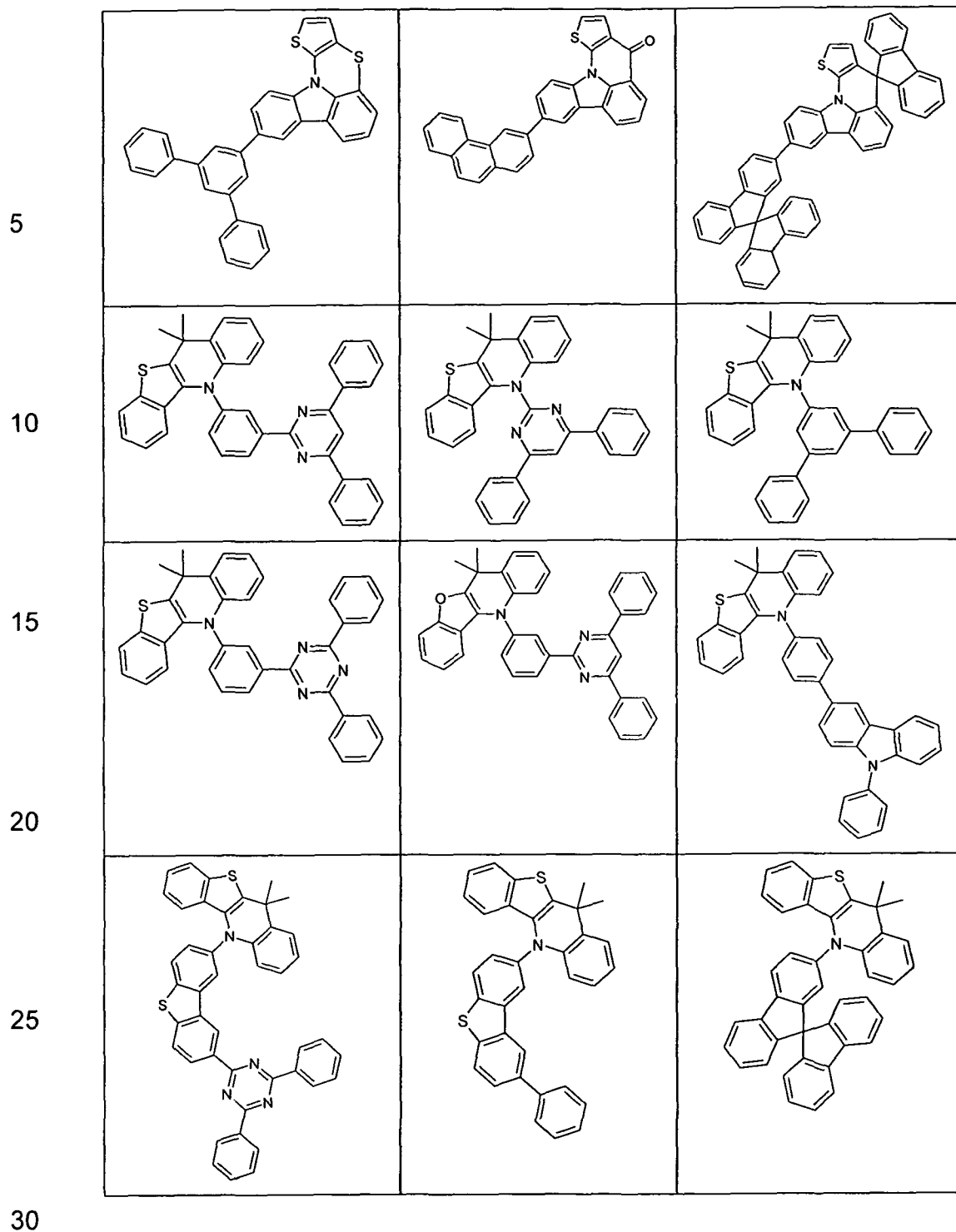
25



30



35



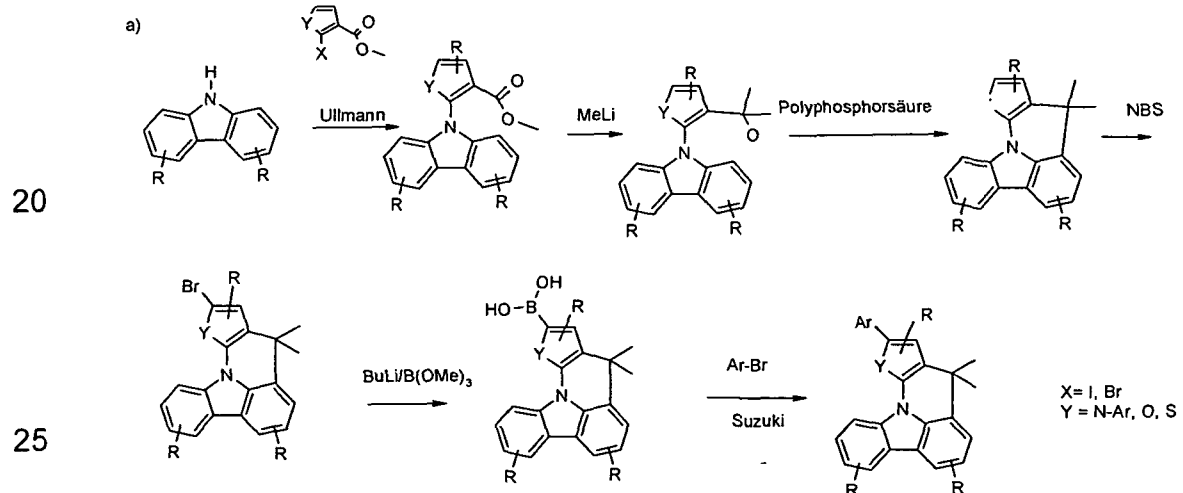
30

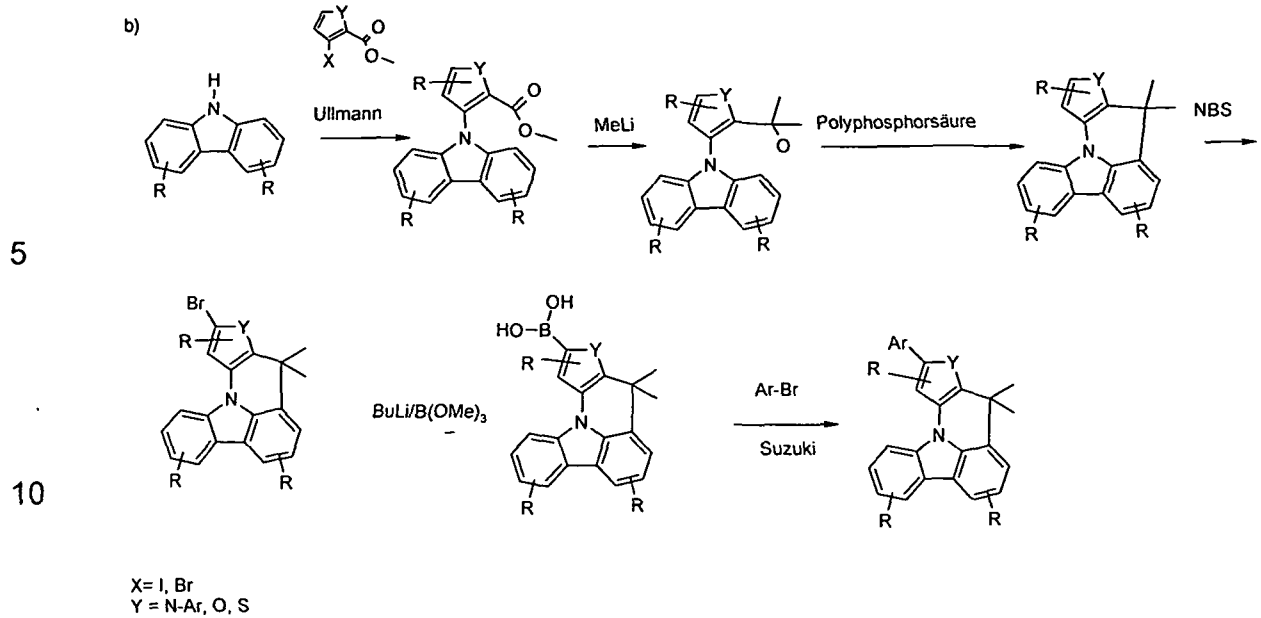
35

Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen ist in den folgenden Schemata gezeigt. In Schema 1a und 1b und in Schema 2 wird die Synthese von Verbindungen gezeigt, in denen Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> für Phenylgruppen und Y<sup>2</sup> für eine Einfachbindung stehen. Als Edukt wird hierfür ein gegebenenfalls substituiertes Carbazol eingesetzt, welches in einer Ullmann-

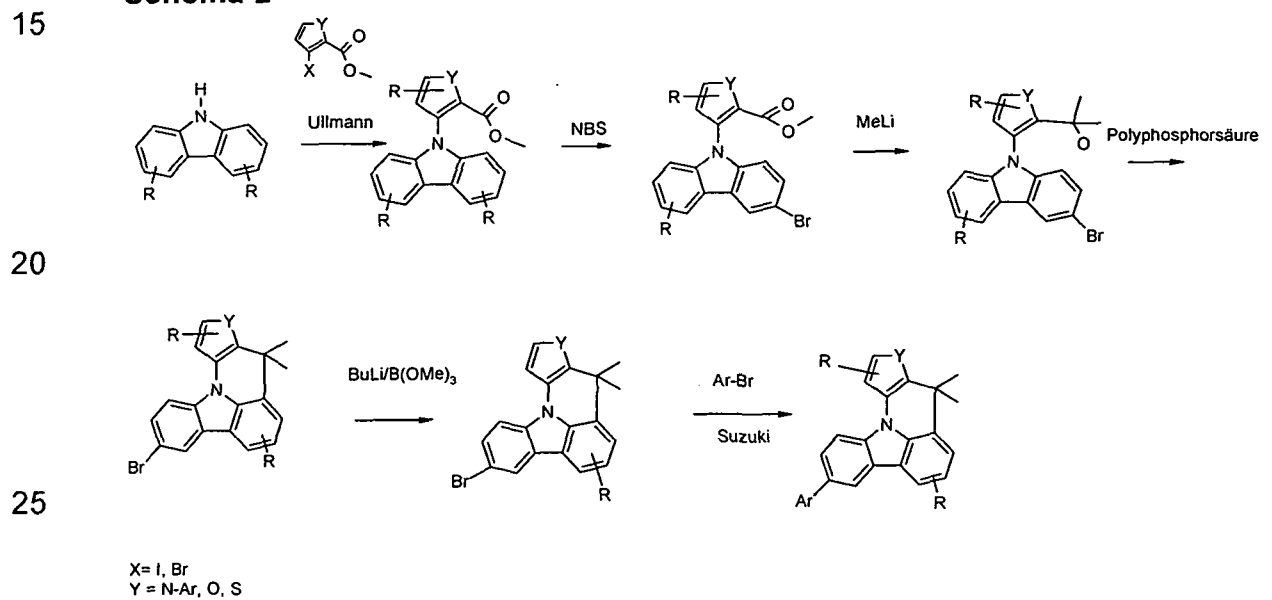
Kupplung, einer Buchwald-Kupplung oder einer anderen Kupplungs-  
 reaktion mit einem entsprechend substituierten Fünfring-Heteroaromaten  
 umgesetzt wird. Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen  
 können durch Reaktionssequenzen wie Bromierung und anschließende C-  
 C- und C-N-Kupplungsreaktionen weiter funktionalisiert werden, wie auch  
 5 in Schema 1 und 2 gezeigt. Je nach gewünschter Position der Bromsubsti-  
 tution kann eine Cyclisierung über die Zwischenstufe eines tertiären  
 Alkohols vor der Bromierung (Schema 1) oder nach der Bromierung  
 (Schema 2) erfolgen. Durch den Ringschluss unter Säureeinfluss entsteht  
 10 eine bivalente Brücke zwischen dem aromatischen Substituenten und dem  
 Carbazol. Dabei eignet sich beispielsweise eine Carbonsäureestergruppe  
 oder eine Acetylgruppe, welche dann in der Ringschlussreaktion zu einer  
 Kohlenstoffbrücke umgesetzt werden kann (Schema 1 und 2). Dabei steht  
 R in den Schemata für einen Substituenten, wie oben definiert.

15

**Schema 1**

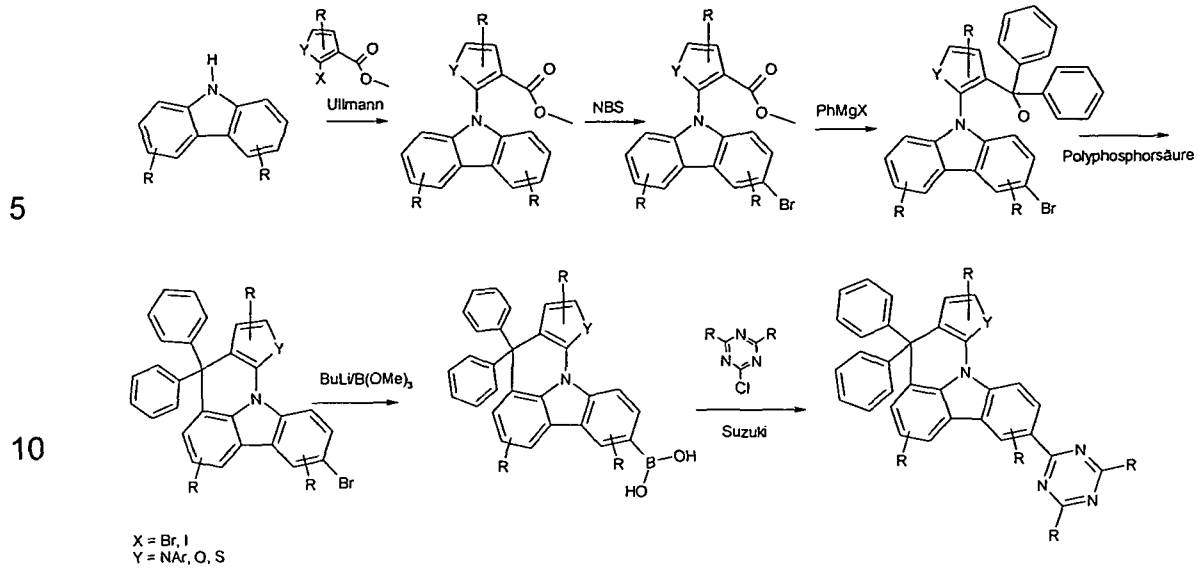


**Schema 2**



Die Einführung aromatischer Substituenten an der Brücke Y ist exemplarisch im folgenden Schema 3 gezeigt. Dabei wird der Carbonsäureester statt mit einer Alkyl-organischen Verbindung mit einer Aryl-organischen Verbindung, beispielsweise mit einer aromatischen Grignard-Verbindung, umgesetzt.

## Schema 3



15 Weiterhin eignet sich eine Arylalkoholgruppe, welche dann in der Ringschlussreaktion zu einer Sauerstoffbrücke umgesetzt werden kann, oder eine Thiogruppe, welche dann in der Ringschlussreaktion zu einer Schwefelbrücke umgesetzt werden kann (Schema 4). Ebenso eignet sich

20 eine Nitrogruppe oder Aminogruppe, welche dann in der Ringschlussreaktion zu einer Stickstoffbrücke umgesetzt werden kann (Schema 5). Die bivalente Brücke kann im weiteren Verlauf mit weiteren Resten substituiert werden, beispielsweise mit Alkyl- oder Arylgruppen. Die so hergestellte verbrückte Carbazolverbindung kann nun in einem weiteren Schritt

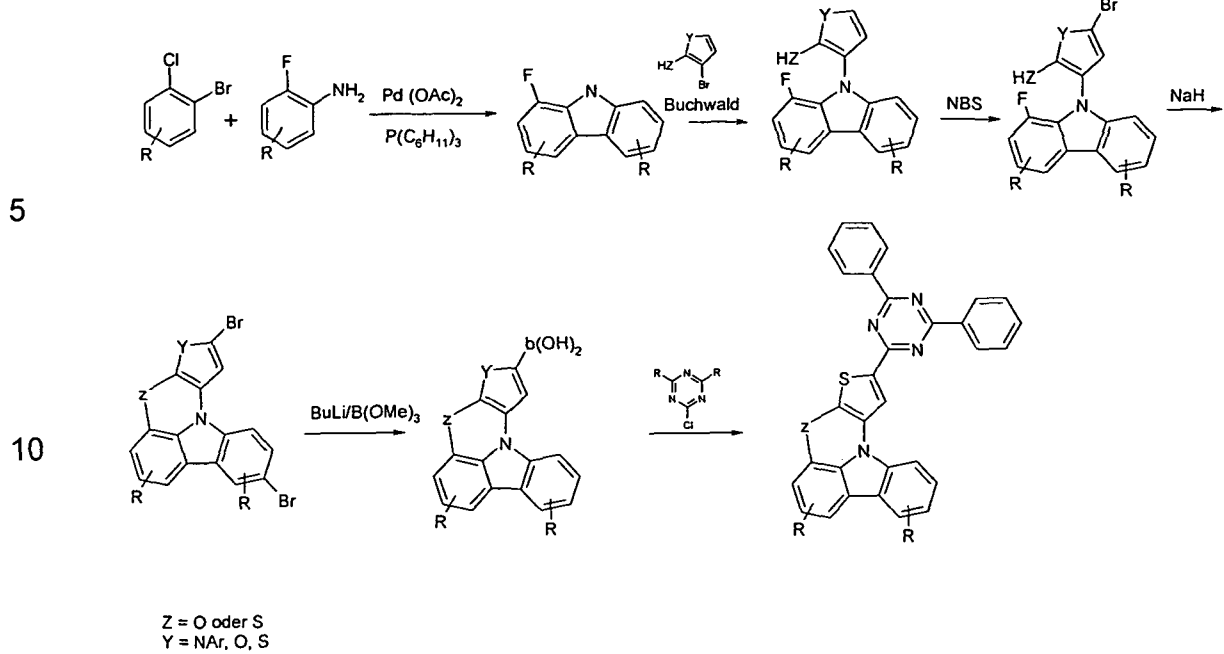
25 funktionalisiert werden, beispielsweise halogeniert, bevorzugt bromiert.

30

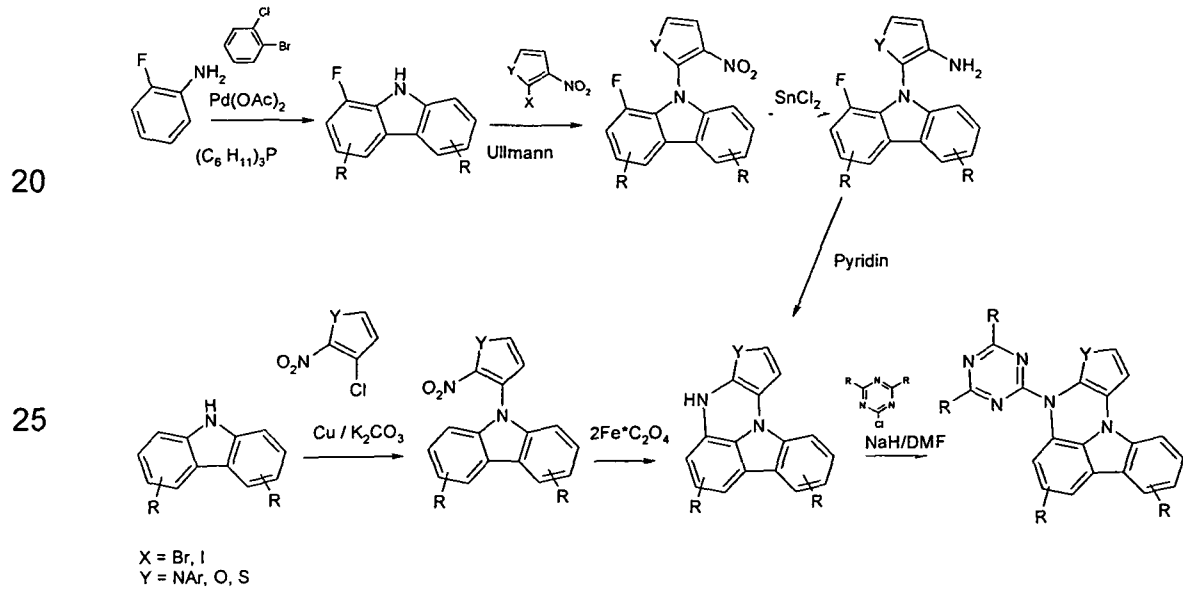
35

40

**Schema 4**



**Schema 5**



30 Die funktionalisierten, insbesondere bromierten Verbindungen stellen den zentralen Baustein für die weitere Funktionalisierung dar, wie in Schema 1 bis 5 dargestellt. So lassen sich diese funktionalisierten verbrückten Verbindungen leicht in entsprechende Boronsäuren überführen und beispielsweise durch Suzuki-Kupplung mit halogenierten Aromaten in weitere

35 erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1) umsetzen. Ebenso



können andere Kupplungsreaktionen (z. B. Stille-Kupplung, Heck-Kupplung, Sonogashira-Kupplung, etc.) Verwendung finden. Kupplung mit Diarylaminen nach Hartwig-Buchwald führt zu Triarylamin-Derivaten. Entsprechend können aliphatische Amine, Carbazole, etc. als Substituenten eingeführt werden. Als Funktionalisierung kommen weiterhin  
5 Formyl-, Alkylcarbonyl- und Arylcarbonyl-Gruppen oder deren geschützte Analoga, z. B. in Form der entsprechenden Dioxolane, in Frage. Die bromierten Verbindungen können weiterhin lithiiert und durch Reaktion mit Elektrophilen wie Benzonitril und anschließender saurer Hydrolyse zu  
10 Ketonen oder mit Chlordiphenylphosphinen und anschließender Oxidation zu Phosphinoxiden umgesetzt werden.

Verbindungen, in denen  $Y^2$  statt für eine Einfachbindung für eine bivalente Gruppe steht, sind ganz analog zugänglich, indem statt Carbazol  
15 entsprechend Verbindungen als Edukt eingesetzt werden, die eine andere Gruppe  $Y^2$  enthalten.

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

- 20 a) Synthese des Grundgerüsts, welches statt einer Gruppe R eine reaktive Abgangsgruppe trägt; und  
b) Einführung der Gruppe R, bevorzugt durch eine Kupplungsreaktion, beispielsweise Suzuki-Kupplung oder Hartwig-Buchwald-Kupplung.

25 Dabei ist die reaktive Abgangsgruppe bevorzugt ausgewählt aus Cl, Br, I, Boronsäure bzw. Boronsäurederivaten, Triflat oder Tosylat oder Y steht für NH, d. h. die reaktive Abgangsgruppe ist Wasserstoff, wenn eine Bindung zwischen N und R geknüpft wird.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein fluoreszierender oder phosphoreszierender Dotand sein, wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial verwendet wird.

35 Geeignete fluoreszierende und phosphoreszierende Dotanden sind unten

im Zusammenhang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen  
aufgeführt und sind auch für die erfindungsgemäßen Mischungen bevor-  
zugt. Die weitere Verbindung kann auch ein Dotierstoff sein, wenn die  
erfindungsgemäße Verbindung als Lochtransport- oder Elektronentrans-  
portverbindung eingesetzt wird. Geeignete Dotierstoffe sind unten im  
5 Zusammenhang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen  
aufgeführt.

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

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine  
Formulierung, insbesondere eine Lösung, eine Suspension oder eine Mini-  
emulsion, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung oder  
20 Mischung und ein oder mehrere Lösemittel, insbesondere organische  
Lösemittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem  
Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 2002/072714, WO  
2003/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

25 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 Verbin-  
dung enthält. Das Bauteil kann dabei aber auch anorganische Materialien  
30 enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen  
Materialien aufgebaut sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die  
Verwendung der oben ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen  
35

oder Mischungen in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

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

10 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),  
15 bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs),  
20 insbesondere phosphoreszierenden OLEDs.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder  
25 mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, 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  
30 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  
35 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.

5

10

Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) bis (11) bzw. Formel (5a) bis (11d) als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht, je nach genauer Substitution. Dabei gelten die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen auch für die Verwendung der Materialien in organischen elektronischen Vorrichtungen.

15

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bis (11) bzw. Formel (5a) bis (11d) 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.

25

30

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bis (11) bzw. Formel (5a) bis (11d) als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination

35

mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand  $> 1$ , insbesondere aus einem angeregten Tripletzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Übergangsmetallkomplexe und lumineszierenden Lanthanidkomplexe, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bis (11) bzw. (5a) bis (11d) und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bis (11) bzw. (5a) bis (11d) 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.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bis (11) bzw. Formel (5a) bis (11d) als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) bis (11) bzw. Formel (5a) bis (11d) eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. 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 2005/111172, 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,  
5 z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO  
2010/054730, oder überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US  
2009/0136779, WO 2010/050778 oder gemäß den nicht offen gelegten  
Anmeldungen DE 102009048791.3 oder DE 102010005697.9. Ebenso  
kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als  
10 der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden  
sein.

Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettemitter) eignen sich  
insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugs-  
weise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein  
15 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  
20 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.

25 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,  
30 WO 2010/099852, WO 2010/102709 und WO 2011/032626 entnommen  
werden. Weiterhin eignen sich die Komplexe gemäß den nicht offen  
gelegten Anmeldungen DE 102009057167.1, EP 10006208.2 und DE  
102010027317.1. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden  
Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende  
35 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.

5 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  
10 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  
15 2009/030981 beschrieben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bis (11) bzw. (5a) bis (11d) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransport- oder Elektroneninjectionsschicht eingesetzt. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder  
20  $R^1$ , insbesondere R, ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (12) bis (33). Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein. Wenn die Verbindung als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, kann es bevorzugt sein, wenn sie dotiert ist, beispielsweise mit Alkalimetallkomplexen, wie z. B. Liq (Lithiumhydroxy-  
25 chinolat).

In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bis (11) bzw. (5a) bis (11d) in einer Lochblockierschicht eingesetzt. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder  $R^1$ , insbesondere R, ausgewählt aus Strukturen der oben  
30 genannten Formeln (12) bis (33). Unter einer Lochblockierschicht wird eine Schicht verstanden, die auf Kathodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt, insbesondere in einer phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtung.  
35

Es ist weiterhin möglich, die Verbindung gemäß Formel (1) bis (11) bzw. (5a) bis (11d) sowohl in einer Lochblockierschicht bzw. Elektronentransportschicht als auch als Matrix in einer emittierenden Schicht zu verwenden. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R<sup>1</sup>, insbesondere R, ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (12) bis (33).

In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bis (11) bzw. (5a) bis (11d) in einer Lochtransportschicht bzw. in einer Elektronenblockierschicht bzw. Exzitonenblockierschicht eingesetzt. Dabei ist bevorzugt mindestens ein Substituent R oder R<sup>1</sup>, insbesondere R, ausgewählt aus Strukturen der oben genannten Formeln (34) bis (47).

In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bis (11) bzw. Formel (5a) bis (11d) einsetzen.

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

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

15 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.

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

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

- 30 1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Verbindungen gemäß Formel (1) bis (11) bzw. Formel (5a) bis (11d), eingesetzt als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter führen zu hohen Effizienzen sowie zu langen Lebensdauern. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.
- 35

- 5
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Verbindungen gemäß Formel (1) bis (11) bzw. Formel (5a) bis (11d) eignen sich nicht nur als Matrix für rot und grün phosphoreszierende Verbindungen, sondern insbesondere auch für blau phosphoreszierende Verbindungen.
- 10
3. Im Gegensatz zu vielen Verbindungen gemäß dem Stand der Technik, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung bei Sublimation unterliegen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe thermische Stabilität auf.
- 15
4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannung-Kurven mit niedrigen Einsatzspannungen.
- 20
5. Auch bei Verwendung als Elektronentransportmaterial bzw. als Lochtransportmaterial führen die erfindungsgemäßen Verbindungen zu guten Eigenschaften in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die Betriebsspannung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

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

25

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

30

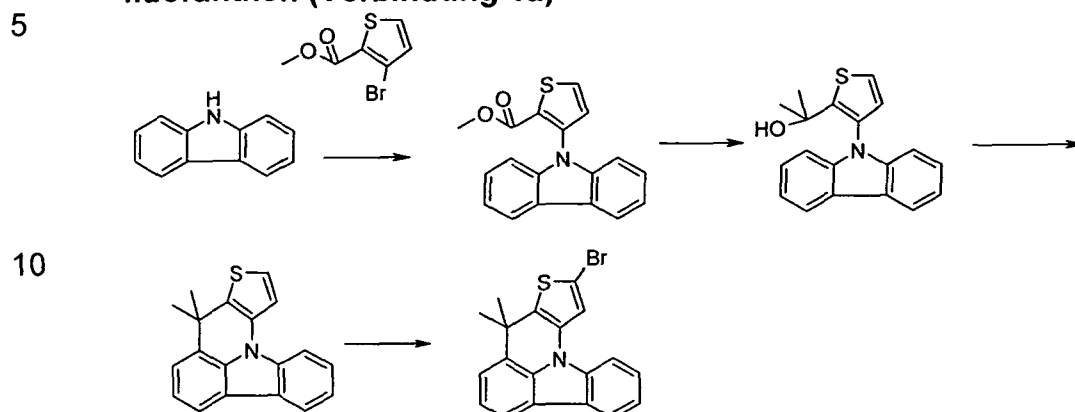
**Beispiele:**

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Ausgangspunkt kann z. B. 3-Bromothiophen-2-carbonsäure-

35

methylester (Synlett 2004, 6, 1113-1116) dienen. Die Zahlen bei den literaturbekannten Edukten beziehen sich auf die CAS-Nummer.

**Beispiel 1a: 10-Brom-8,8-dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]-fluoranthen (Verbindung 1a)**



15 **Schritt 1: 3-Carbazol-9-yl-thiophen-2-carbosäuremethylester**

102 g (420 mmol) 3-Phenyl-9H-carbazol, 92 g (420 mmol) 3-Bromthiophen-2-carbonsäuremethylester, 24 g (375 mmol) Kupferpulver, 104 g (757 mmol) Kaliumcarbonat und 11 g (42 mmol) 18-Krone-6 werden unter Schutzgas in 1200 ml DMF vorgelegt und 86 h auf 130 °C erhitzt. Anschließend wird die Mischung eingengt, heiß mit Heptan ausgerührt und chromatographisch gereinigt (Heptan, Dichloromethan 1:1). Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und der Feststoff wird isoliert. Ausbeute: 121 g (397 mmol), 65 % d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 97 %.

20

25 **Schritt 2: 2-(3-Carbazol-9-yl-thiophen-2-yl)-propan-2-ol**

85 g (277 mmol) 3-Carbazol-9-yl-thiophen-2-carbosäuremethylester werden in 1700 mL getrocknetem THF gelöst und entgast. Es wird auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 40 min mit 740 ml (1110 mmol) Methyl-lithium versetzt. Man lässt innerhalb 1 h bis auf -40 °C erwärmen und kontrolliert die Umsetzung via DC. Nach vollständiger Umsetzung wird bei -30 °C vorsichtig mit MeOH gequencht. Die Reaktionslösung wird auf 1/3 des Volumens eingengt, mit 1 L Methylenchlorid versetzt, gewaschen, die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingengt. Ausbeute: 96 g (249 mmol), 90 % d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 97 %.

30

35

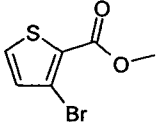
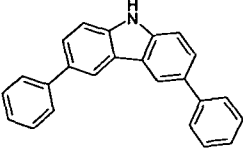
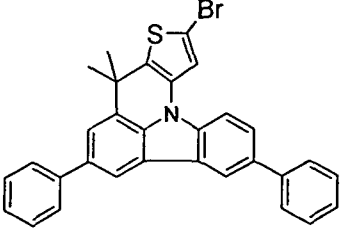
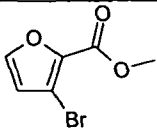
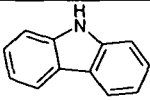

**Schritt 3: 8,8-Dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]fluoranthen**

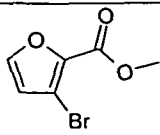
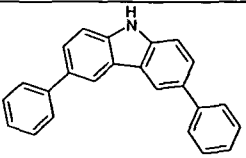
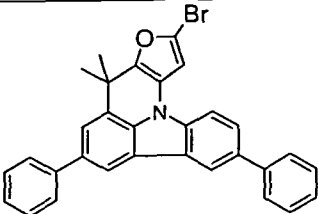
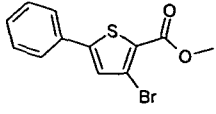
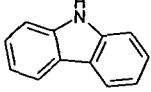
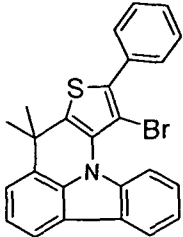
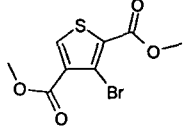
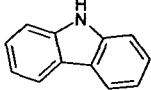
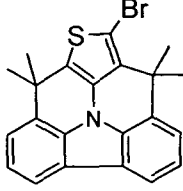
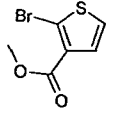
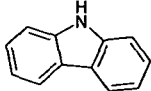
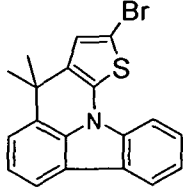
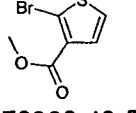
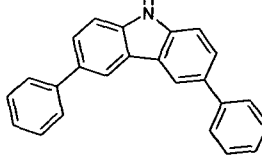
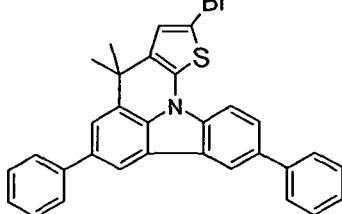
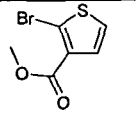
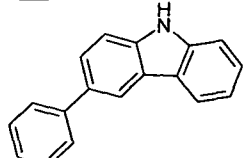
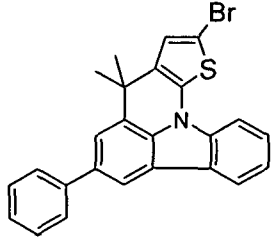
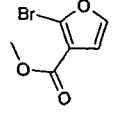
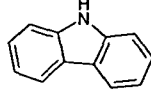
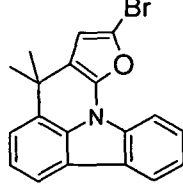
20 g (43.6 mmol) 2-(3-Carbazol-9-yl-thiophen-2-yl)-propan-2-ol werden in 1.2 L entgastem Toluol gelöst und mit einer Suspension aus 52 g Polyphosphorsäure und 36 mL Methansulfonsäure versetzt und 1 h auf 60 °C erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der mit Methylenchlorid/THF (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20%iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird mit Heptan ausgerührt. Ausbeute: 12 g (41 mmol), 80% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 93 %.

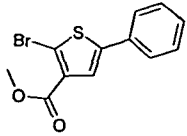
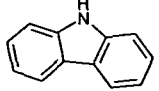
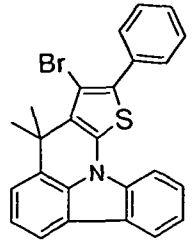
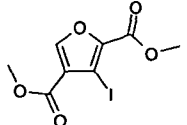
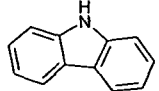
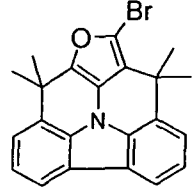
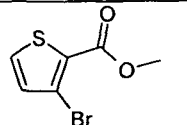
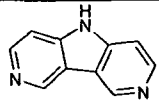
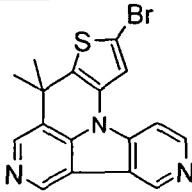
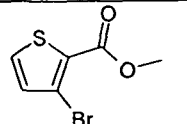
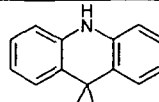
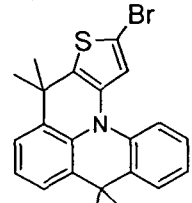
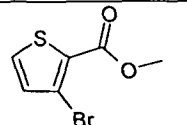
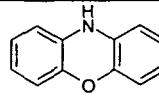
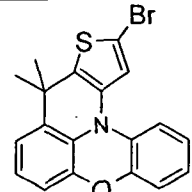
**Schritt 4: 10-Brom-8,8-dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]-fluoranthen**

60 g (207 mmol) 8,8-Dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]fluoranthen werden in 2 L DMF auf -10 °C gekühlt und portionsweise mit 37.3 g (207 mmol) NBS versetzt. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur kommen und rührt 6 h bei dieser Temperatur. Dann wird die Mischung mit 500 mL Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Toluol heiß ausgerührt und der Feststoff wird isoliert. Ausbeute: 73 g (201 mmol), 97 % d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 98 %.

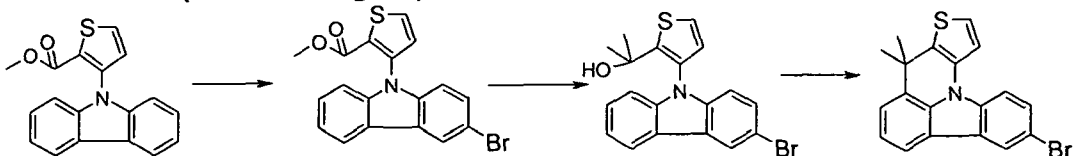
Analog werden die Verbindungen **1b** – **1n** erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
<b>1b</b>	 26137-08-6	 56525-79-2		95 %
<b>1c</b>	 59862-77-0			69%

5	<p><b>1d</b></p>  <p>59862-77-0</p>	 <p>56525-79-2</p>		81%
10	<p><b>1e</b></p>  <p>478028-23-8</p>			61%
15	<p><b>1f</b></p>  <p>24647-86-7</p>			62%
20	<p><b>1g</b></p>  <p>76360-43-5</p>			63%
25	<p><b>1g</b></p>  <p>76360-43-5</p>	 <p>56525-79-2</p>		79%
30	<p><b>1h</b></p>  <p>76360-43-5</p>	 <p>103012-26-6</p>		56%
35	<p><b>1j</b></p>  <p>197846-06-3</p>			62%

5	<b>1i</b>	 923010-50-8			71%
10	<b>1k</b>	 35189-81-2			56%
15	<b>1l</b>	 26137-08-6	 244-78-0		83 %
20	<b>1m</b>	 26137-08-6	 6267-02-3		65 %
25	<b>1n</b>	 26137-08-6	 135-67-1		62 %

25 **Beispiel 2a: 3-Brom-8,8-dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]-fluoranthen (Verbindung 2a)**



35 **Schritt 1: 3-(3-Bromcarbazol-9-yl)-thiophen-2-carbosäuremethylester**  
63.5 g (207 mmol) 8,8-Dimethyl-8H-9-thia-11b-azacyclopenta[a]-fluoranthen werden in 2 L DMF auf -10 °C gekühlt und portionsweise mit 37.3 g (207 mmol) NBS versetzt. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur kommen und rührt 6 h bei dieser Temperatur. Dann wird die

Mischung mit 500 mL Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Toluol heiß ausgerührt und der Feststoff wird isoliert. Ausbeute: 72 g (186 mmol), 90 % d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 97 %.

5

**Schritt 2: 2-[3-(3-Bromcarbazol-9-yl)-thiophen-2-yl]-propan-2-ol**

106 g (277 mmol) 3-(3-Bromcarbazol-9-yl)-thiophen-2-carbonsäuremethylester werden in 1700 mL getrocknetem THF gelöst und entgast. Es wird auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 40 min mit 740 ml (1110 mmol) Methyllithium versetzt. Man lässt innerhalb 1 h bis auf -40 °C erwärmen und kontrolliert die Umsetzung via DC. Nach vollständiger Umsetzung wird bei -30 °C vorsichtig mit MeOH gequenchet. Die Reaktionslösung wird auf 1/3 des Volumens eingeeengt, mit 1 L Methylenchlorid versetzt, gewaschen, die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Ausbeute: 97 g (251mmol), 91 % d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 97 %.

10

15

**Schritt 3: 8,8-Dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]fluoranthen**

20 g (43.6 mmol) 2-(3-Bromcarbazol-9-yl)-thiophen-2-yl)-propan-2-ol werden in 1.2 L entgastem Toluol gelöst und mit einer Suspension aus 52 g Polyphosphorsäure und 36 mL Methansulfonsäure versetzt und für 1 h auf 60 °C erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der mit Methylenchlorid/THF (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20%iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan ausgerührt. Ausbeute: 12 g (41 mmol), 80% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 93 %.

20

25

**Schritt 4: 3-Brom-8,8-dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]-fluoranthen**

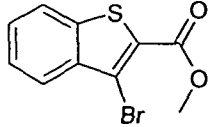
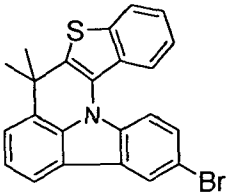
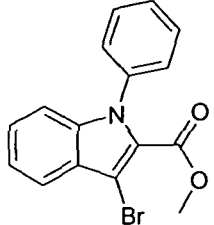
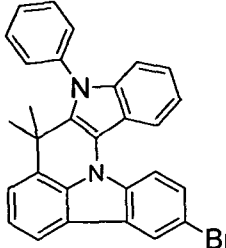
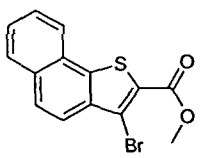
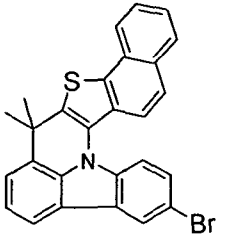
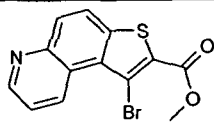
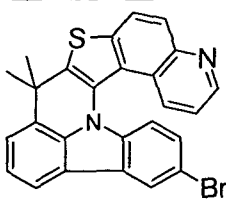
80 g (207 mmol) 8,8-Dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]fluoranthen wird in 2 L DMF auf -10 °C gekühlt und portionsweise mit 37.3 g (207 mmol) NBS versetzt. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur kommen und rührt 6 h bei dieser Temperatur. Dann wird die Mischung mit 500 mL Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase

30

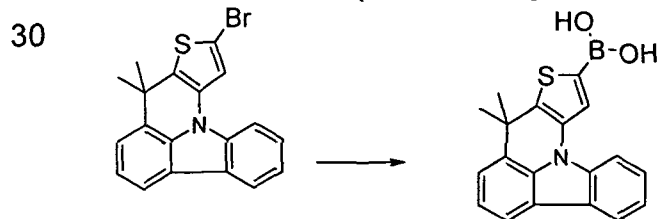
35

wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt.  
Das Produkt wird mit Toluol heiß ausgerührt und der Feststoff wird isoliert.  
Ausbeute: 70 g (190 mmol), 92 % d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 98 %.

Analog werden die Verbindungen **2b** – **2e** erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
5 <b>2b</b>	 34128-30-8		59 %
10 <b>2c</b>	 1248548-62-0		74%
15 <b>2d</b>	 145429-99-8		65%
20 <b>2e</b>	 1188365-72-1		51%

**Beispiel 3a: 8,8-Dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]fluoranthen-10-boronsäure (Verbindung 3a)**



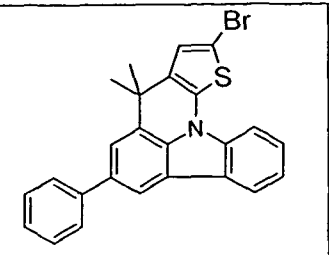
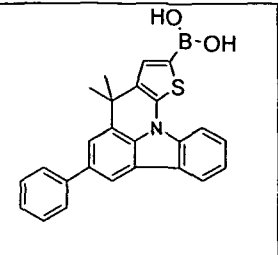
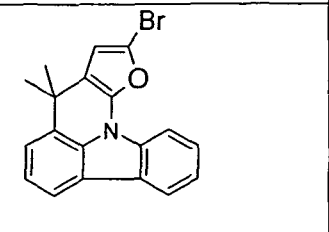
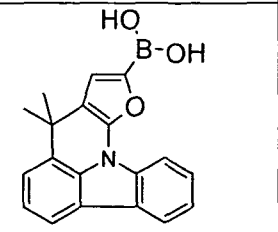
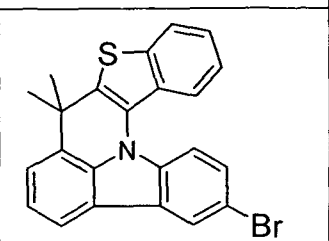
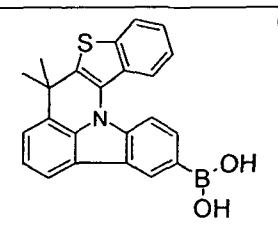
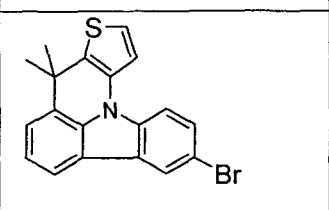
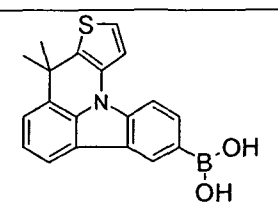
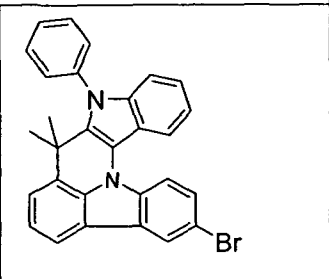
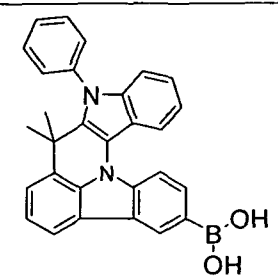
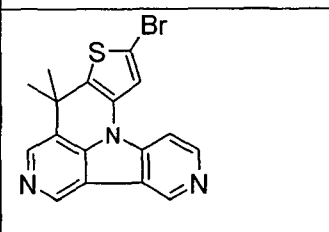
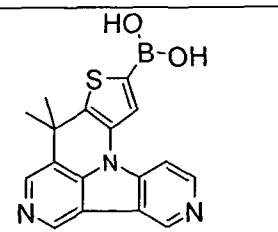
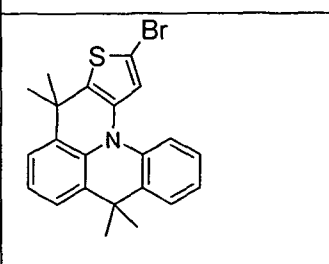
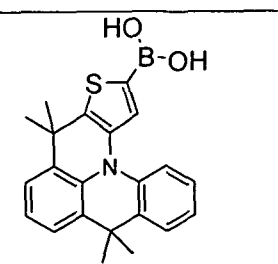
35 85 g (233 mmol) 10-Brom-8,8-dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]fluoranthen werden in 1400 mL trockenem THF gelöst, bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  121 mL

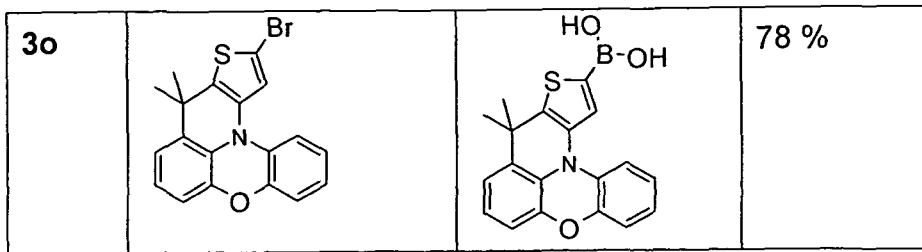


(303 mmol) einer 2.5 M Lösung von n-Butyllithium in Cyclohexan zuge-  
 tropft, nach 1 h 33 mL Trimethylborat (302 mmol) zugetropft, innerhalb 1 h  
 auf Raumtemperatur kommen gelassen, das Lösungsmittel entfernt und  
 der Rückstand, der nach  $^1\text{H-NMR}$  einheitlich ist, ohne weitere Reinigung in  
 die Folgereaktion eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 69 g (207 mmol),  
 5 entsprechend 90 % der Theorie.

Analog werden die Verbindungen **3b** – **3o** erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
10 <b>3b</b>			86 %
15 <b>3c</b>			79%
20 <b>3d</b>			83%
25 <b>3e</b>			83 %
30 <b>3f</b>			77%
35 <b>3g</b>			86%

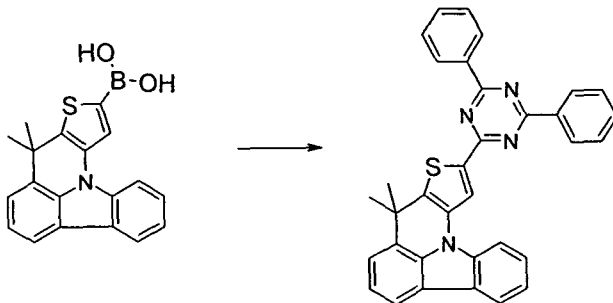
5	<p><b>3h</b></p> 		<p>80 %</p>
10	<p><b>3j</b></p> 		<p>69%</p>
15	<p><b>3i</b></p> 		<p>82%</p>
20	<p><b>3k</b></p> 		<p>64%</p>
25	<p><b>3l</b></p> 		<p>56%</p>
30	<p><b>3m</b></p> 		<p>80 %</p>
35	<p><b>3n</b></p> 		<p>75 %</p>



5

**Beispiel 4a: 10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-8,8-dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]fluoranthen (Verbindung 4a)**

10



15

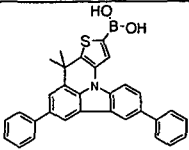
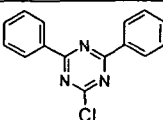
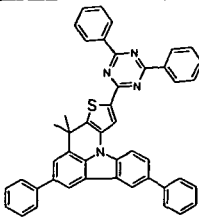
36.6 g (110.0 mmol) 8,8-Dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]-fluoranthen-10-boronsäure, 29.5 g (110.0 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 44.6 g (210.0 mmol) Trikaliumphosphat werden in 500 mL Toulol, 500 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) 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 eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan / *iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 45 g (88 mmol), entsprechend 80 % der Theorie.

20

25

Analog werden die Verbindungen **4b – 4r** erhalten:

30

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Produkt	Ausbeute
<b>4b</b>		 3842-55-5		83 %

35

5

10

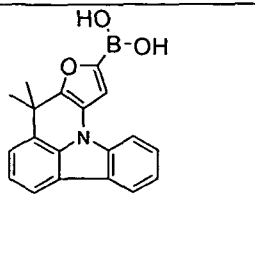
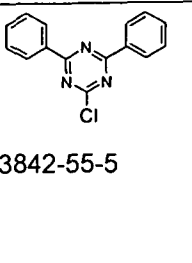
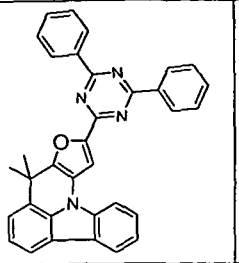
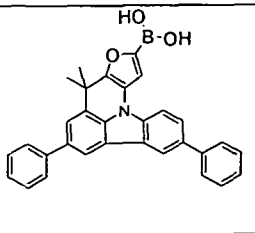
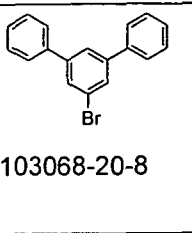
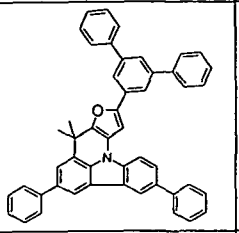
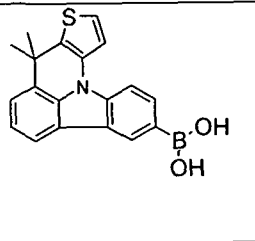
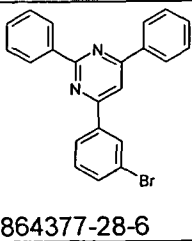
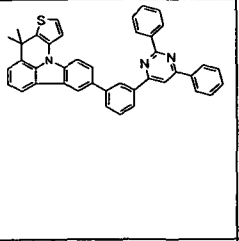
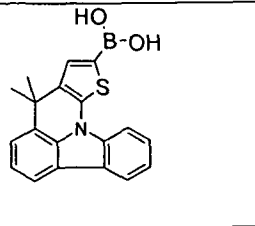
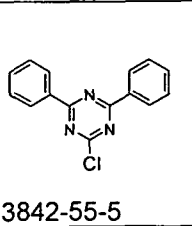
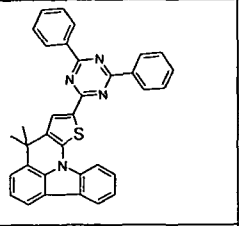
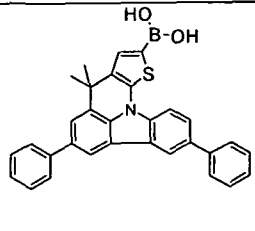
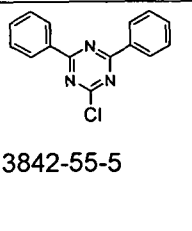
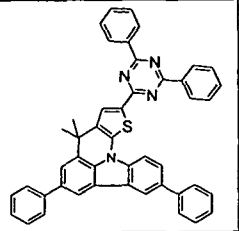
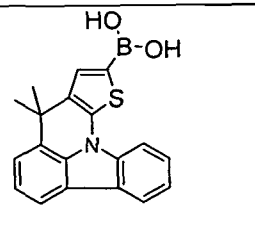
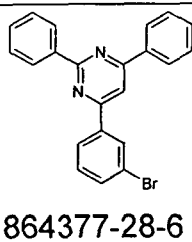
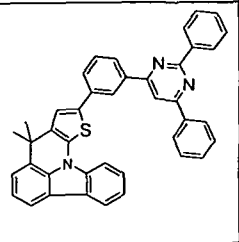
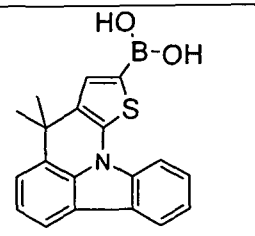
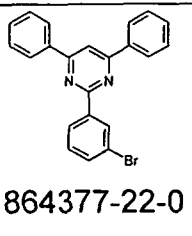
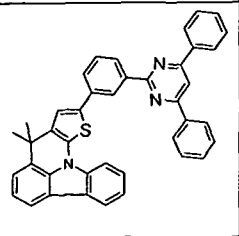
15

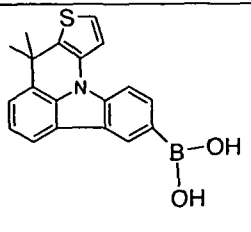
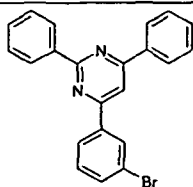
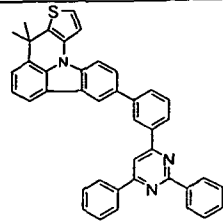
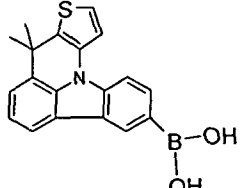
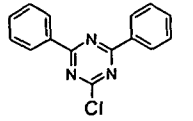
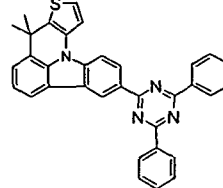
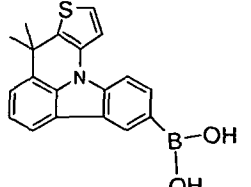
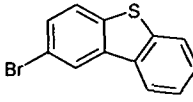
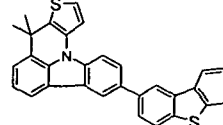
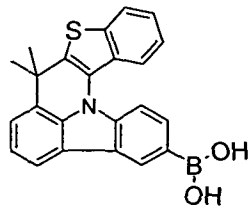
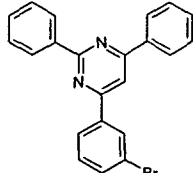
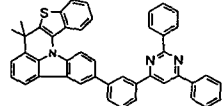
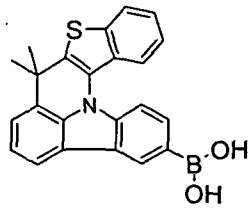
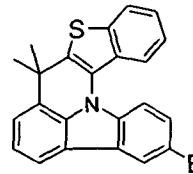
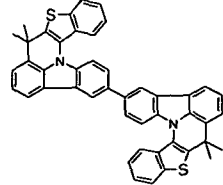
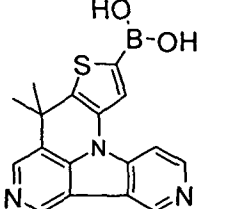

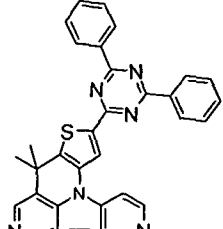
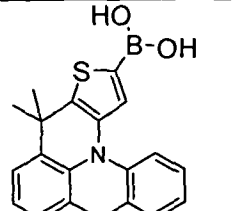
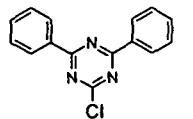
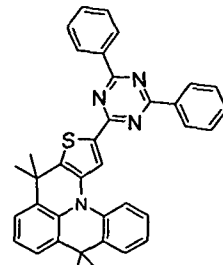
20

25

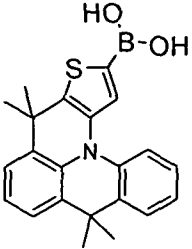
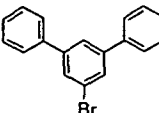
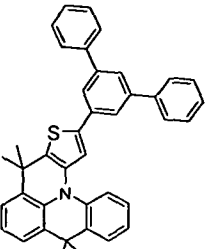
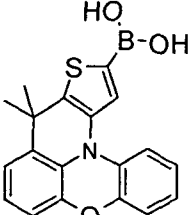
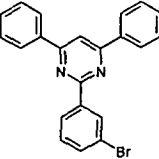
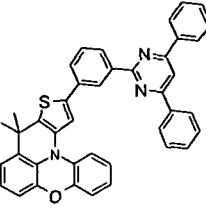
30

35

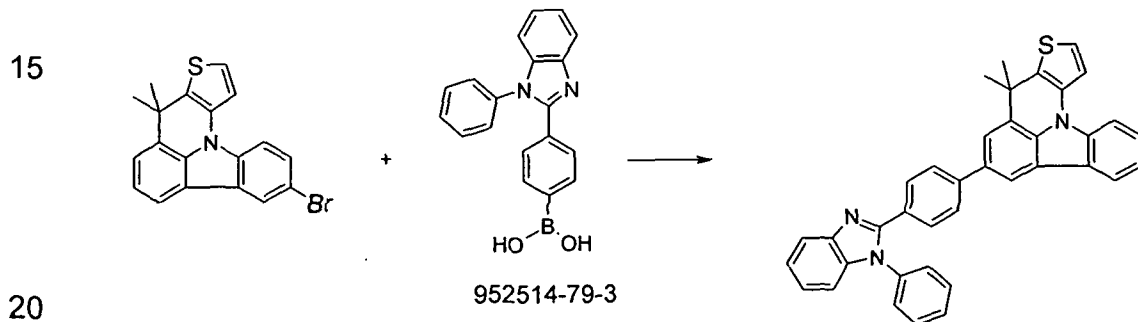
<p><b>4c</b></p> 	 <p>3842-55-5</p>		<p>87%</p>
<p><b>4d</b></p> 	 <p>103068-20-8</p>		<p>80%</p>
<p><b>4e</b></p> 	 <p>864377-28-6</p>		<p>83 %</p>
<p><b>4f</b></p> 	 <p>3842-55-5</p>		<p>67%</p>
<p><b>4g</b></p> 	 <p>3842-55-5</p>		<p>86%</p>
<p><b>4h</b></p> 	 <p>864377-28-6</p>		<p>80 %</p>
<p><b>4j</b></p> 	 <p>864377-22-0</p>		<p>69%</p>

5	<p><b>4i</b></p> 	 <p>864377-28-6</p>		<p>82%</p>
10	<p><b>4k</b></p> 	 <p>864377-28-6</p>		<p>75%</p>
15	<p><b>4l</b></p> 	 <p>22439-61-8</p>		<p>87%</p>
20	<p><b>4m</b></p> 	 <p>864377-28-6</p>		<p>65%</p>
25	<p><b>4n</b></p> 			<p>69%</p>
30	<p><b>4o</b></p> 	 <p>3842-55-5</p>		<p>73 %</p>
35	<p><b>4p</b></p> 	 <p>3842-55-5</p>		<p>78 %</p>

- 61 -

5 <b>4q</b>		 103068-20-8		68 %
10 <b>4r</b>		 864377-22-0		71 %

**Beispiel 5: 8,8-Dimethyl-6-[4-(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)-phenyl]-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]fluoranthen (Verbindung 5)**



Ein entgaste Suspension von 10.3 g (28 mmol) 6-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin und 9,42 g (30 mmol) Benzimidazolboronsäure und 7.8 g (31.5 mmol) Kaliumphosphat-hydrat in einem Gemisch aus 7.5 ml Dioxan, 15 ml Toluol und 18 ml Wasser wird unter gutem Rühren mit 0.27 g (0.9 mmol) Tri-o-tolylphosphin und dann mit 33.5 mg (0.15 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Nach 5 h Erhitzen unter Rückfluss lässt man die Mischung erkalten. Der Niederschlag wird abgesaugt, dreimal mit 10 ml Ethanol / Wasser (1:1, v:v) und dreimal mit 5 ml Ethanol gewaschen, anschließend im Vakuum getrocknet und aus Dioxan umkristallisiert.

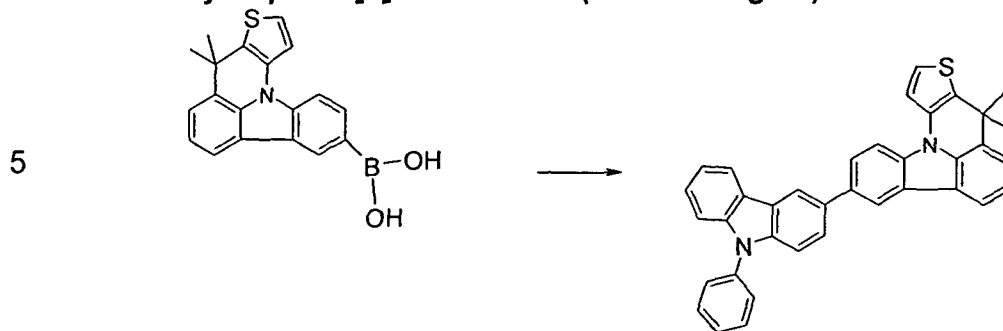
25

30

Ausbeute: 12.7 g (22,9 mmol), 82 % d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 99.9 %.

35

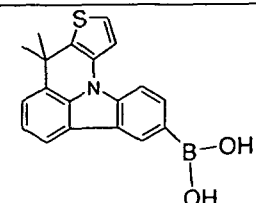
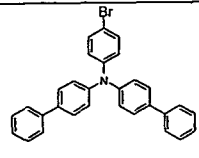
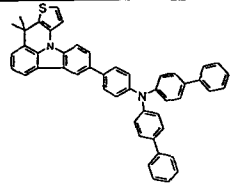
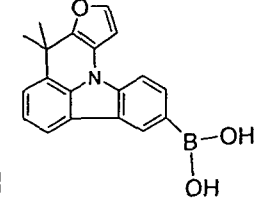
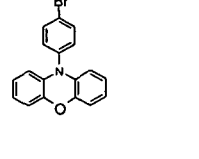
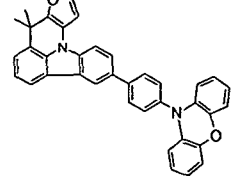
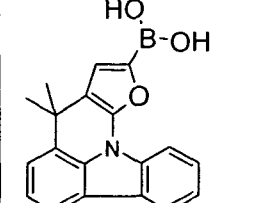
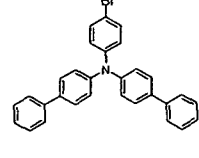
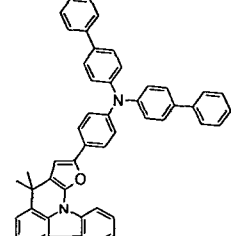
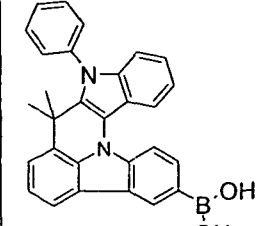
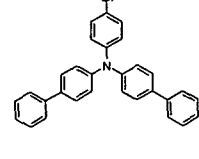
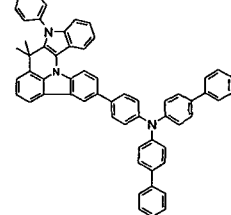
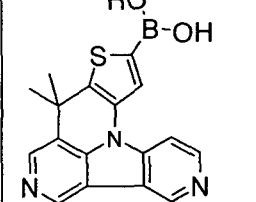
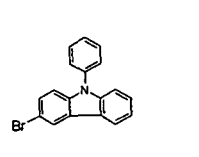
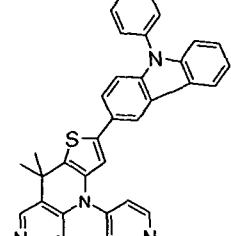
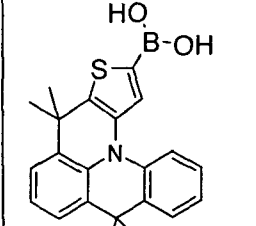
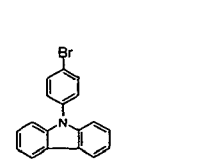
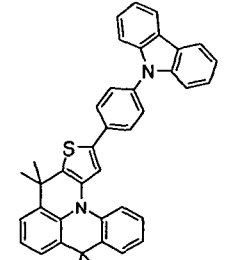
**Beispiel 6a: 8,8-Dimethyl-3-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]fluoranthen (Verbindung 6a)**



10 36.6 g (110 mmol) 8,8-Dimethyl-8H-9-thia-11b-azacyclopenta[a]-  
fluoranthen-3-boronsäure, 35 g (110 mmol) 3-Brom-9-phenyl-9H-carbazol  
und 9.7 g (92 mmol) Natriumcarbonat werden in 350 mL Toluol, 350 mL  
Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden  
15 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und 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 Kiesel-  
gel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur  
Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*iso*-  
Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.  
20 Ausbeute: 52,4 g (100 mmol), 90% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

Analog werden die Verbindungen **6b – 6j** erhalten:

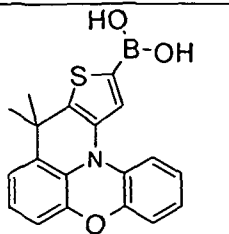
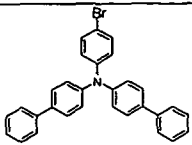
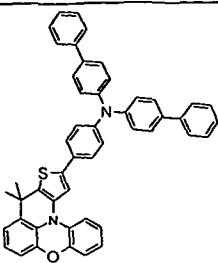
Bsp.	Edukt 1	Produkt	Produkt	Ausbeute
25 <b>6b</b>		 1153-85-1		81 %
30 <b>6c</b>		 57102-42-8		84%

	<p><b>6d</b></p> 	 <p>499128-71-1</p>		<p>79%</p>
<p>5</p>	<p><b>6e</b></p> 	 <p>71041-21-9</p>		<p>83 %</p>
<p>10</p>	<p><b>6f</b></p> 	 <p>499128-71-1</p>		<p>67%</p>
<p>15</p>	<p><b>6g</b></p> 	 <p>499128-71-1</p>		<p>77%</p>
<p>20</p>	<p><b>6h</b></p> 	 <p>1153-85-1</p>		<p>71 %</p>
<p>25</p>	<p><b>6i</b></p> 	 <p>57102-42-8</p>		<p>75 %</p>



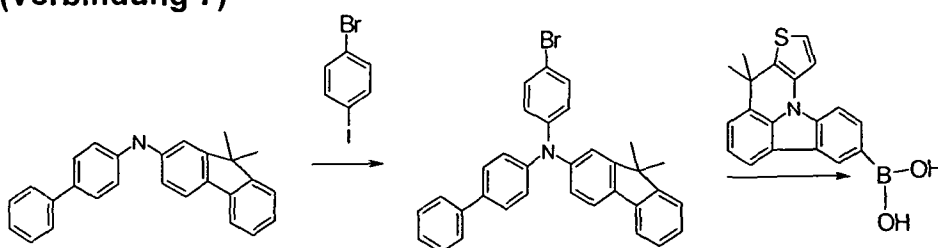
- 64 -

5

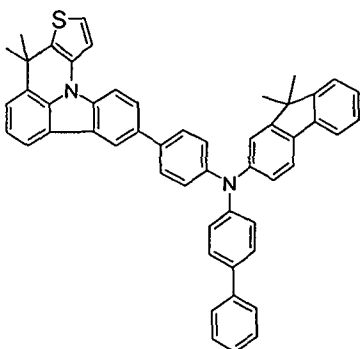
6j		 499128-71-1		82 %
----	---	--	--	------

**Beispiel 7: Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-[4-(8,8-dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]fluoranthen-3-yl)-phenyl]-amin  
(Verbindung 7)**

10



15



20

**Schritt 1: Biphenyl-4-yl-(4-bromphenyl)-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amin**

25

Eine entgaste Lösung von 490 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)chlorid und 906 mg (5 mmol) 1,10-Phenanthrolin in 100 mL Toluol wird 1 h mit N<sub>2</sub> gesättigt und auf 130 °C erhitzt. Anschließend wird die Lösung mit 18 g (50 mmol) *N*-[1,1'-Biphenyl]-4-yl-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amin und 14 g (50 mmol) 1-Brom-4-iodbenzol versetzt und 2 h auf 180 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird die Mischung mit 180 mL Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 15 g (29 mmol), 58% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 98%.

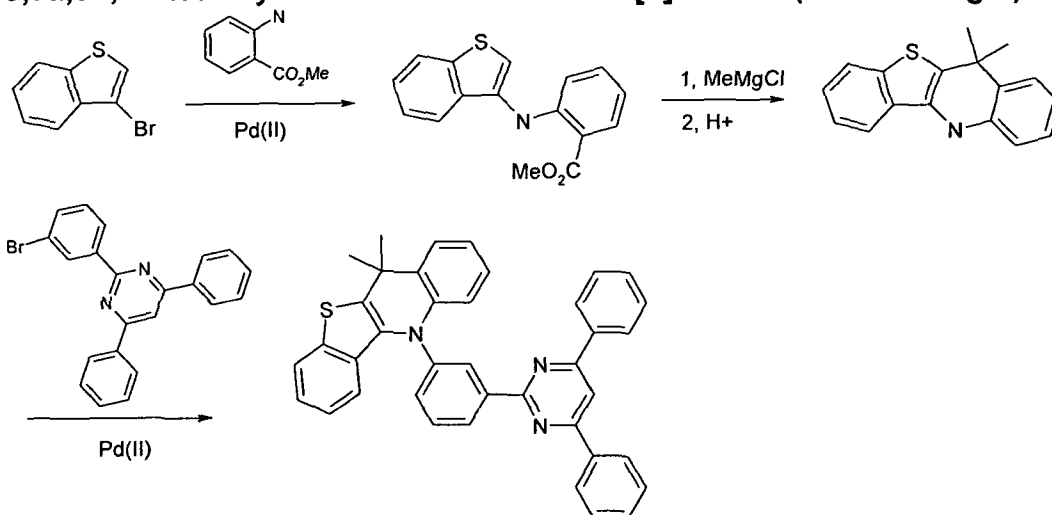
35

- 65 -

**Schritt 2: Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-[4-(8,8-dimethyl-8H-9-thia-11b-aza-cyclopenta[a]fluoranthen-3-yl)-phenyl]-amin**

Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 6a durch Umsetzung der entsprechenden 8,8-Dimethyl-8H-9-thia-11b-azacyclopenta[a]fluoranthen-3-boronsäure mit 56.8 g (110 mmol) Biphenyl-4-yl-(4-bromphenyl)-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amin synthetisiert. Der Rückstand wird aus Essigsäureethylester/Heptan umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 57 g (79 mmol), 72% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

**Beispiel 8: 5-[3-(4,6-Diphenyl-pyrimidin-2-yl)-phenyl]-10,10-dimethyl-5,5a,9a,10-tetrahydro-11-thia-5-aza-benzo[b]fluoren (Verbindung 8)**



**Schritt 1: 2-(Benzo[b]thiophen-3-ylamino)-benzoesäuremethylester**

40 g (187.7 mmol) 3-Brombenzothiophen, 24.25 mL (187.7 mmol) 2-Methylantranilat, und 122 g (375 mmol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  werden in 600 mL Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 2.10 g (9.38 mmol) Palladiumacetat und 3.69 g Xantphos (18.77 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die Mischung eingeeengt und anschließend zwischen Essigester und Wasser verteilt. Die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, einrotiert und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Heptan umkristallisiert. Ausbeute: 32 g (60 %)

**Schritt 2: 10,10-Dimethyl-5,5a,9a,10-tetrahydro-11-thia-5-aza-benzo[b]-fluoren**

5 25.9 g (105 mmol) Wasserfreies Cer(III)-chlorid werden in 400 mL trockenem THF vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 30 g (105 mmol) 2-(Benzo[b]thiophen-3-ylamino)-benzoesäuremethylester portionsweise zudosiert und 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und bei 5 °C 140 mL (420 mmol) Methylmagnesiumchlorid-Lösung (3 mol/L in THF) innerhalb von 40 min zugetropft. Nach einer Stunde wird das Reaktionsgemisch vorsichtig auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 29.5 g (95 %)

15 35.60 g (309 mmol) Polyphosphorsäure und 20 mL (309 mmol) Methansulfonsäure werden in 300 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 25 g (88 mmol) 2-[2-(Benzo[b]thiophen-3-ylamino)-phenyl]-propan-2-ol in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung (100 mL) innerhalb von 30 min zugetropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, vorsichtig auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 20 g 10,10-Dimethyl-5,5a,9a,10-tetrahydro-11-thia-5-aza-benzo[b]fluoren (85 %).

**Schritt 3: 5-[3-(4,6-Diphenyl-pyrimidin-2-yl)-phenyl]-10,10-dimethyl-5,5a,9a,10-tetrahydro-11-thia-5-aza-benzo[b]fluoren**

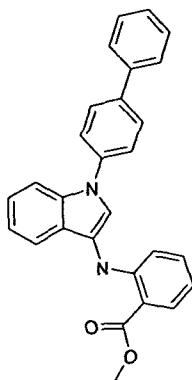
25 18 g (68 mmol) 10,10-Dimethyl-5,5a,9a,10-tetrahydro-11-thia-5-aza-benzo[b]fluoren, 28.9 g (75 mmol) 2-(3-Bromphenyl)-4,6-diphenylpyrimidin und 19.6 g NaOtBu (203 mmol) werden in 500 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.3 g (1.36 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 2.7 mL eine 1M Tri-tert-butylphosphin Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, 35 Reinheit beträgt 99.9%.

**Beispiel 9: 5,10-Bis-biphenyl-4-yl-11,11-dimethyl-10,11-dihydro-5H-indolo[3,2-b]chinolin (Verbindung 9)**

5

**Schritt 1: 2-(1-Biphenyl-4-yl-1H-indol-3-ylamino)-benzoesäuremethylester**

10



15

25 g (213 mmol) 1H-Indol, 89.6 g (320 mmol) Monoiodbiphenyl und 100 g  $K_3PO_4$  werden in 1L Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 16.3 g (85 mmol) CuI und 7,5 g N,N'-Dimethyldiamin (85 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der Niederschlag über einen Faltenfilter abfiltriert. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss zwischen Essigester und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet, einrotiert, die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Das zurückgebliebene schwarzgrüne Öl wurde mit Heptan:Toluol über Kieselgel filtriert. Der eingedampfte Filtrat-Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 41 g 1-Biphenyl-4-yl-1H-indol (70%).

25

30

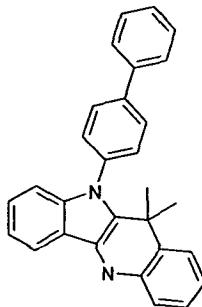
40 g (149 mmol) 1-Biphenyl-4-yl-1H-indol werden in 500 mL Dichlormethan vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei 0 °C eine Lösung aus 26.4 g (149 mmol) NBS in 200 ml Dichlormethan hinzu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h weiter. Anschließend wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 49.1 g (95 %)

35

- 68 -

49 g (141 mmol) 1-Biphenyl-4-yl-3-brom-1H-indol, 18 mL (141 mmol) 2-Methylantranilat und 91.7 g (281 mmol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  werden in 800 mL Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.8 g (3.52 mmol) Palladiumacetat und 4 g Xantphos (7.04 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die Mischung eingeeengt und anschließend zwischen Essigester und Wasser verteilt. Die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, einrotiert, organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Heptan umkristallisiert. Ausbeute: 53 g (90 %)

**Schritt 2: 10-Biphenyl-4-yl-11,11-dimethyl-10,11-dihydro-5H-indolo[3,2-b]chinolin**



22.8 g (92 mmol) Wasserfreies Cer(III)chlorid werden in 700 mL trockenem THF vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 35 g (84 mmol) 2-(1-Biphenyl-4-yl-1H-indol-3-ylamino)-benzoesäuremethylester portionsweise zudosiert und 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und bei 5 °C 117 mL (351 mmol) Methylmagnesiumchlorid-Lösung (3 mol/L in THF) innerhalb von 40 min zugetropft. Nach einer Stunde wird das Reaktionsgemisch vorsichtig auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 32.9 g (94 %)

28.9 g (250.9 mmol) Polyphosphorsäure und 16.5 mL Methansulfonsäure werden in 200 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 30 g (72 mmol) 2-[2-(1-Biphenyl-4-yl-1H-indol-3-ylamino)-phenyl]-propan-2-ol in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (50 mL) innerhalb von 30 min zugetropft und 1 h bei 50 °C gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, vorsichtig

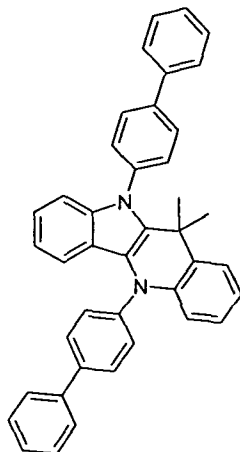
- 69 -

150 mL Ethanol zugegeben und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingengt. Ausbeute: 24,4 g 10-Biphenyl-4-yl-11,11-dimethyl-10,11-dihydro-5H-indolo[3,2-b]chinolin (85 %).

5 **Schritt 3: 5,10-Bis-biphenyl-4-yl-11,11-dimethyl-10,11-dihydro-5H-indolo[3,2-b]chinolin**

10

15



20

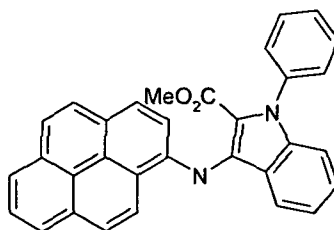
25

24 g (60 mmol) des Indolochinolin-Derivats, 15.4 g (66 mmol) Brombiphenyl und 16.6 g (191.7 mmol)  $\text{NaOtBu}$  werden in 500 mL Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.34 g (1.5 mmol)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 3 mL einer 1M Tri-tert-butylphosphin Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99,9%.

**Beispiel 10: Verbindung 10**

**Schritt 1: 1-Phenyl-3-(pyren-1-ylamino)-1H-indol-2-carbonsäuremethylester**

30



35

- 70 -

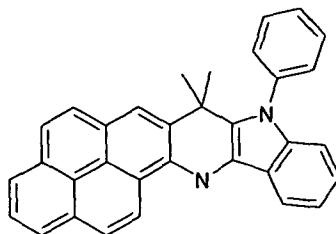
25 g (99 mmol) 1-Phenyl-1H-indol-2-carbonsäuremethylester werden in 400 mL Dichlormethan vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei 0 °C eine Lösung aus 17.7 g (99 mmol) NBS in 100 ml Dichlormethan hinzu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h weiter. Anschließend wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit

5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 32 g, (95 %)

10 30 g (91 mmol) 1-Phenyl-3-brom-1H-indol-2-carbonsäuremethylester, 10.7 g (91 mmol) Aminopyren und 59.2 g (181 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden in 800 mL Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.5 g (2.27 mmol) Palladiumacetat und 2.6 g (4.54 mmol) Xantphos gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird

15 die Mischung eingeeengt und anschließend zwischen Essigester und Wasser verteilt. Die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, einrotiert, organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Heptan umkristallisiert. Ausbeute: 36 g (85 %).

20

**Schritt 2:**

21.03 g (84.9 mmol) Wasserfreies Cer(III)-chlorid werden in 700 mL trockenem THF vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 36 g (84 mmol) 1-Phenyl-3-(pyren-1-ylamino)-1H-indol-2-carbonsäuremethylester portionsweise zudosiert und 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und bei 5 °C 108 mL (324 mmol) Methylmagnesiumchlorid-Lösung (3 mol/L in THF) innerhalb von 40 min zugetropft. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch vorsichtig auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über

30

35

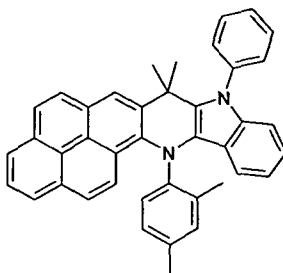
- 71 -

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 34.2 g (95 %)

5  
26 g (225 mmol) Polyphosphorsäure und 14.8 mL (225 mmol) Methansulfonsäure werden in 200 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt. Zu dieser Lösung werden  
30 g (54 mmol) 2-[1-Phenyl-3-(pyren-1-ylamino)-1H-indol-2-yl]-propan-2-ol  
in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung (100 mL) innerhalb von 30 min zugetropft und 1 h bei  
50 °C gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, vor-  
sichtig 150 mL Ethanol zugegeben und dreimal mit Dichlormethan extra-  
10 hiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet  
und eingeengt. Ausbeute: 27 g (76 %)

### Schritt 3:

15



20

25 g (56 mmol) des Indoloquinolinderivats, 11.3 g (61 mmol) 1-Brom-2,4-dimethylphenyl und 175 g NaOtBu (178.3 mmol) werden in 500 mL Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.31 g (1.4 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 2.8 mL eine 1M Tri-tert-butylphosphin Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9%.

25

### Beispiel 11: Herstellung der OLEDs

30

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

35



In den folgenden Beispielen E1 bis E28 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium-Zinn-Oxid) der Dicke 150 nm beschichtet sind werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / optionale Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) / optionale Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie ST1:6b:TER1 (65%:20%:15%) bedeutet hierbei, dass das Material ST1 in einem Volumenanteil von 65%, das Material 6b in einem Anteil von 20% und das Material TER1 in einem Anteil von 15% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet.

Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m<sup>2</sup> erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup>.

5

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Je nach Substitutionsmuster lassen sich die erfindungsgemäßen Materialien in verschiedenen Schichten einsetzen. Dabei sind sehr gute Werte für Effizienz und Spannung erreichbar.

10

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HIL Dicke	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
E1	HATCN 5nm	SpA1 110nm	---	NPB 20nm	M2:D2 (90%:10%) 30nm	---	4b 20nm	LiQ 3nm
E2	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:4d:TER2 (65%:20%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E3	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	4e:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E4	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	4e:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E5	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:4i:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E6	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	4k:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E7	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	4k:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E8	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	4m:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E9	---	SpA1 20nm	---	4n 20nm	ST1:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E10	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	4o 30 nm	LiQ 3nm
E11	---	SpA1 20nm	BPA1 10nm	4q 10nm	ST1:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E12	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	5a:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E13	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	IC1:6a:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E14	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:6b:TER1 (65%:20%:15%) 30nm	ST1 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm

35

5	E15	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	IC1:6c:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E16	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	6d 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
10	E17	HATCN 5nm	SpA1 110nm	---	6d 20nm	M2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
	E18	---	SpA1 140nm	HATCN 5nm	6d 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	---	Alq <sub>3</sub> 30nm	LiF 1nm
	E19	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:6e:TEG1 (50%:40%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
15	E20	---	6f 20nm	---	NPB 20nm	ST1:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
	E21	---	6g 20nm	---	NPB 20nm	ST1:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
	E22	---	SPA1 20nm	---	NPB 20nm	6h:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
20	E23	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:6i:TER2 (70%:15%:15%) 30nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 25nm	---
	E24	---	SpA1 20nm	---	6j 20nm	ST1:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
	E25	---	9 20nm	---	NPB 20nm	ST1:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
25	E26	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	8a:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E27	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	8a:IC2:TEG1 (20%:70%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E28	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	NPB 20nm	M2:10 (97%:3%) 20nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---

Tabelle 2: Daten der OLEDs

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y
E1	5.4	17.7	10.3	5.2%	0.29/0.61
E2	5.6	11.3	6.4	10.5%	0.66/0.33
E3	3.8	50	41	13.8%	0.36/0.61
E4	3.9	52	41	14.3%	0.36/0.61
E5	3.6	46	41	12.8%	0.36/0.61
E6	3.5	54	50	15.0%	0.36/0.61
E7	4.8	7.6	5.0	12.9%	0.69/0.31
E8	4.6	5.5	3.8	9.4%	0.69/0.31
E9	5.4	6.6	3.8	10.8%	0.69/0.31
E10	4.5	49	34	13.6%	0.36/0.59
E11	5.2	6.7	4.1	11.3%	0.69/0.31
E12	7.2	7.2	3.1	6.6%	0.66/0.33
E13	3.4	47	43	15.7%	0.69/0.60

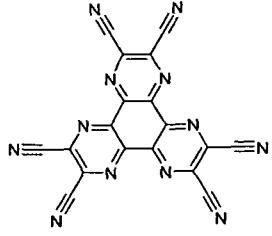
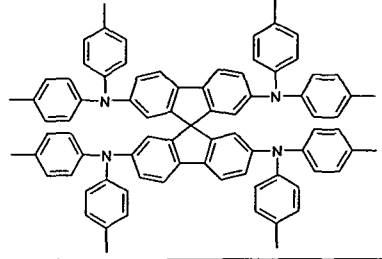
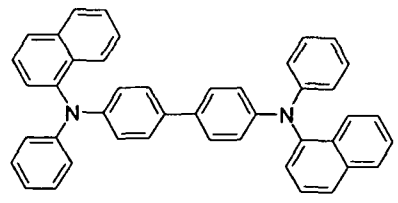
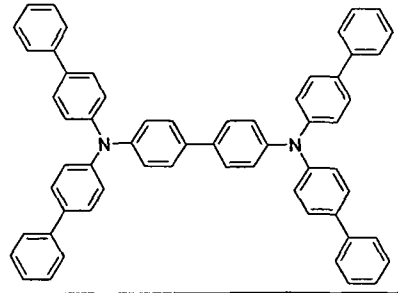
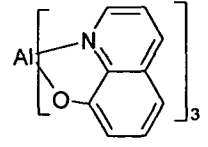
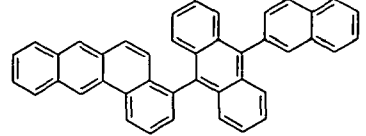
5

E14	4.0	7.7	6.1	12.9%	0.69/0.31
E15	3.7	51	43	14.2%	0.36/0.61
E16	4.0	52	42	14.6%	0.37/0.60
E17	5.0	18.8	11.9	5.5%	0.28/0.61
E18	6.3	6.2	3.1	5.1%	0.14/0.15
E19	3.3	47	44	13.0%	0.36/0.61
E20	6.6	9.3	4.5	8.6%	0.66/0.33
E21	6.2	8.9	4.5	8.2%	0.66/0.33
E22	6.9	8.2	3.7	7.6%	0.66/0.33
E23	5.9	10.7	5.7	9.9%	0.66/0.33
E24	5.1	7.8	4.8	13.0%	0.69/0.31
E25	6.4	9.6	4.7	8.8%	0.66/0.33
E26	3.5	52	47	14.4%	0.36/0.60
E27	3.6	55	48	15.3%	0.36/0.61
E28	4.5	6.5	4.6	5.4%	0.14/0.15

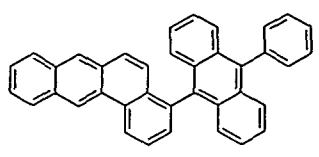
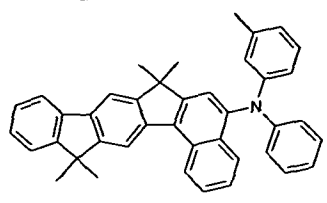
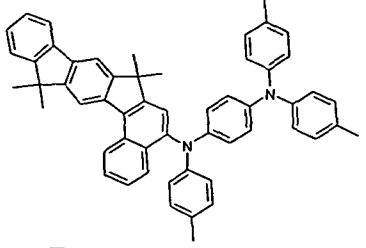
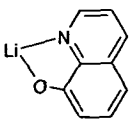
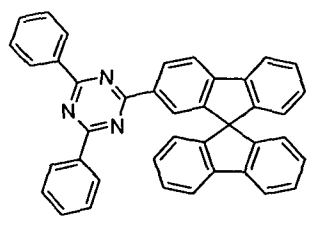
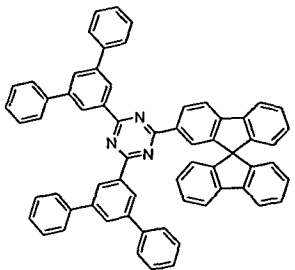
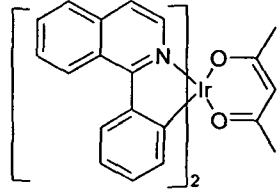
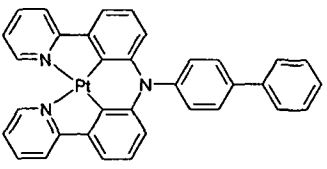
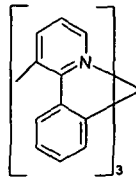
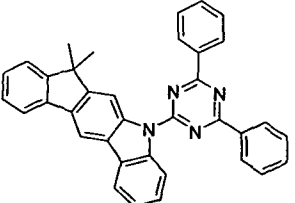
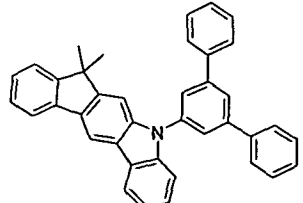
10

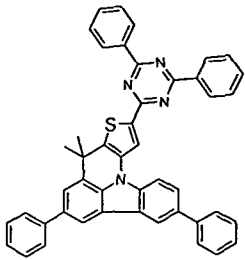
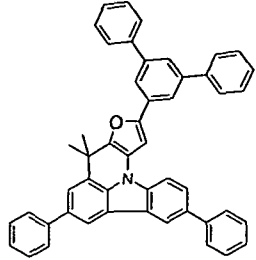
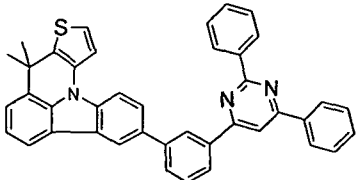
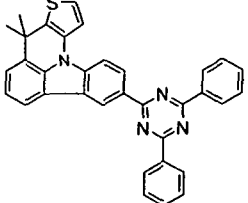
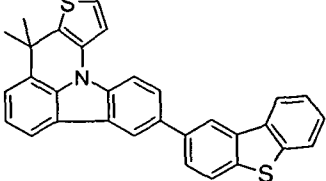
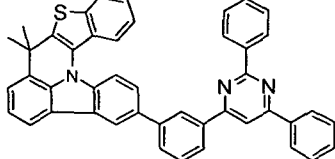
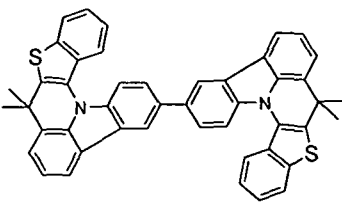
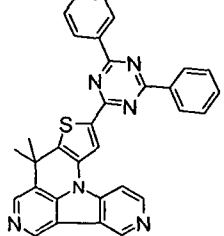
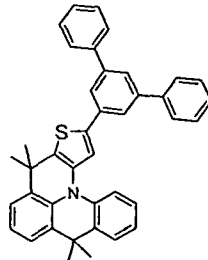
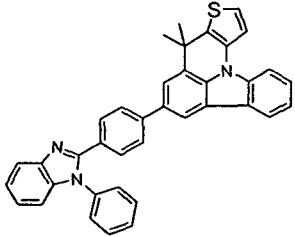
Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

15

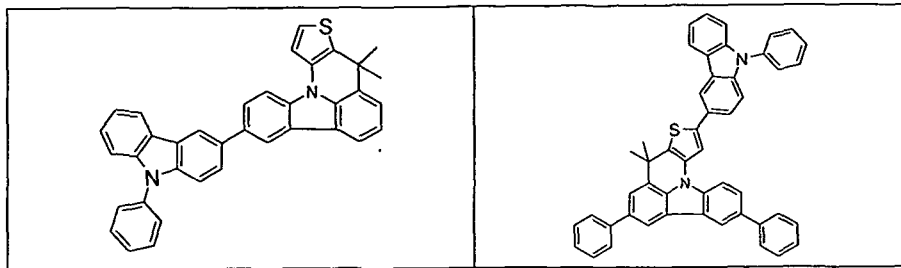
	
HATCN	SpA1
	
NPB	BPA1
	
Alq <sub>3</sub>	M1

35

		
5	M2	D1
10		
	D2	LiQ
15		
	ST1	ST2
20		
	TER1	TER2
25		
	TEG1	IC1
30		
35	IC2	

5		
	<b>4b</b>	<b>4d</b>
10		
	<b>4e</b>	<b>4k</b>
15		
	<b>4l</b>	<b>4m</b>
20		
	<b>4n</b>	<b>4o</b>
25		
30	<b>4q</b>	<b>5a</b>

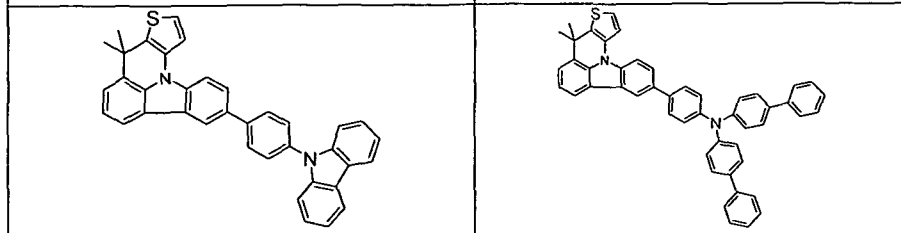
5



6a

6b

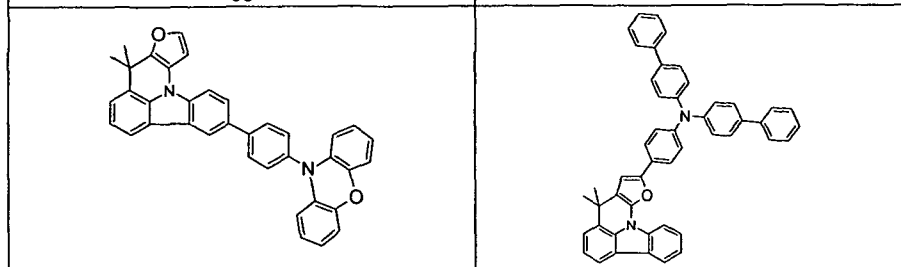
10



6c

6d

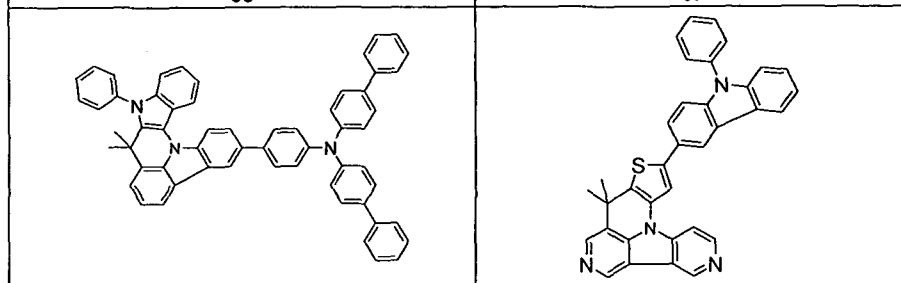
15



6e

6f

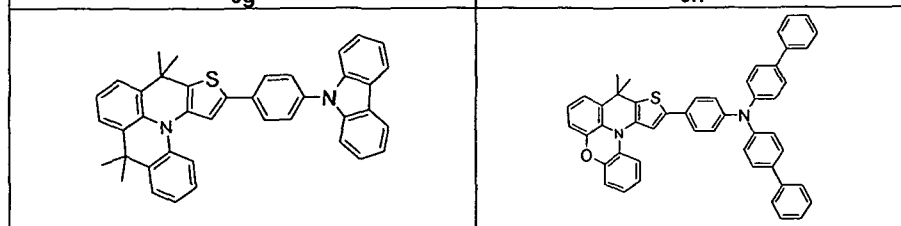
20



6g

6h

25



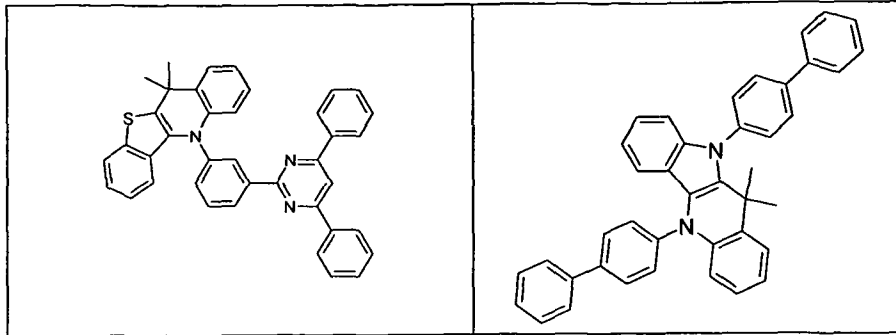
6i

6j

30

35

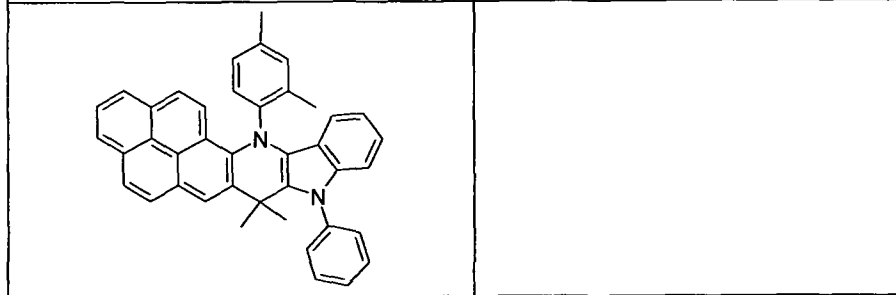
5



8a

9

10



10

15

20

25

30

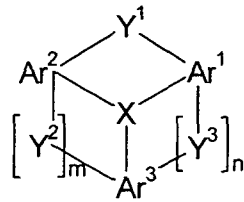
35



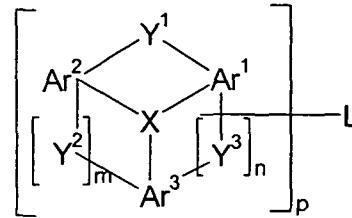
Patentansprüche

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

5



Formel (1)



Formel (2)

10

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

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

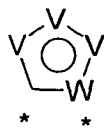
15

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, NR<sup>1</sup>, O, S, C=O, C=NR<sup>1</sup>, C=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, BR<sup>1</sup>, PR<sup>1</sup>, P(=O)R<sup>1</sup>, SO, SO<sub>2</sub>; mit der Maßgabe, dass nicht alle Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> und Y<sup>3</sup> gleichzeitig für eine Einfachbindung stehen; und weiterhin mit der Maßgabe, dass Y<sup>1</sup> in Formel (1) nicht für eine Einfachbindung oder C=O steht, wenn n + m = 0 ist;

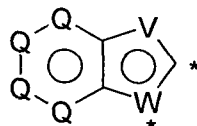
20

Ar<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe der folgenden Formel (3), Formel (4) oder Formel (5),

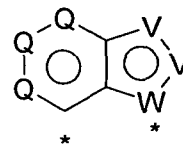
25



Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)

30

wobei die Gruppe über die beiden mit \* gekennzeichneten Positionen an X und an Y<sup>1</sup> gebunden ist und wobei die Gruppe über eine weitere benachbarte Position an Y<sup>3</sup> gebunden sein kann und worin gilt:

35

W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C oder N;

- V ist für  $W = C$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, N, NR, S oder O, mit der Maßgabe, dass genau ein Symbol V für NR, S oder O steht;  
oder ist für  $W = N$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;
- 5
- Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;
- dabei steht V bzw. Q für C, wenn an diese Gruppe V oder Q eine Gruppe  $Y^3$  gebunden ist;
- 10
- $Ar^2, Ar^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;
- 15
- L ist eine bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexavalente geradkettige Alkylen-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylen-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenylen- oder Alkinylen-Gruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ ,  $P(=O)R^2$ ,  $S=O$ ,  $SO_2$ ,  $-O-$ ,  $-S-$  oder  $-CONR^2-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexavalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40, aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder  $P(R^2)_{3-p}$ ,  $P(=O)(R^2)_{3-p}$ ,  $C(R^2)_{4-p}$ ,  $Si(R^2)_{4-p}$ ,  $N(Ar)_{3-p}$  oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; oder L ist eine chemische Bindung; dabei bindet L statt einem Rest R bzw.  $R^1$  an eine beliebige Position von  $Ar^1, Ar^2, Ar^3, Y^1, Y^2$  oder  $Y^3$ ;
- 20
- 25
- 30
- 35

5  
10  
15  
20  
25

R, R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(Ar)<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar, C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)(Ar)<sub>2</sub>, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, C≡C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, O, S oder CONR<sup>2</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R oder zwei Substituenten R<sup>1</sup>, die in derselben Gruppe Y gebunden sind, miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann;

30  
35

R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(Ar)<sub>2</sub>, N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar, C(=O)R<sup>3</sup>, P(=O)(Ar)<sub>2</sub>, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>, C≡C, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>3</sup>, O, S oder

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

CONR<sup>3</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryl-oxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R<sup>2</sup> ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann;

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar, welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus N(R<sup>3</sup>), C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, O oder S, miteinander verbrückt sein;

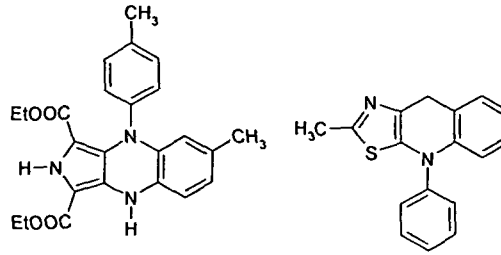
R<sup>3</sup> ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R<sup>3</sup> miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

m, n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei m = 0 bzw. n = 0 bedeutet, dass keine Gruppe Y vorhanden ist;

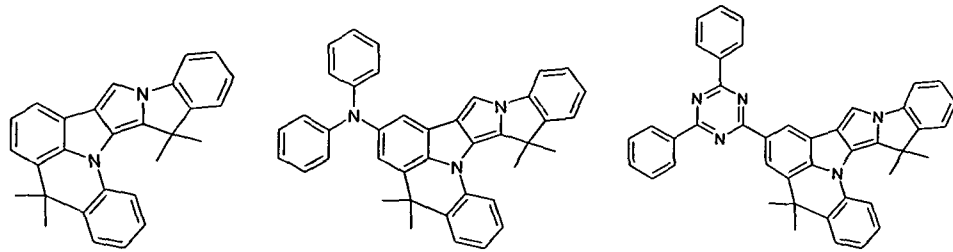
p ist 2, 3, 4, 5 oder 6, mit der Maßgabe, dass p nicht größer ist als die maximale Valenz von L;

dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:

5



10



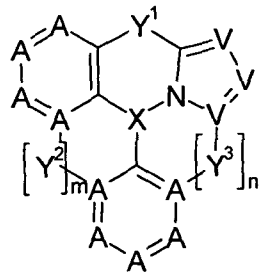
15

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $Ar^2$  und  $Ar^3$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen stehen, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, insbesondere für Benzol, Thiophen, Pyrrol, Furan, Pyridin, Pyrimidin,

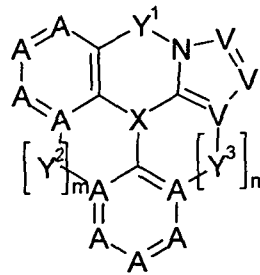
20

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (5) bis (11),

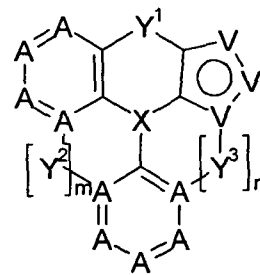
25



Formel (5)



Formel (6)

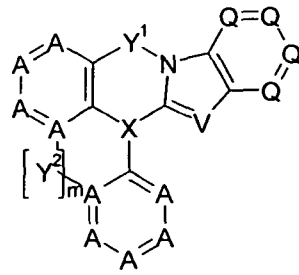


Formel (7)

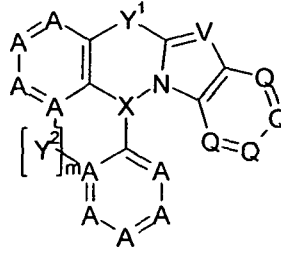
30

35

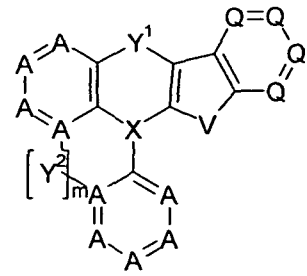
5



Formel (8)

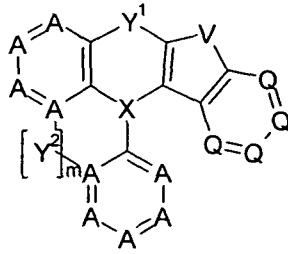


Formel (9)



Formel (10)

10



Formel (11)

15

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und weiterhin gilt:

20

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N; oder zwei benachbarte Gruppen A stehen zusammen für NR, O oder S, so dass sich ein Fünfring ergibt; dabei steht A für C, wenn an dieses A eine Gruppe Y<sup>2</sup> bzw. Y<sup>3</sup> gebunden ist.

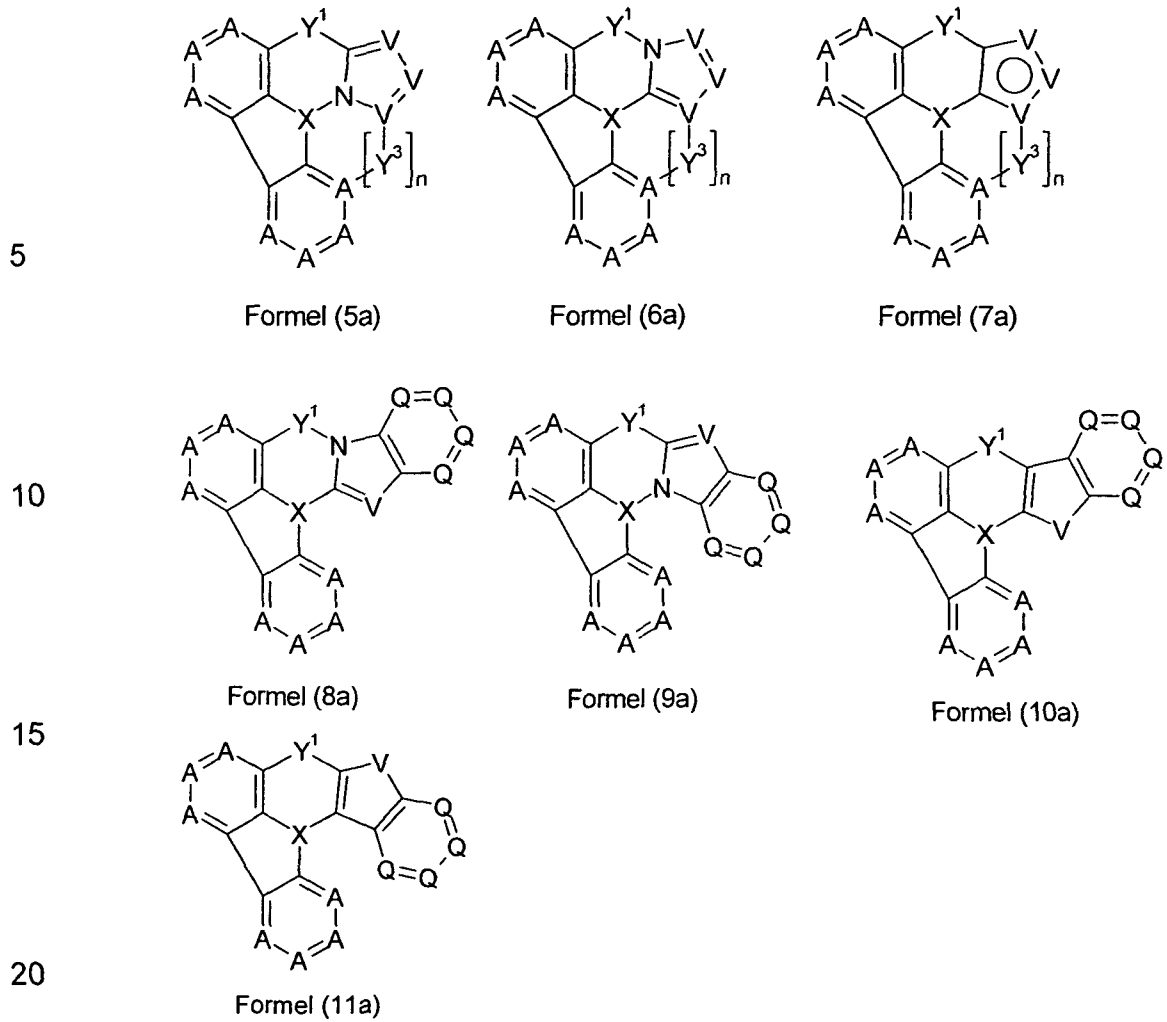
25

oder ausgewählt aus zwei oder mehreren Verbindungen der Formeln (5) bis (11), die gleich oder verschieden sein können, die miteinander über eine Gruppe L verbunden sind.

30

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (5a) bis (11a),

35



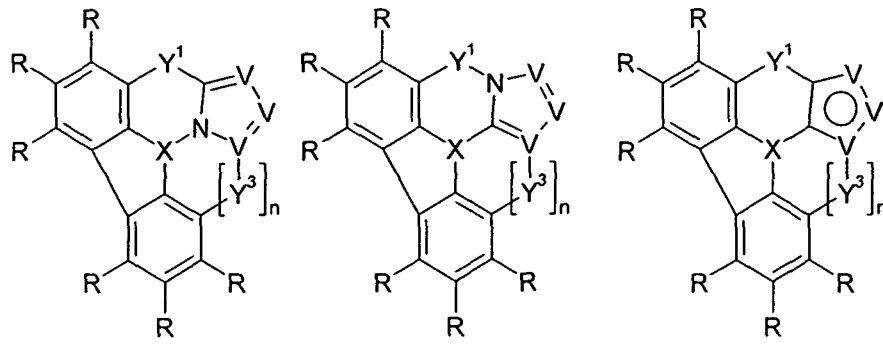
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 und 3 genannten Bedeutungen aufweisen

25 oder ausgewählt aus zwei oder mehreren Verbindungen der Formeln (5a) bis (11a), die gleich oder verschieden sein können, die miteinander über eine Gruppe L verbunden sind.

30 5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (5b) bis (11b),

35

5

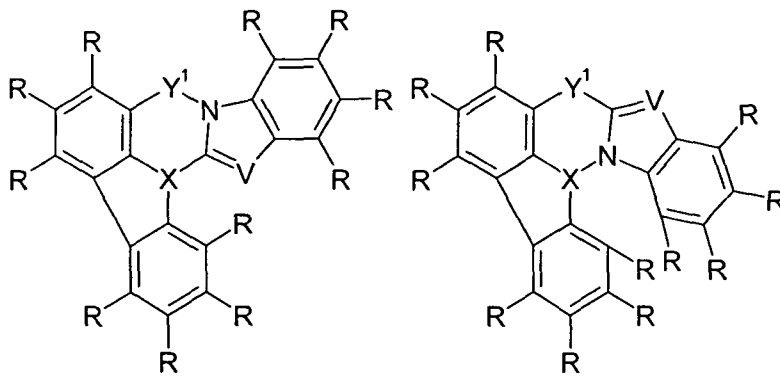


Formel (5b)

Formel (6b)

Formel (7b)

10

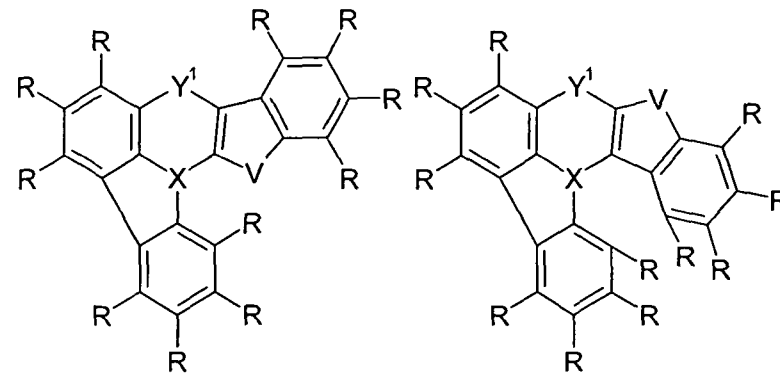


Formel (8b)

Formel (9b)

15

20



Formel (10b)

Formel (11b)

25

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in den Ansprüchen 1  
und 3 genannten Bedeutungen aufweisen;

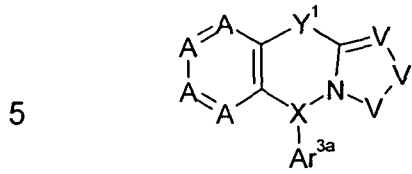
30

oder ausgewählt aus zwei oder mehreren Verbindungen der Formeln  
(5b) bis (11b), die gleich oder verschieden sein können, die mitein-  
ander über eine Gruppe L verbunden sind.

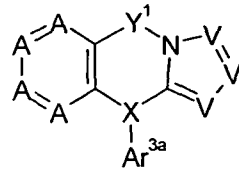
35



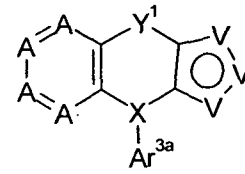
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (5c) bis (11c),



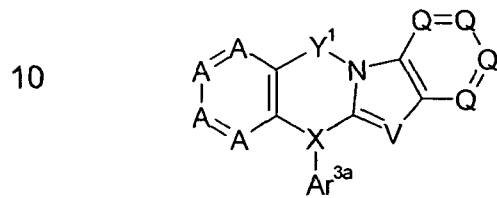
Formel (5c)



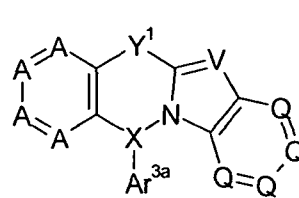
Formel (6c)



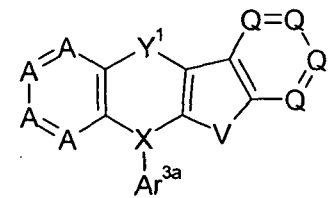
Formel (7c)



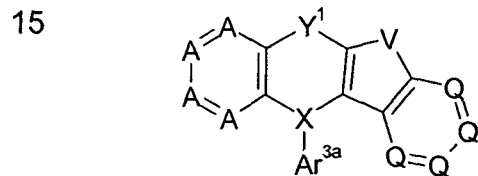
Formel (8c)



Formel (9c)



Formel (10c)



Formel (11c)

20

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und  $\text{Ar}^{3a}$  für eine Sechsring-Arylgruppe oder eine Sechsring-Heteroarylgruppe steht, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

25

oder ausgewählt aus zwei oder mehreren Verbindungen der Formeln (5c) bis (11c), die gleich oder verschieden sein können, die miteinander über eine Gruppe L verbunden sind.

30

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass X für Stickstoff steht.

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{Y}^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für  $\text{C}(\text{R}^1)_2$  oder  $\text{N}(\text{R}^1)$  steht und  $\text{Y}^2$  und  $\text{Y}^3$  gleich oder

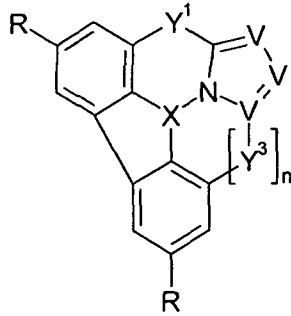
35

verschieden bei jedem Auftreten für eine Einfachbindung,  $C(R^1)_2$  oder  $N(R^1)$  stehen.

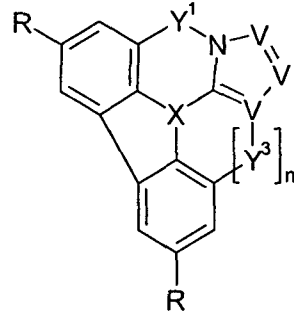
9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung ausgewählt ist aus den  
Verbindungen gemäß den Formeln (5d) bis (11d),

5

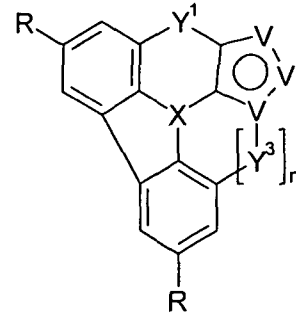
10



Formel (5d)

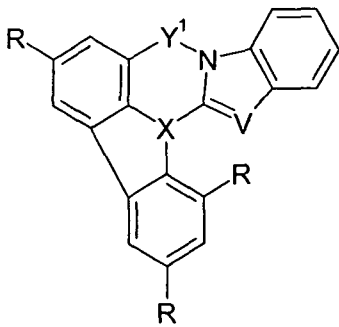


Formel (6d)

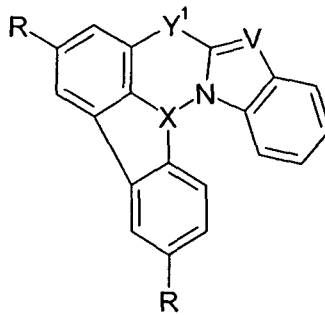


Formel (7d)

15



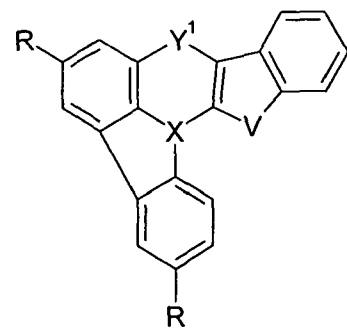
Formel (8d)



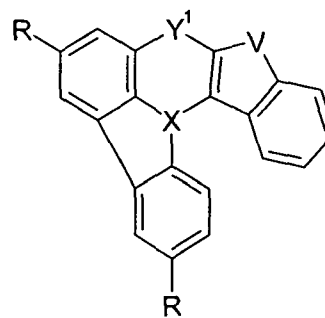
Formel (9d)

20

25



Formel (10d)



Formel (11d)

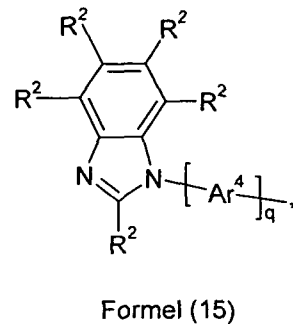
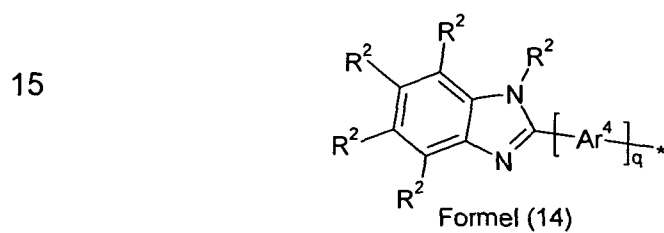
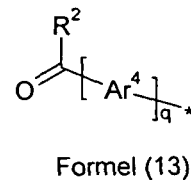
30

35

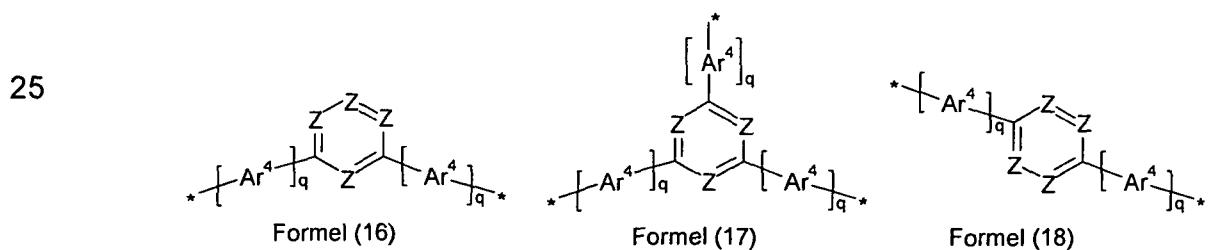
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 und 3 genannten Bedeutungen aufweisen;

oder ausgewählt aus zwei oder mehreren Verbindungen der Formeln (5d) bis (11d), die gleich oder verschieden sein können, die miteinander über eine Gruppe L verbunden sind.

- 5 10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Rest R ausgewählt ist aus Strukturen der Formeln (12) bis (15),



- 20 und/oder dass mindestens eine Gruppe L für eine Gruppe der folgenden Formeln (16) bis (18) steht,



- 30 wobei R<sup>2</sup> die oben genannte Bedeutung hat, \* die Position der Bindung der Gruppe gemäß Formel (12) bis (18) andeutet und weiterhin gilt:

- 35 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>2</sup> oder N, mit der Maßgabe, dass eine Gruppe Z, zwei Gruppen Z oder drei Gruppen Z für N stehen;

$Ar^4$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 C-Atomen, welche durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann;

5  $q$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

und/oder dass mindestens ein Substituent R ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $-NAr_2$ , Triarylaminderivaten, Carbazolderivaten, Indenocarbazolderivaten, Indolocarbazolderivaten, Azacarbazol-  
10 derivaten, Indolderivaten, Furanderivaten, Benzofuranderivaten, Dibenzofuranderivaten, Thiophenderivaten, Benzothiophenderivaten oder Dibenzothiophenderivaten, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein können.

15 11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, umfassend die Reaktionsschritte:  
a) Synthese des Grundgerüsts, welches statt einer Gruppe R eine reaktive Abgangsgruppe trägt; und  
20 b) Einführung der Gruppe R durch eine Kupplungsreaktion.

12. Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und mindestens eine weitere Verbindung.

25 13. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder eine Mischung nach Anspruch 12 und ein oder mehrere Lösemittel.

30 14. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder einer Mischung nach Anspruch 12 in einer elektronischen Vorrichtung.

35 15. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder eine Mischung nach Anspruch 12.

- 5 16. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt und die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder die Mischung nach Anspruch 12 eingesetzt wird als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter in einer emittierenden Schicht und/oder als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht und/oder als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht und/oder als Elektronenblockier- bzw. Exzitonenblockiermaterial in 10 einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht oder in einer Lochinjektionsschicht.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35