

(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
06. April 2023 (06.04.2023)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2023/052272 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/076605

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. September 2022 (26.09.2022)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

21199279.7 28. September 2021 (28.09.2021) EP

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

(72) Erfinder: STOESEL, Philipp; c/o Merck KGaA, Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: MATERIALS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung: MATERIALIEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to compounds that are suitable for use in electronic devices, and to electronic devices, more particularly organic electroluminescent devices, containing these compounds.

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



WO 2023/052272 A1

Materialien für elektronische Vorrichtungen

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

Elektronische Vorrichtungen, welche organische, metallorganische und/oder polymere Halbleiter enthalten, gewinnen zunehmend an Bedeutung, wobei diese aus Kostengründen und aufgrund ihrer Leistungsfähigkeit in vielen kommerziellen Produkten eingesetzt werden. Als Beispiele seien hier Ladungstransportmaterialien auf organischer Basis (z.B. Lochtransporter auf Triarylamin-Basis) in Kopiergeräten, organischen oder polymeren Leuchtdioden (OLEDs oder PLEDs) in Anzeige- und Displayvorrichtungen oder organische Photorezeptoren in Kopierern genannt. Organische Solarzellen (O-SC), organische Feldeffekt-Transistoren (O-FET), organische Dünnschicht-Transistoren (O-TFT), organische Schaltelemente (O-IC), organische optische Verstärker und organische Laserdioden (O-Laser) sind in einem fortgeschrittenen Entwicklungsstand und können in der Zukunft große Bedeutung erlangen.

Als elektronische Vorrichtungen im Sinne dieser Erfindung werden organische elektronische Vorrichtungen verstanden, welche organische Halbleitermaterialien als funktionelle Materialien enthalten. Insbesondere stehen die elektronischen Vorrichtungen für Elektrolumineszenzvorrichtungen wie OLEDs.

Der Aufbau von OLEDs, in welchen organische Verbindungen als funktionelle Materialien verwendet werden, ist dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt. Im Allgemeinen werden unter OLEDs elektronische Vorrichtungen verstanden, welche eine oder mehrere Schichten haben, welche organische Verbindungen umfassen, und beim Anlegen einer Spannung Licht emittieren.

In elektronischen Vorrichtungen, insbesondere OLEDs, gibt es einen großen Bedarf die Leistungsdaten, insbesondere Lebensdauer, Effizienz

- 2 -

und Betriebsspannung zu verbessern. Für diese Aspekte konnte bisher keine zufriedenstellende Lösung gefunden werden.

5 Elektronische Vorrichtungen umfassen üblicherweise Kathode, Anode und mindestens eine funktionale, bevorzugt emittierende Schicht. Außer diesen Schichten können sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransport-
10 schichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers).

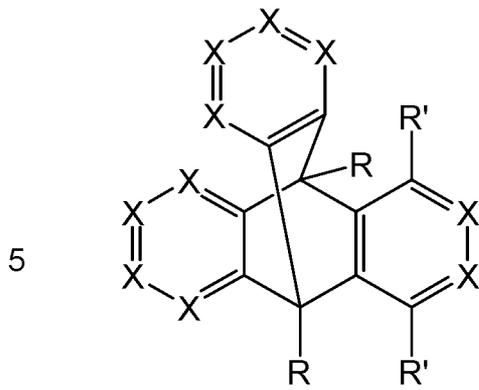
15 Einen großen Einfluss auf die Leistungsdaten von elektronischen Vorrichtungen haben die Lochtransportschichten und Elektronentransportschichten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere einer OLED, eignen, insbesondere als Material von Lochtransportschichten oder Material von Elektronentransportschichten, und dort zu guten Eigenschaften führen.
20

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Trypticene diese Aufgabe lösen und sich gut für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere OLEDs eignen. Dabei weisen die OLEDs insbesondere eine lange Lebensdauer, eine hohe Effizienz und eine geringere Betriebsspannung auf. Diese Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Verbindungen enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.
25
30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung gemäß Formel (1),
35

- 3 -



Formel (1)

10

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N mit der Maßgabe, dass maximal zwei Gruppen X pro Zyklus für N stehen;

15

R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden D, F, Cl, Br, I, N(Ar²)₂, OAr', SAR', B(OR¹)₂, CHO, C(=O)R¹, CN, C(=O)OR¹, C(=O)NR¹, Si(R¹)₃, NO₂, P(=O)(R¹)₂, OSO₂R¹, OR¹, S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, SR¹, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass mindestens einer oder beide R' mindestens ein an drei Kohlenstoffatome gebundenes N-Atom umfassen, und nur maximal ein R' für N(Ar²)₂ steht, wobei je zwei an das mindestens eine N-Atom gebundenen Gruppen oder die Ar² in N(Ar²)₂ nicht verbunden oder über eine Einfachbindung verbunden sind.

20

25

Ar² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann.

30

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, OAr', SAR', B(OR¹)₂, CHO, C(=O)R¹, CR¹=C(R¹)₂, CN, C(=O)OR¹, C(=O)NR¹, Si(R¹)₃, NO₂, P(=O)(R¹)₂, OSO₂R¹, OR¹, S(=O)R¹,

35

- 4 -

5 S(=O)₂R¹, SR¹, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, NR¹, CONR¹, C=O, C=S, -C(=O)O-, P(=O)(R¹), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder hetero-

10 aromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr bevorzugt an den gleichen Zyklus gebundene Reste R miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, und wobei zwei an

15 dasselbe Kohlenstoff- Silizium-, Germanium- oder Zinnatom gebundene Reste R ein monozyklisches oder polyzyklisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem miteinander bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

20

Ar^c ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

25

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, I, B(OR²)₂, N(R²)₂, CHO, C(=O)R², CR²=C(R²)₂, CN, C(=O)OR², Si(R²)₃, NO₂, P(=O)(R²)₂, OSO₂R², SR², OR², S(=O)R², S(=O)₂R², eine gerad-

30 kettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂,

35 C=O, C=S, -C(=O)O-, NR², CONR², P(=O)(R²), -O-, -S-, SO oder

- 5 -

5 SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R¹ miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

10 R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R² miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden.

15 Unter einem an drei Kohlenstoffatome gebundenen N-Atom wird ein N-Atom verstanden, welches kovalente Bindungen zu drei Kohlenstoffatomen aufweist. Es handelt sich beispielsweise um das N-Atom einer -NR₂-Gruppe, wobei die an das Stickstoffatom gebundenen Reste auch miteinander verbrückt sein können. Die Verknüpfung erfolgt
20 über eine Einfachbindung, bevorzugt unter Ausbildung eines Fünfrings, wie beispielsweise bei Carbazolen.

25 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Zyklus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Zyklus,
30 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
35 als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

- 6 -

5 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome, bevorzugt 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 60 C-Atome, bevorzugt 1 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ring-
system, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Hetero-
atomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt
aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen
10 Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H
verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder
Carbonylgruppe, verbunden sein können. Ebenso sollen hierunter
Systeme verstanden werden, in denen zwei oder mehr Aryl- bzw.
15 Heteroarylgruppen direkt miteinander verknüpft sind, wie z. B. Biphenyl, Terphenyl, Bipyridin oder Phenylpyridin. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder
20 mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind. Bevorzugte aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme sind einfache Aryl- bzw. Heteroarylgruppen sowie Gruppen, in denen zwei oder mehr Aryl- bzw. Heteroarylgruppen direkt miteinander verknüpft sind, beispielsweise
25 Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl oder Bipyridin, sowie Fluoren oder Spirobifluoren.

30 Ein elektronenreiches heteroaromatisches Ringsystem ist dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um ein heteroaromatisches Ringsystem handelt, das keine elektronenarmen Heteroarylgruppen enthält. Eine elektronenarme Heteroarylgruppe ist eine Sechsring-Heteroarylgruppe mit mindestens einem Stickstoffatom oder eine Fünfring-Heteroarylgruppe mit mindestens zwei Heteroatomen, von denen eines ein Stickstoffatom und
35 das andere Sauerstoff, Schwefel oder ein substituiertes Stickstoffatom ist, wobei an diese Gruppen jeweils noch weitere Aryl- oder Heteroaryl-

gruppen ankondensiert sein können. Dagegen sind elektronenreiche Heteroarylgruppen Fünfring-Heteroarylgruppen mit genau einem Heteroatom, ausgewählt aus Sauerstoff, Schwefel oder substituiertem Stickstoff, an welche noch weitere Arylgruppen und/oder weitere elektronenreiche Fünfring-Heteroarylgruppen ankondensiert sein können. So sind Beispiele für elektronenreiche Heteroarylgruppen Pyrrol, Furan, Thiophen, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen oder Indenocarbazol. Eine elektronenreiche Heteroarylgruppe wird auch als elektronenreicher heteroaromatischer Rest bezeichnet.

Ein elektronenarmes heteroaromatisches Ringsystem ist dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine elektronenarme Heteroarylgruppe enthält, und insbesondere bevorzugt keine elektronenreiche Heteroarylgruppen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Begriff Alkylgruppe als Oberbegriff sowohl für lineare oder verzweigte Alkylgruppen wie auch für zyklische Alkylgruppen verwendet. Analog werden die Begriffe Alkenylgruppe bzw. Alkynylgruppe als Oberbegriffe sowohl für lineare oder verzweigte Alkenyl- bzw. Alkynylgruppen wie auch für zyklische Alkenyl- bzw. Alkynylgruppen verwendet.

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

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die 1 bis 40 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl,

- 8 -

2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1-Dimethyl-n-hex-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-hept-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-oct-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-dec-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-dodec-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-tetradec-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-hexadec-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-octadec-1-yl, 1,1-Diethyl-n-hex-1-yl, 1,1-Diethyl-n-hept-1-yl, 1,1-Diethyl-n-oct-1-yl, 1,1-Diethyl-n-dec-1-yl, 1,1-Diethyl-n-dodec-1-yl, 1,1-Diethyl-n-tetradec-1-yl, 1,1-Diethyl-n-hexadec-1-yl, 1,1-Diethyl-n-octadec-1-yl, 1-(n-Propyl)-cyclohex-1-yl, 1-(n-Butyl)-cyclohex-1-yl, 1-(n-Hexyl)-cyclohex-1-yl, 1-(n-Octyl)-cyclohex-1-yl und 1-(n-Decyl)-cyclohex-1-yl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Cyclooctadienyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe OR¹ mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe SR¹ mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl oder CN, besonders bevorzugt F oder CN ersetzt sein.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, vorzugsweise 5 - 40 aromatischen

- 9 -

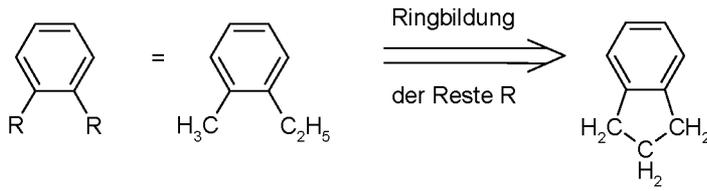
Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten oder einem Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von

5 Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, 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,

10 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 Kombinationen dieser Systeme.

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

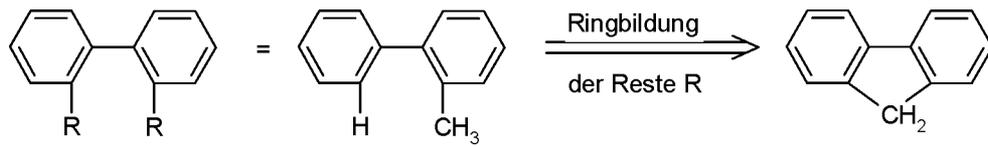
35 verdeutlicht:



5

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

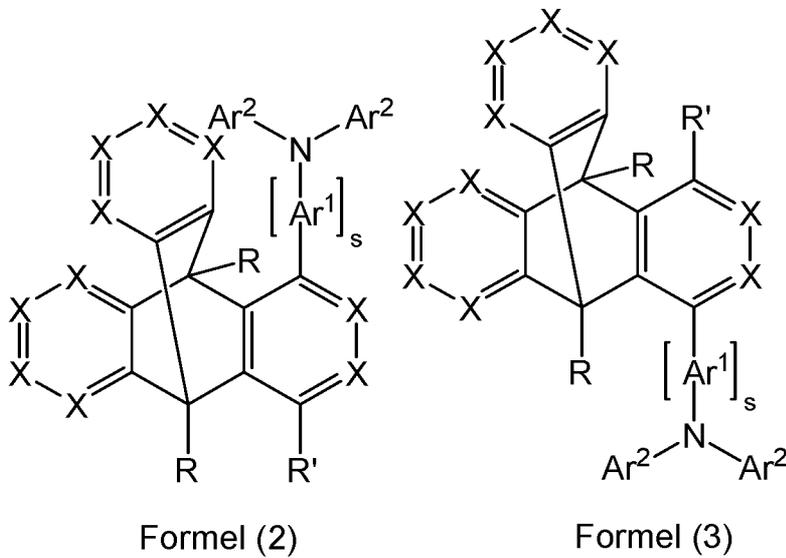
10



15

Weitere bevorzugte Ausführungsformen zeigen die folgenden Formeln (2), (3) und (4):

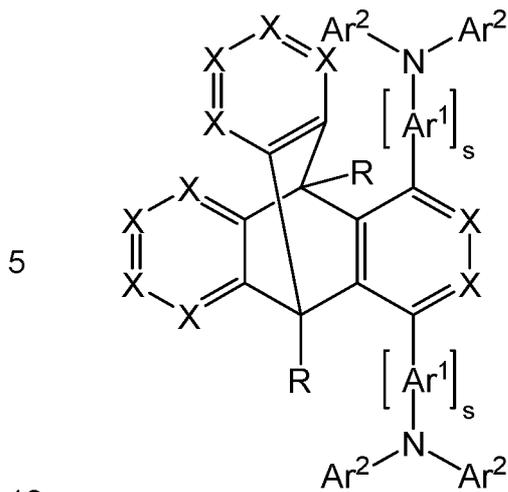
20



30

35

- 11 -



Formel (4)

wobei die verwendeten Symbole die oben für Formeln (1) genannten Bedeutungen aufweisen, wobei folgendes zusätzlich gilt:

15

Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

20

R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden D, F, Cl, Br, I, OAr' , SAr' , $B(OR^1)_2$, CHO, $C(=O)R^1$, $CR^1=C(R^1)_2$, CN, $C(=O)OR^1$, $C(=O)NR^1$, $Si(R^1)_3$, NO_2 , $P(=O)(R^1)_2$, OSO_2R^1 , OR^1 , $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, SR^1 , ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

25

s ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und steht für 0 oder 1, wobei 0 bedeutet, dass das N direkt an das Grundgerüst gebunden ist und s in Formel (4) mindestens einmal 1 ist.

30

Dabei können je zwei Gruppen Ar^2 und/oder Ar^1 und Ar^2 miteinander über eine Einfachbindung verknüpft sein, bevorzugt unter Ausbildung eines Fünfrings wie in einer Carbazolstruktur.

35

- 12 -

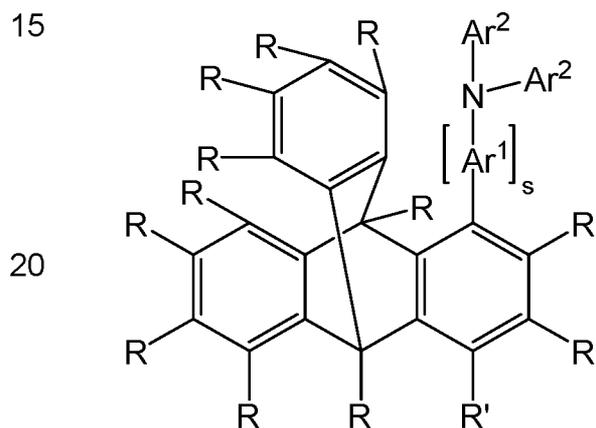
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen maximal zwei Symbole X pro Zyklus für N, besonders bevorzugt maximal ein Symbol X.

In einer bevorzugten Ausführungsform stehen alle X für CR.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform stehen alle X für CR, wobei R für H, D, F oder CN steht.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Verbindung kein an das Triptycylen ankondensiertes Ringsystem auf.

Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen der Formeln (2), (3) und (4) sind die folgenden Verbindungen der Formeln (2-1), (3-1) und (4-1):



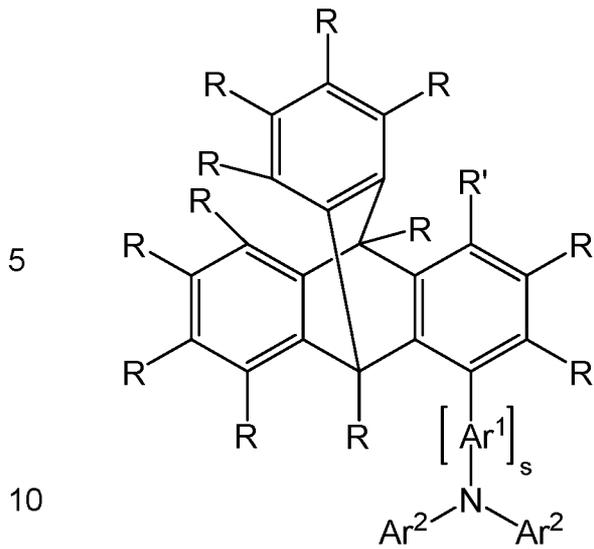
Formel (2-1)

25

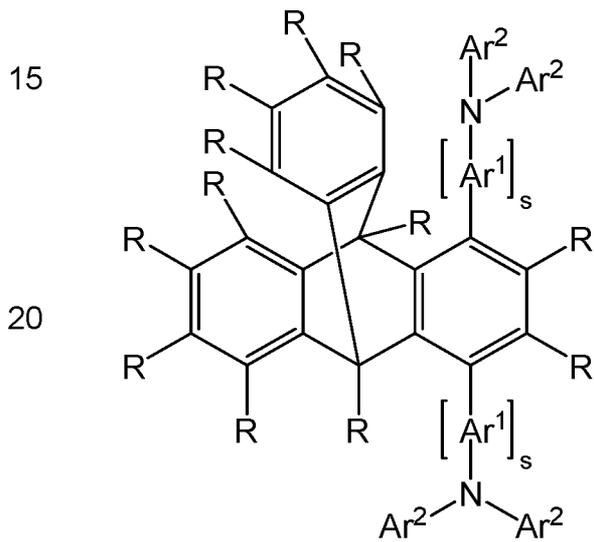
30

35

- 13 -



Formel (3-1)



Formel (4-1)

wobei die Symbole soweit vorhanden die für die Formeln (2), (3) und (4) genannten Bedeutungen aufweisen.

30

Dabei können beiden Gruppen Ar^2 und/oder Ar^1 und Ar^2 miteinander verknüpft sein, bevorzugt über eine Einfachbindung unter Bildung einer Carbazolstruktur.

35

Die Verbindungen der Formeln (2) und (3) oder ihre bevorzugten Ausführungsformen können abhängig von der Substitution ein

- 14 -

Enantiomerenpaar bilden. Bevorzugt liegt die erfindungsgemäße Verbindung als Racemat vor, sie kann aber auch als reines Enantiomer vorliegen.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen maximal 5 Gruppen R in den Formeln (2), (3) und (4), bevorzugt in den Formeln (2-1), (3-1) und (4-1), nicht für H, F, CN oder D, bevorzugt maximal 2 Gruppen R.

10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (2) und (3), besonders bevorzugt (2-1) und (3-1).

15 Im Folgenden werden bevorzugte Substituenten R, Ar', R¹ und R² beschrieben. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die nachfolgend genannten Bevorzugungen für R, Ar', R¹ und R² gleichzeitig auf und gelten für die Strukturen der Formel (1) sowie für alle oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen.

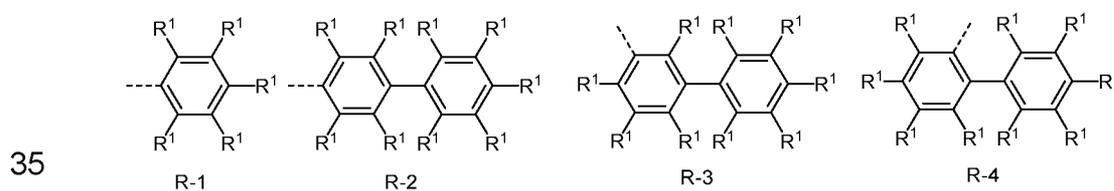
20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, OR¹, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder zyklischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt jedoch unsubstituiert ist, und wobei eine oder
25 mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ring-
30 system bilden. Besonders bevorzugt ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, F, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder zyklischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren
35 Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder

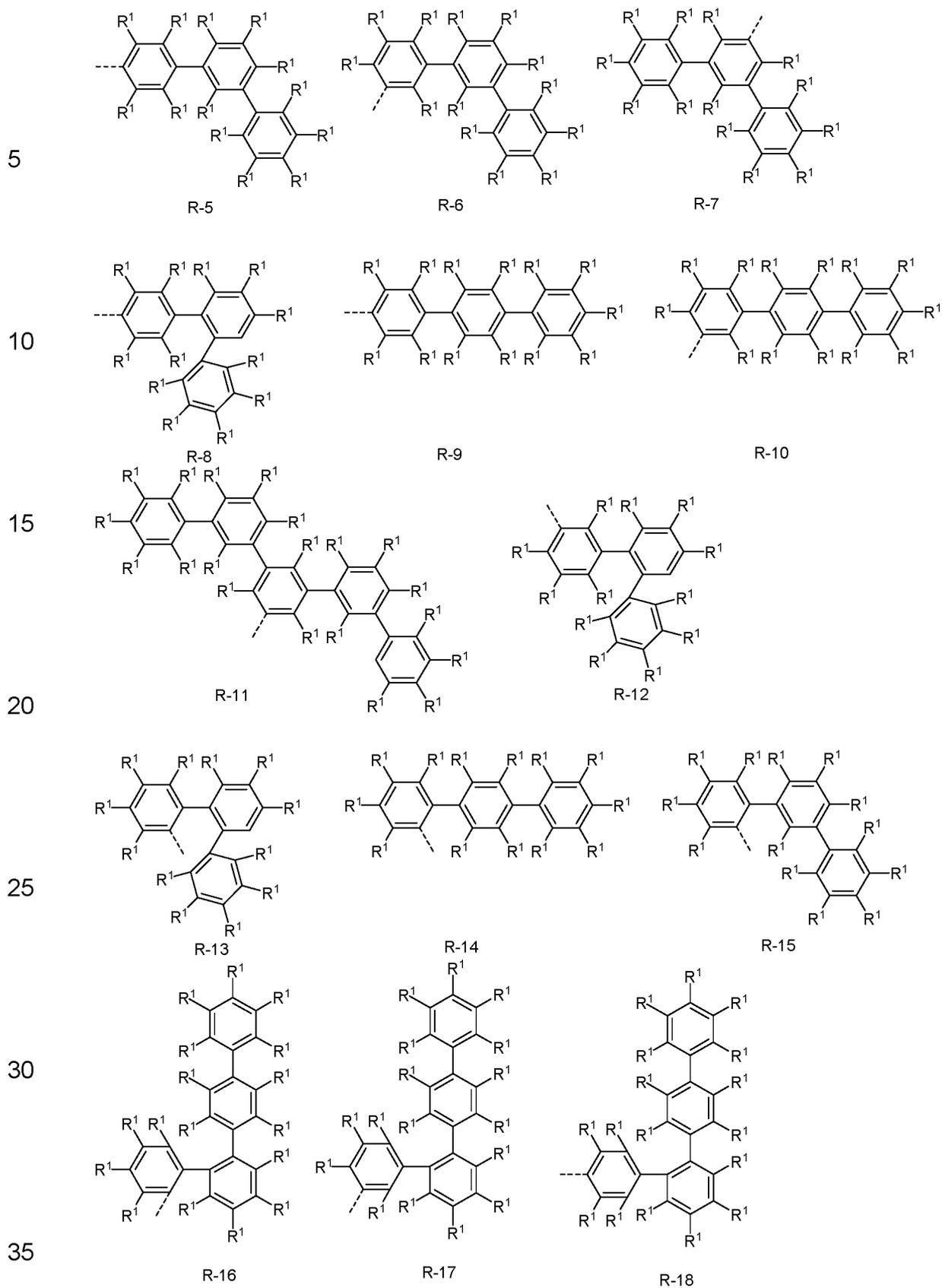
- 15 -

5 einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 , bevorzugt nicht-aromatische Reste R^1 , substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 , bevorzugt nicht-aromatische Reste R^1 , substituiert sein kann.

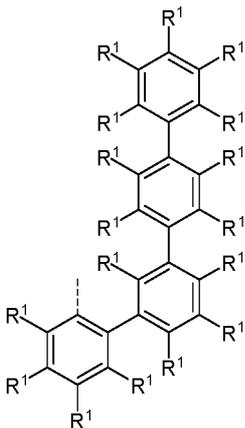
10 Geeignete aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme R sind ausgewählt aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, Fluoren, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Spirobifluoren, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Naphthalin, welches über die 1- oder 2-Position verknüpft sein kann, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzofuran, Carbazol, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzothiophen, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Chinazolin, Benzimidazol, Phenanthren, Triphenylen oder einer Kombination aus zwei oder drei dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können. Wenn R für eine Heteroarylgruppe, insbesondere für Triazin, Pyrimidin oder Chinazolin steht, können auch aromatische oder heteroaromatische Reste R^1 an dieser Heteroarylgruppe bevorzugt sein.

30 Dabei sind die Gruppen R, wenn sie für ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem stehen, bevorzugt gewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln R-1 bis R-163,

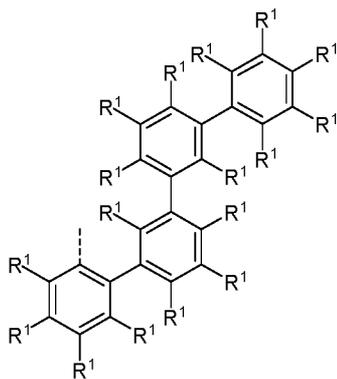




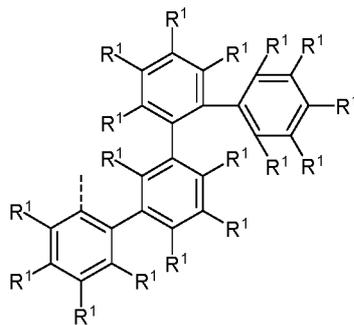
5



R-19

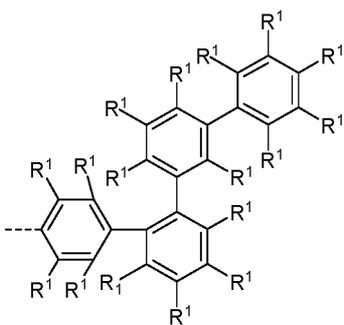


R-20

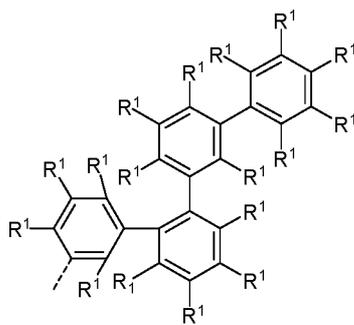


R-21

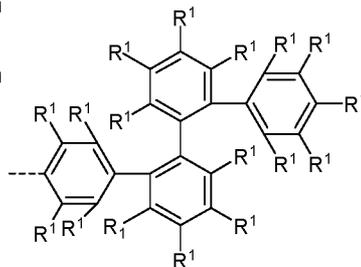
10



R-22



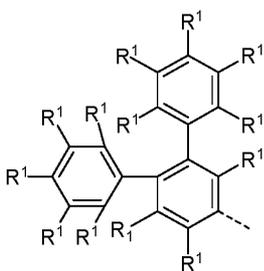
R-23



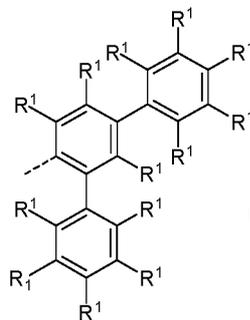
R-24

15

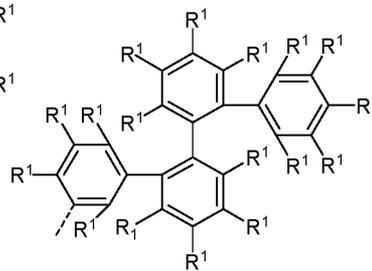
20



R-25



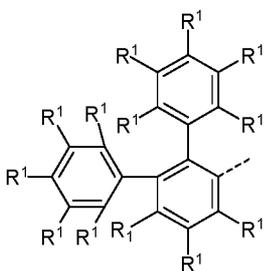
R-26



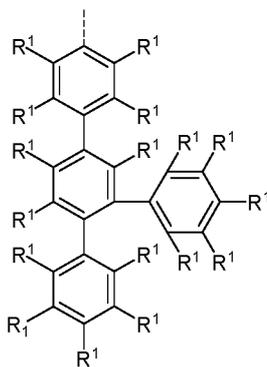
R-27

25

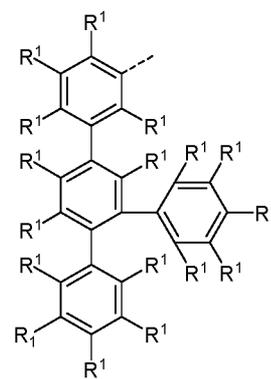
30



R-28



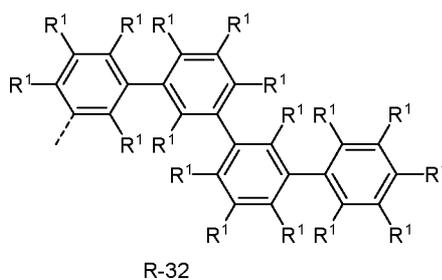
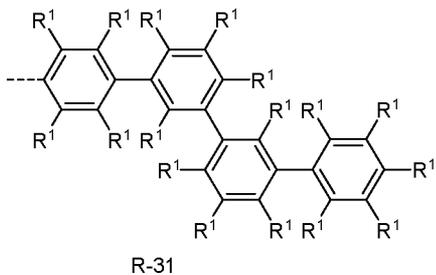
R-29



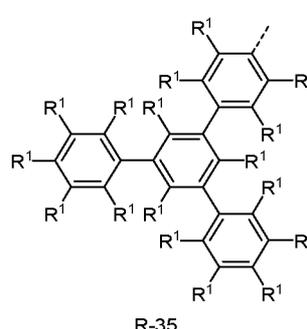
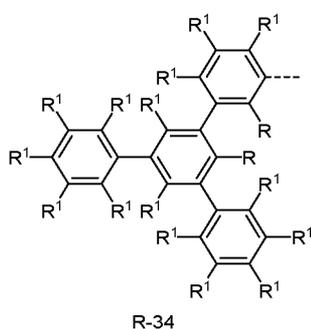
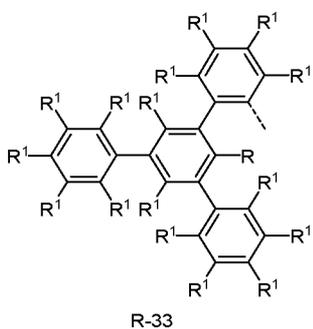
R-30

35

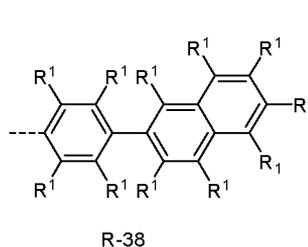
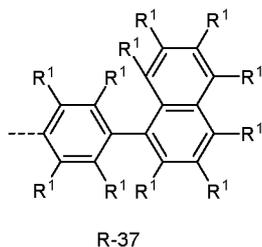
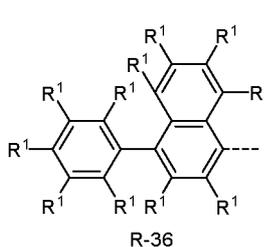
5



10

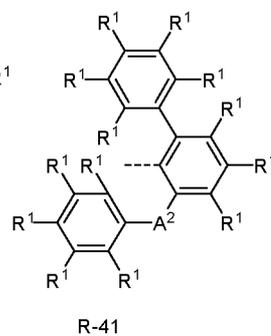
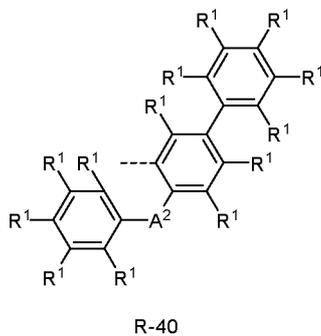
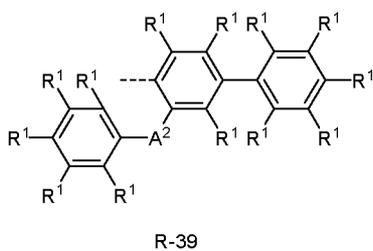


15

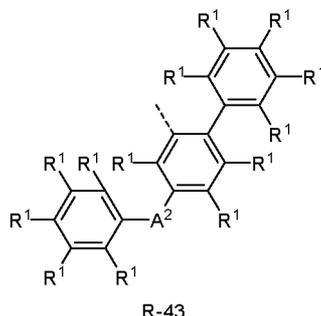
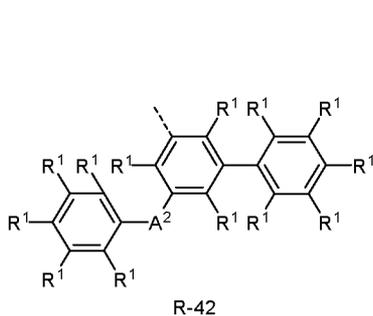


20

25

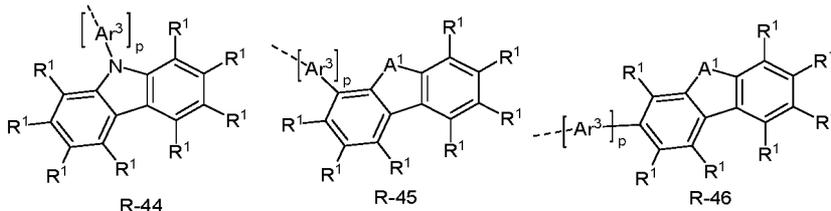


30

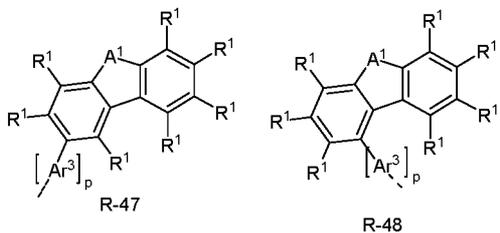


35

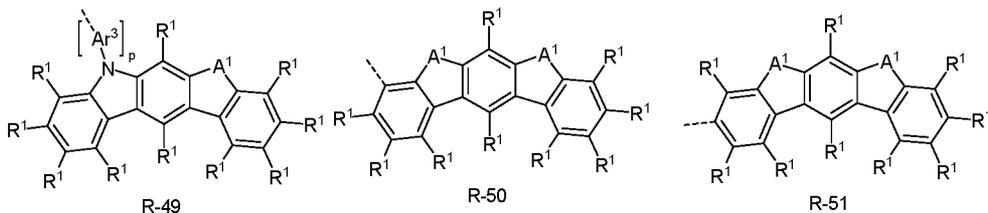
5



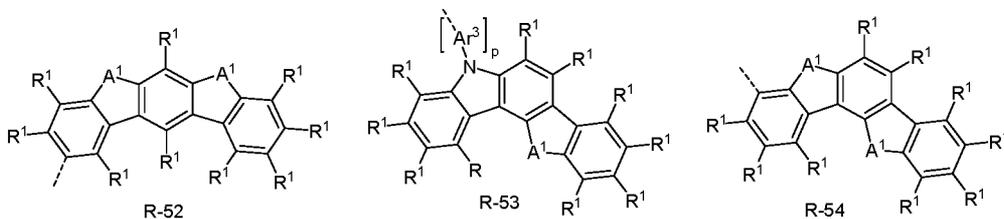
10



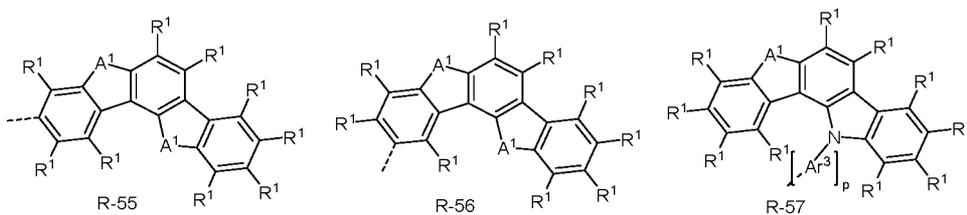
15



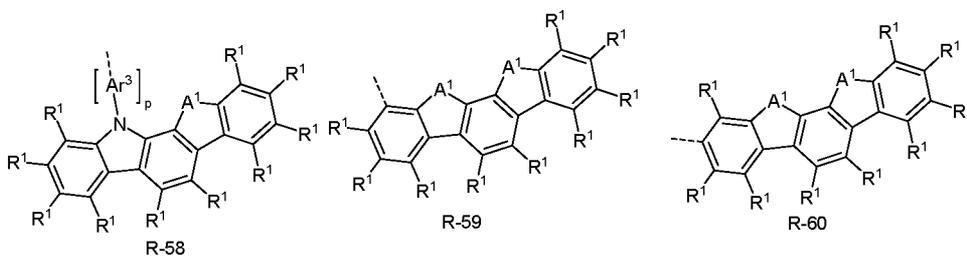
20



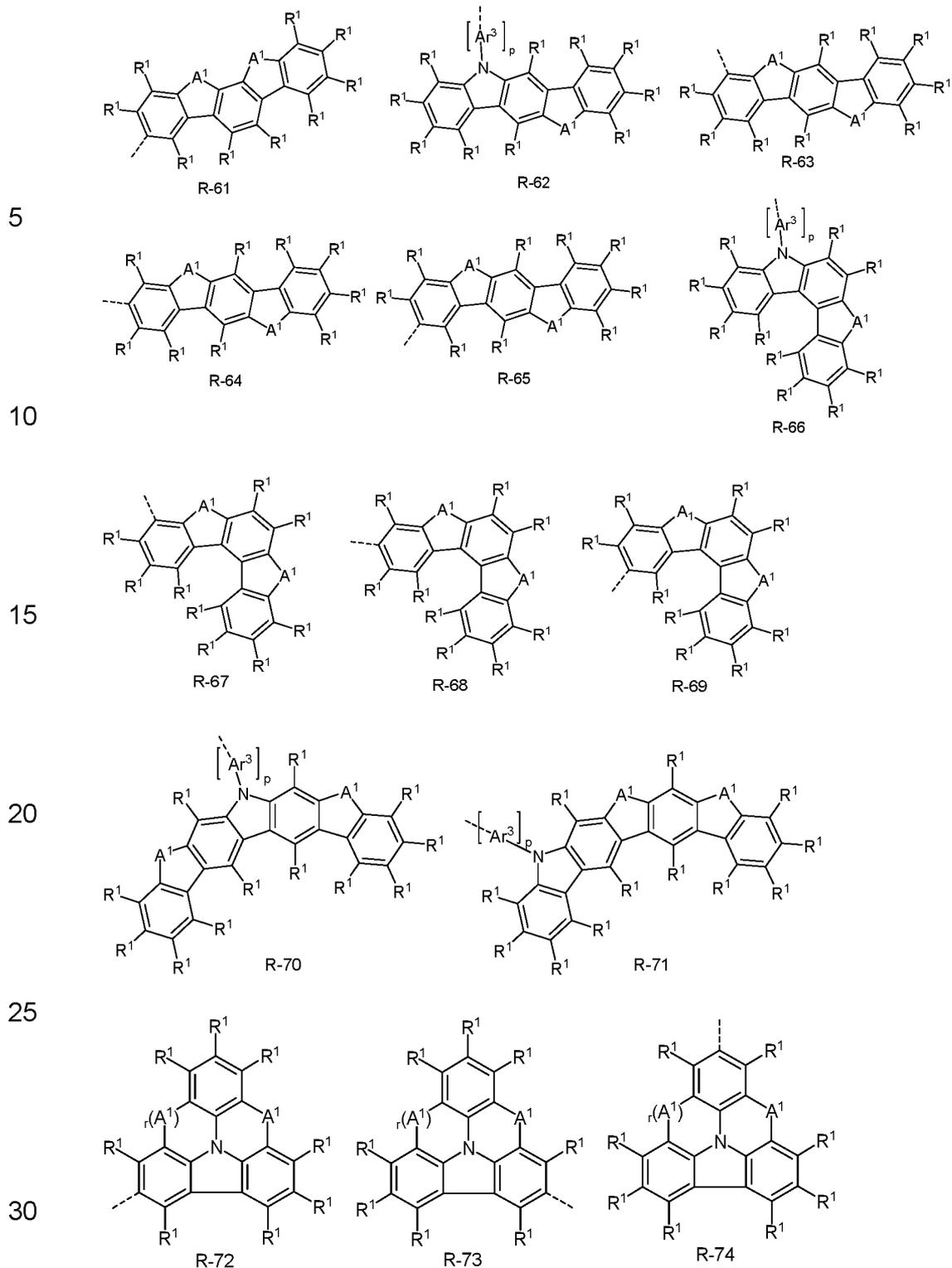
25



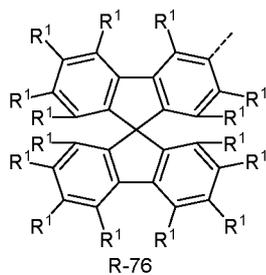
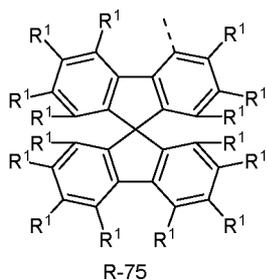
30



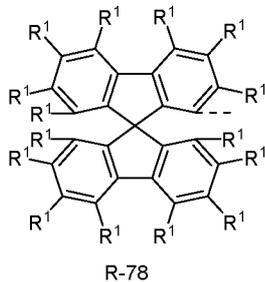
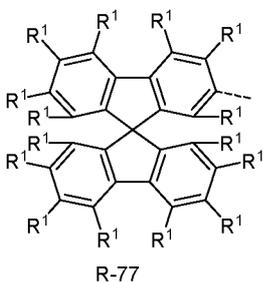
35



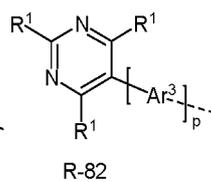
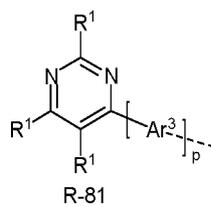
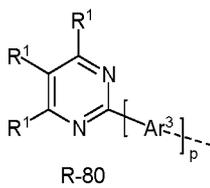
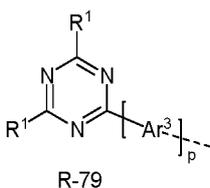
5



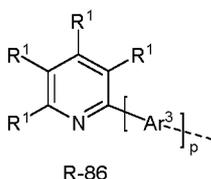
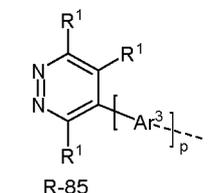
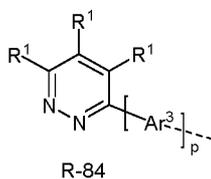
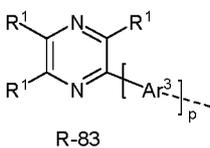
10



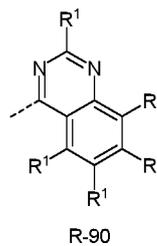
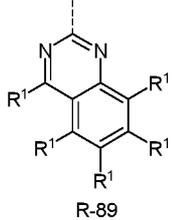
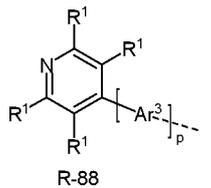
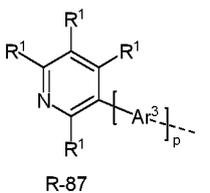
15



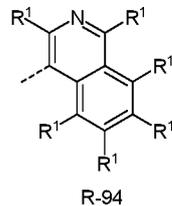
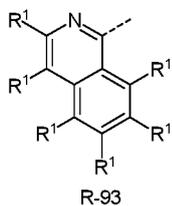
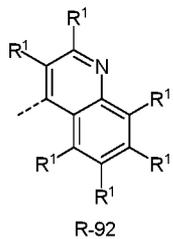
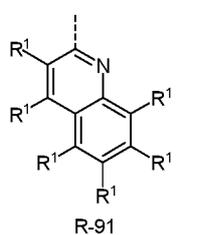
20



25

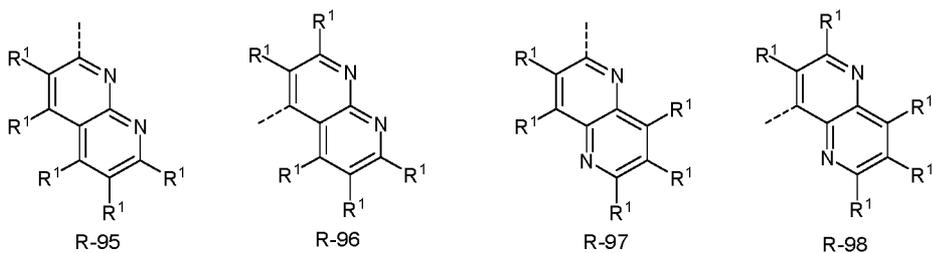


30

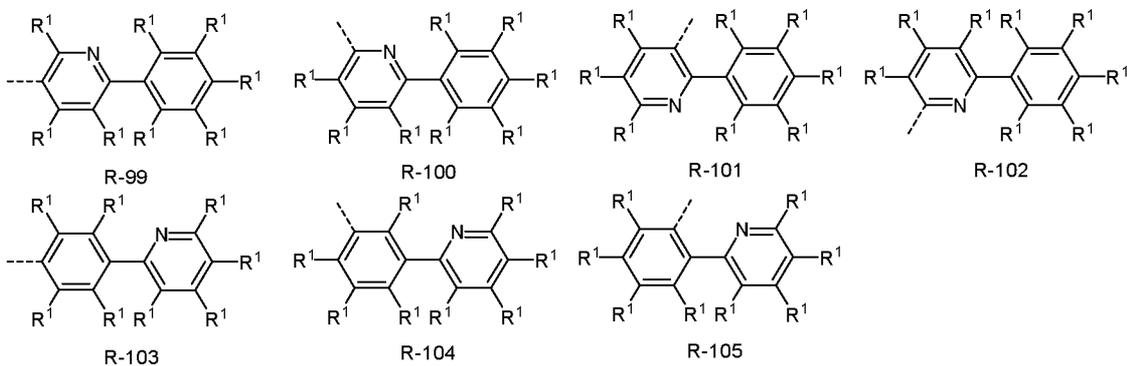


35

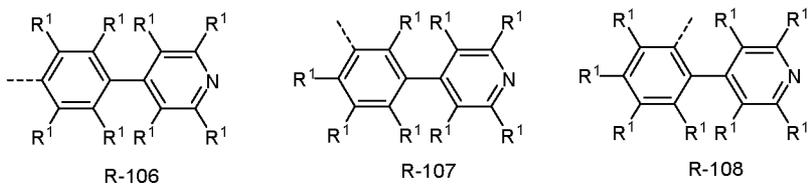
5



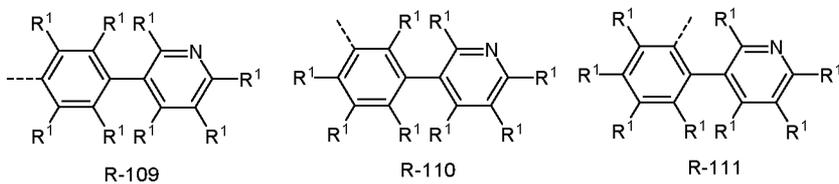
10



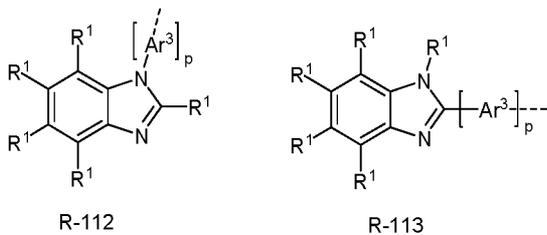
15



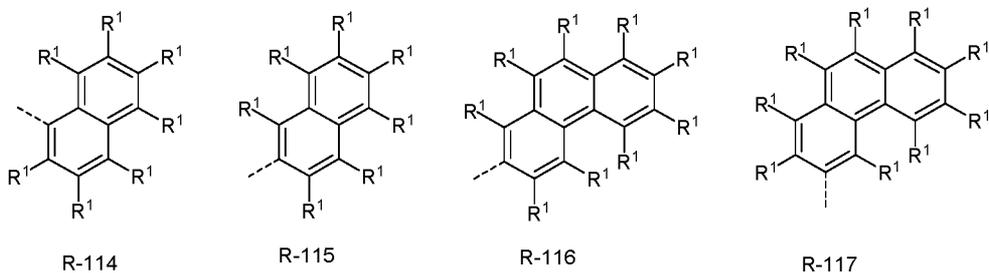
20



25

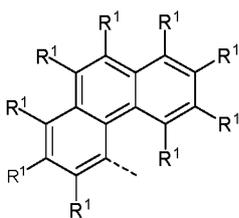


30

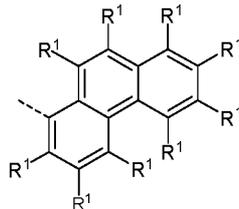


35

5

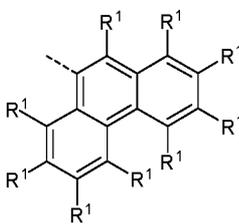


R-118

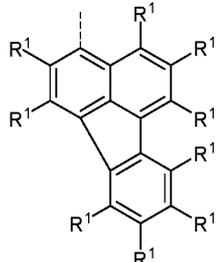


R-119

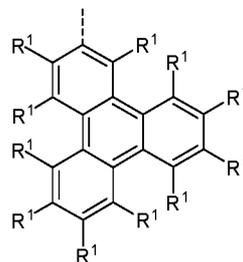
10



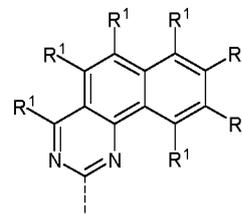
R-120



R-121

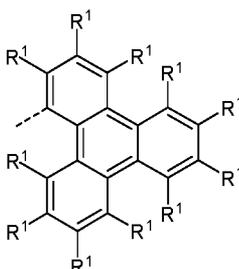


R-122

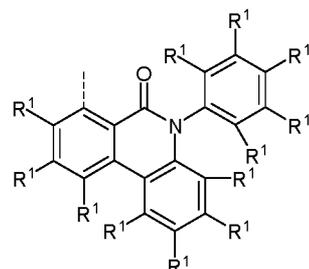


R-123

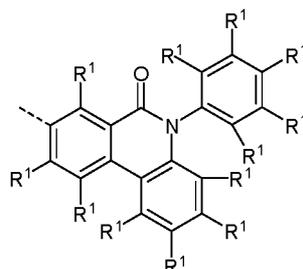
15



R-124

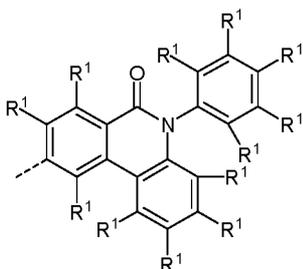


R-125

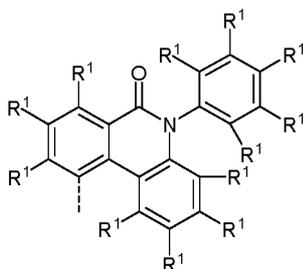


R-126

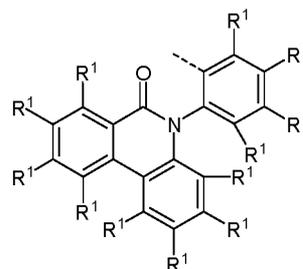
20



R-127

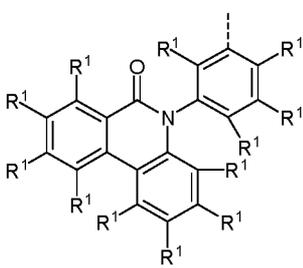


R-128

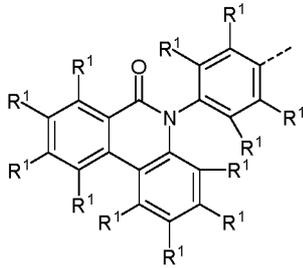


R-129

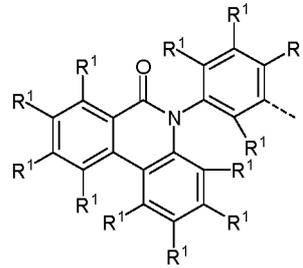
25



R-130

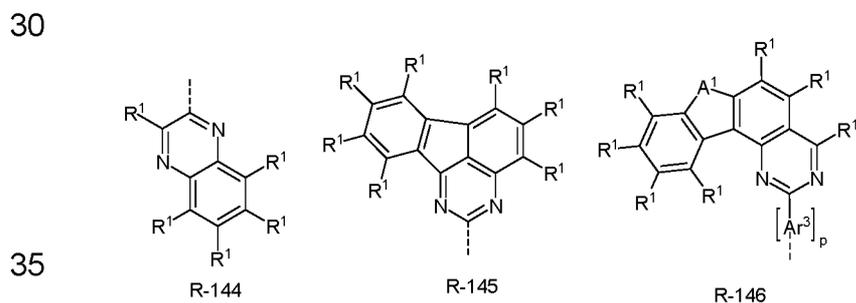
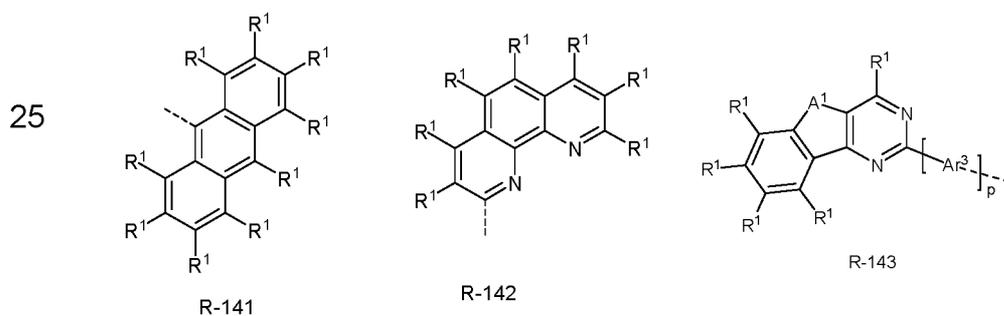
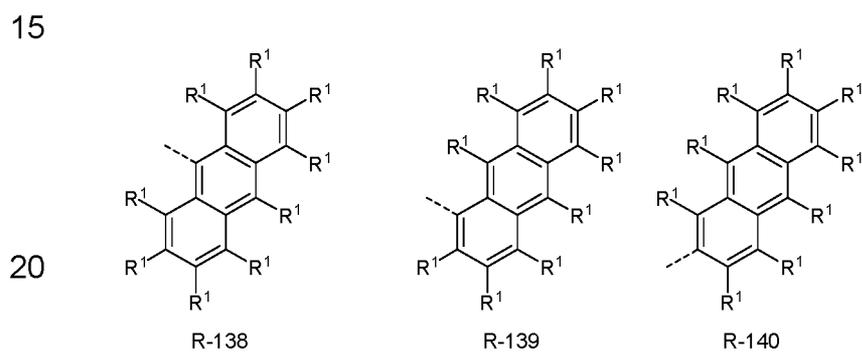
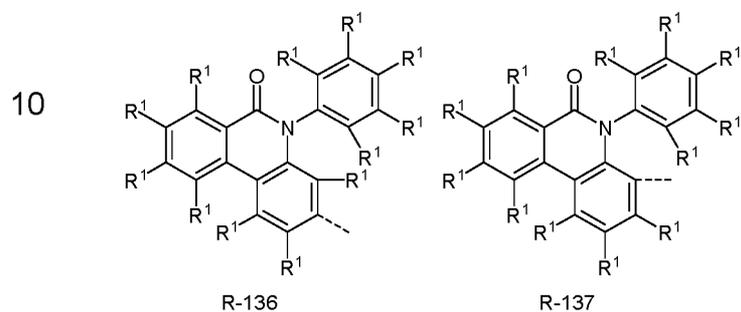
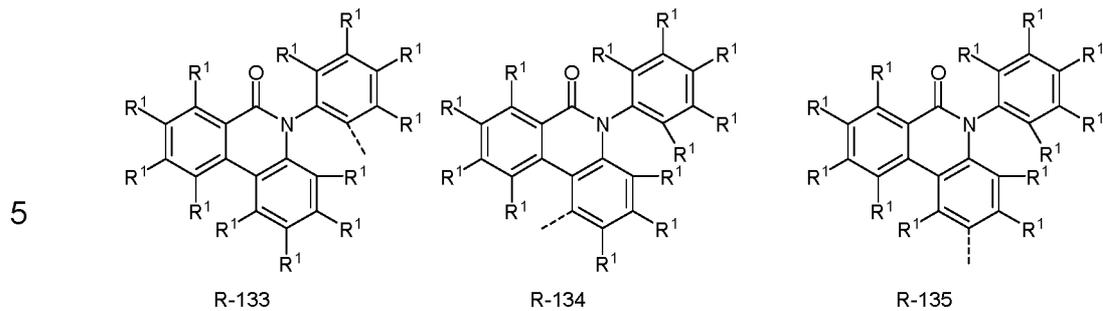


R-131



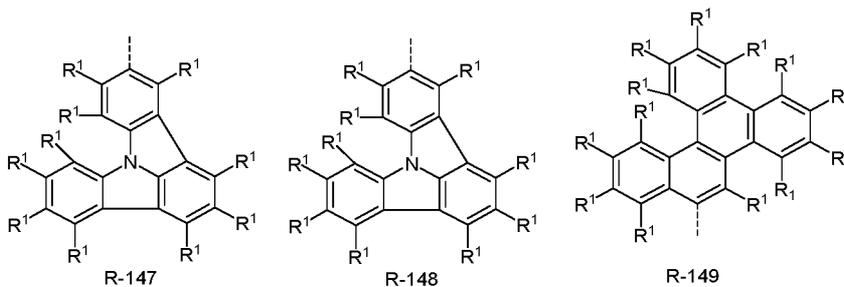
R-132

35

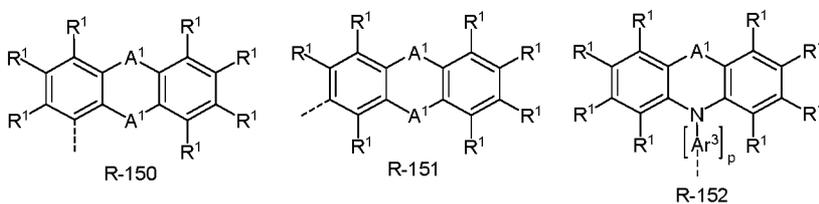


35

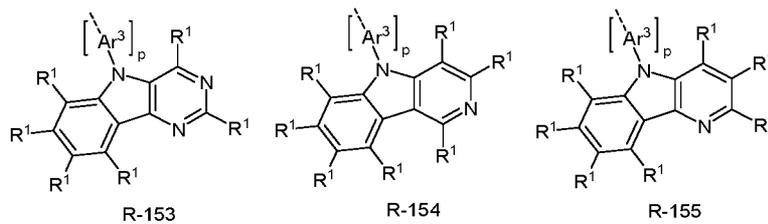
5



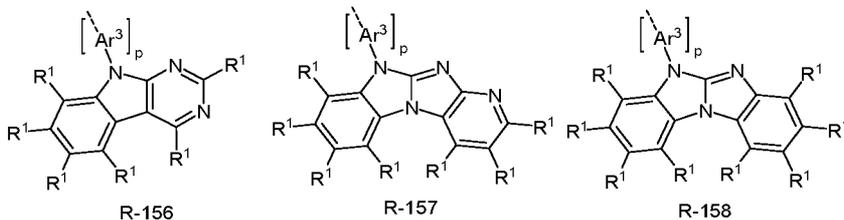
10



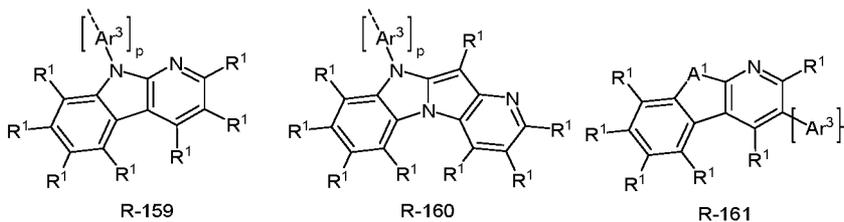
15



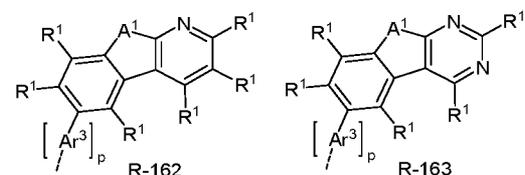
20



25



30



35

wobei R¹ die oben genannten Bedeutungen aufweist, die gestrichelte Bindung die Bindung zu Formel (1) darstellt und weiterhin gilt:

- 26 -

Ar^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

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

A^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, NR^1 , O oder S;

10 p ist 0 oder 1, wobei $p = 0$ bedeutet, dass die Gruppe Ar^3 nicht vorhanden ist und dass die entsprechende aromatische bzw. heteroaromatische Gruppe direkt an ein Kohlenstoffatom bzw. an ein Heteroatom wie Stickstoff gebunden ist, wobei im Fall von Bindung an ein Heteroatom für die Formeln R-44, R-49, R-53, R-57, R-58, R-62, R-66,
15 R-70, R-71, R-112, R-152 bis R-160 p gleich 1 ist;

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

20

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst Ar^3 bivalente aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme basierend auf den Gruppen der R-1 bis R-163, wobei p gleich 0 gilt und die gestrichelte Bindung und ein R^1 für die Bindung zur aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe nach R-1 bis R-163 steht.

25

Wenn die oben genannten Gruppen R-1 bis R-163 mehrere Gruppen A^1 aufweisen, so kommen hierfür alle Kombinationen aus der Definition von A^1 in Frage. Bevorzugte Ausführungsformen sind dann solche, in denen eine Gruppe A^1 für $C(R^1)_2$, NR^1 , O oder S und die andere Gruppe A^1 für $C(R^1)_2$ steht oder in denen beide Gruppen A^1 für S oder O stehen oder in denen beide Gruppen A^1 für O bzw. S stehen.

30

Wenn A^1 für NR^1 steht, steht der Substituent R^1 , der an das Stickstoffatom gebunden ist, bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches

35

- 27 -

5 Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht dieser Substituent R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, welches keine kondensierten Arylgruppen oder Heteroarylgruppen, in denen zwei oder mehr aromatische bzw. heteroaromatische 6-Ring-Gruppen direkt aneinander ankondensiert sind, aufweist, und welches jeweils auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann. Besonders bevorzugt sind 10 Phenyl, Biphenyl, Terphenyl und Quaterphenyl mit Verknüpfungsmustern, wie vorne für R-1 bis R-35 aufgeführt, wobei diese Strukturen durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

15 Wenn A^1 für $C(R^1)_2$ steht, stehen die Substituenten R^1 , die an dieses Kohlenstoffatom gebunden sind, bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder für eine verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder 20 für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt steht R^1 für eine Methylgruppe oder für eine Phenylgruppe. Dabei können die Reste R^1 auch miteinander ein Ringsystem bilden, was zu einem Spirosystem führt.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, OR^2 , einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder zyklischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die 30 Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; 35 dabei können zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein aliphatisches

- 28 -

5 Ringsystem bilden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder zyklischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder hetero-

10 aromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

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

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind alle Reste R^1 , soweit sie für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, bzw. R^2 soweit sie für aromatische oder heteroaromatische Gruppen stehen, ausgewählt aus den Gruppen R-1 bis R-163, welche allerdings dann jeweils entsprechend mit R^2 , bzw. den bei R^2 genannten Gruppen substituiert sind.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform bilden die Reste R keine weiteren an das Grundgerüst der Formel (1) ankondensierten aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist ein R' ausgewählt aus $N(Ar^2)_2$ oder den Gruppen R-44 bis R-74, R-143, R-146 bis R-148, R-153 bis R-163 mit der Maßgabe, dass in den Gruppen R-45 bis R-48, R-50 bis R-52, R-54 bis R-56, R-59 bis R-61, R-63 bis R-65, R-67 bis R-69, R-143, R-146, R-161 bis R-163 mindestens in A^1 für NR^1 steht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind dann auch die Gruppen

35 Ar^2 ausgewählt aus den Gruppen R-1 bis R-163, bevorzugt R-1 bis R-149

- 29 -

und R-153 bis R-163, besonders bevorzugt R-2 bis R-149 und R-153 bis R-163.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist ein R' ausgewählt aus $N(\text{Ar}^2)_2$ oder den Gruppen R-44 bis R-74, R-143, R-146 bis R-148 mit der Maßgabe, dass in den Gruppen R-45 bis R-48, R-50 bis R-52, R-54 bis R-56, R-59 bis R-61, R-63 bis R-65, R-67 bis R-69, R-143, R-146 mindestens in A¹ für NR¹ steht, wobei R¹ dann bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für H, D, F oder CN steht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind dann auch die Gruppen Ar²

10 ausgewählt aus den Gruppen R-1 bis R-163, bevorzugt R-1 bis R-149 und R-153 bis R-163 besonders bevorzugt R-2 bis R-149 und R-153 bis R-163, wobei R¹ dann besonders bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für H, D, F oder CN steht.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein R' wie in einem der beiden vorstehenden Absätzen definiert, während das andere R' ausgewählt ist aus den Gruppen R-1 bis R-163 mit der Maßgabe, dass wenn das andere R' für $N(\text{Ar}^2)_2$ steht in den Gruppen R-44, R-49, R-53, R-57, R-58, R-62, R-66, R-70, R-71, R-152 bis R-160 p für 1 steht.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst ein R' keine elektronenarme Heterorarylgruppe, bevorzugt umfassen beide R' keine elektronenarme Heteroarylgruppe. Beispiele für elektronenarme Heteroarylgruppen sind R-79 bis R-113, R-144, R-145.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen alle R keine elektronenarme Heteroarylgruppe, besonders bevorzugt alle R und mindestens ein R', besonders bevorzugt alle R und R'.

30

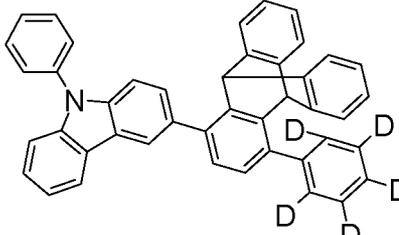
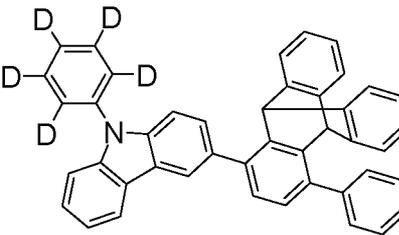
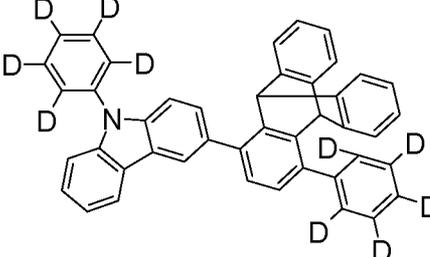
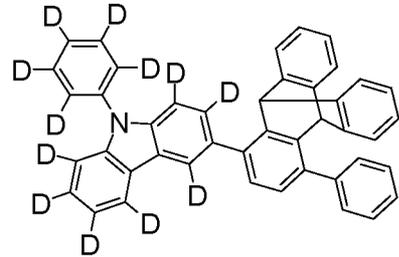
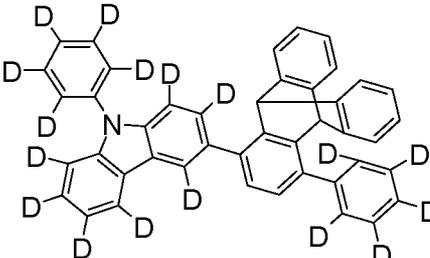
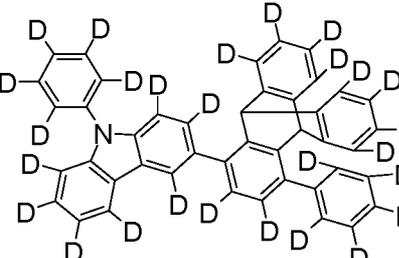
Dabei haben die Alkylgruppen in erfindungsgemäßen Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, bevorzugt nicht mehr als fünf C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 C-Atome, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 1 C-Atom. Für Verbindungen, die aus

35 Lösung verarbeitet werden, eignen sich auch Verbindungen, die mit Alkyl-

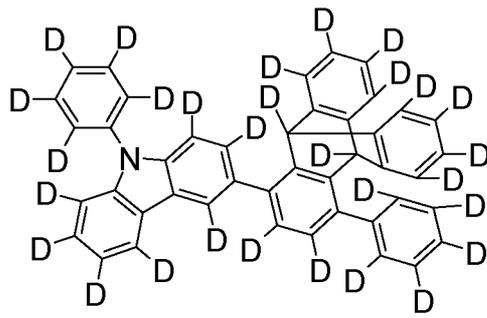
gruppen, insbesondere verzweigten Alkylgruppen, mit bis zu 10 C-Atomen substituiert sind oder die mit Oligoarylgruppen, beispielsweise ortho-, meta-, para- oder verzweigten Terphenyl- oder Quaterphenylgruppen, substituiert sind.

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

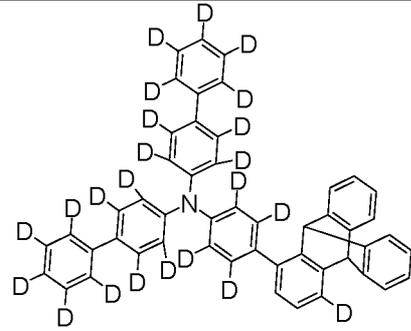
10 Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen.

15		
	1	2
20		
	3	4
25		
	5	6

5

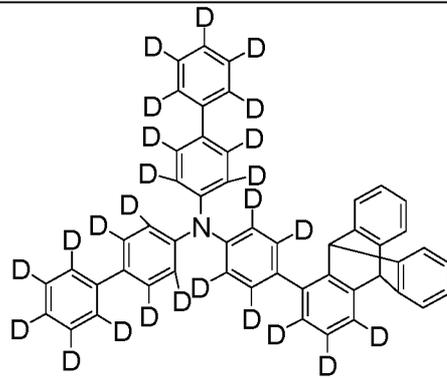


7

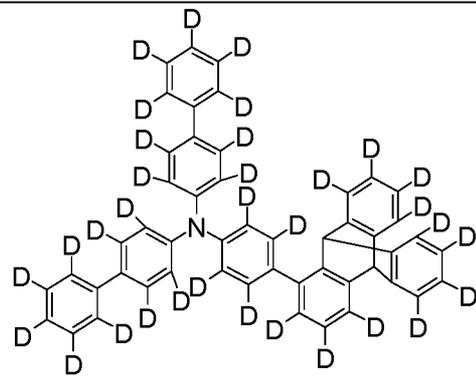


8

10

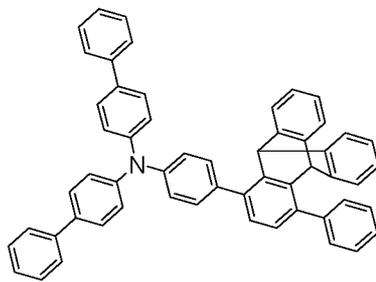


9

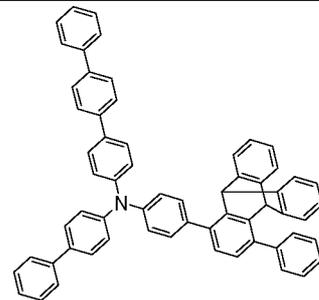


10

15

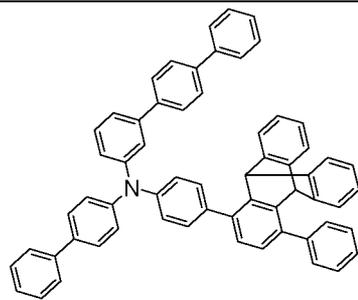


11

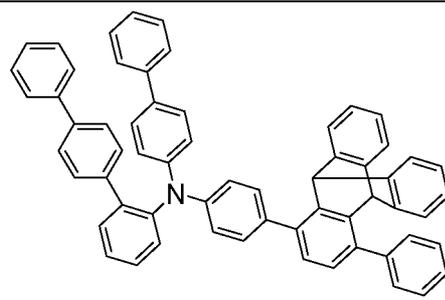


12

20



13



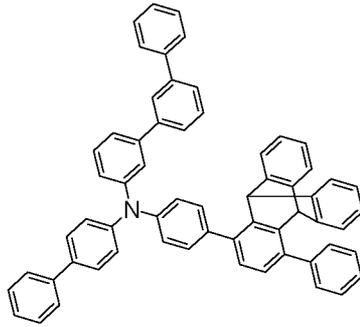
14

25

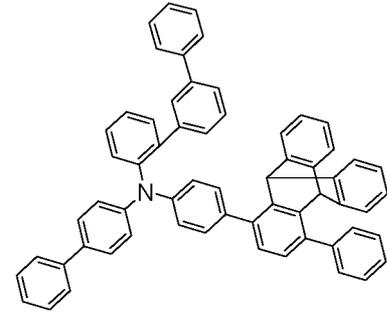
30

35

5

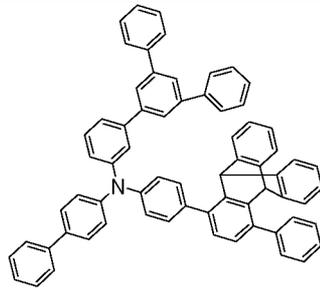


15

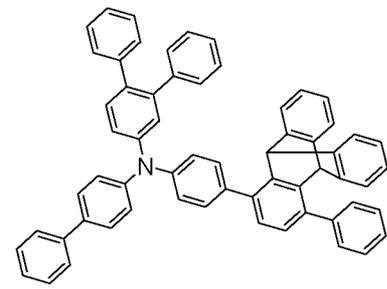


16

10

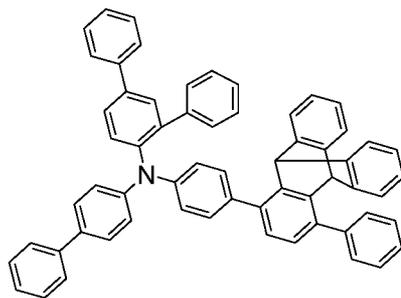


17

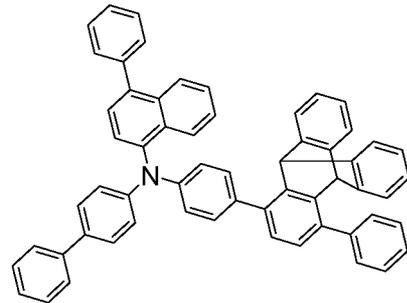


18

15



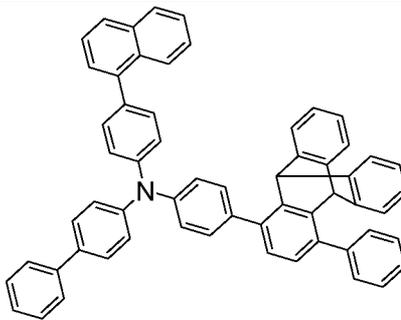
19



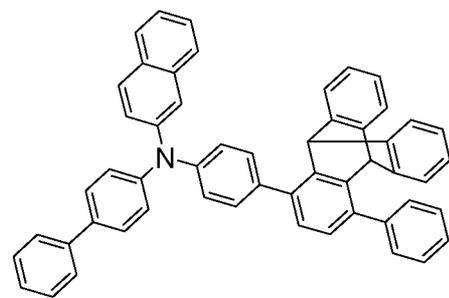
20

20

25



21

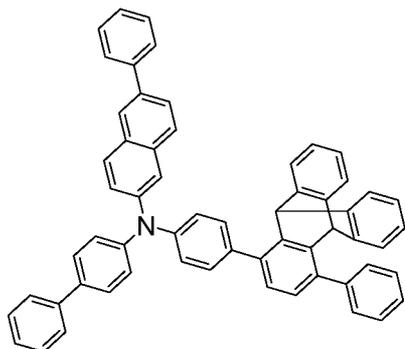


22

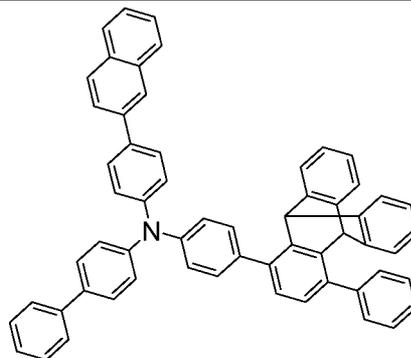
30

35

5

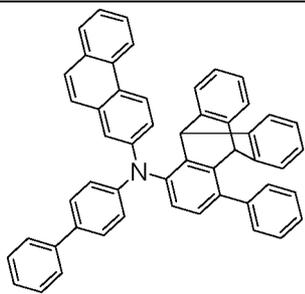


23

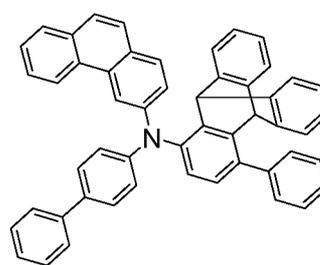


24

10

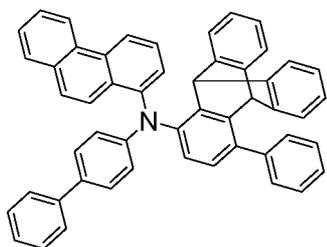


25

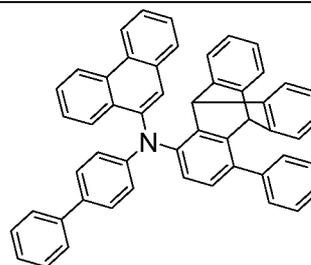


26

15



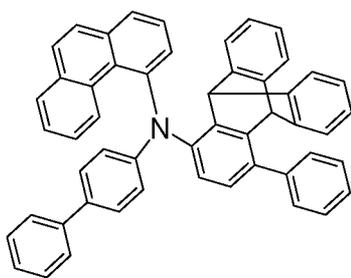
27



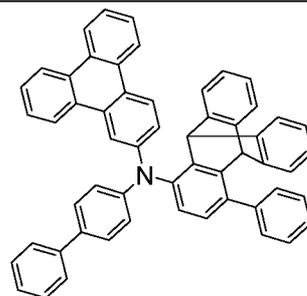
28

20

25



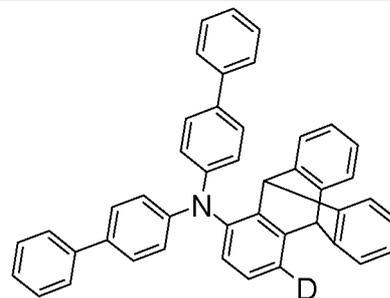
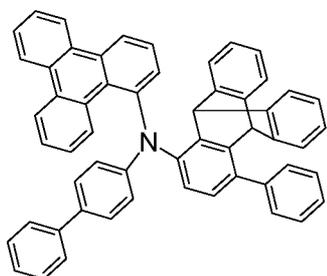
29

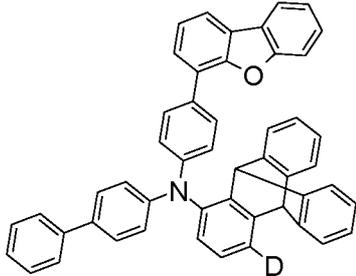
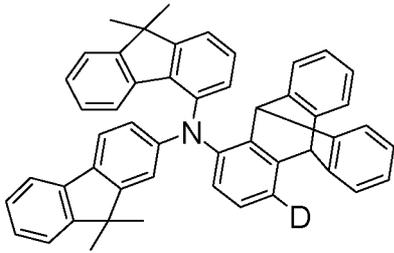
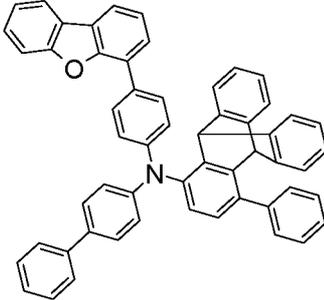
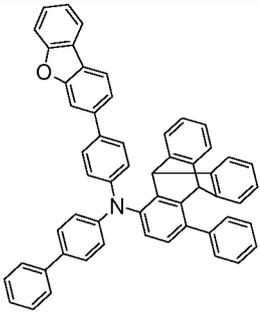
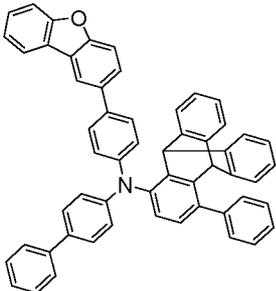
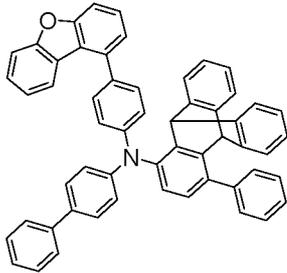
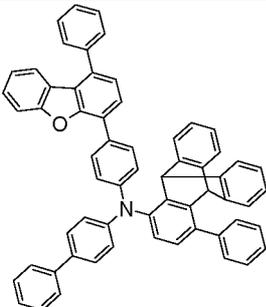
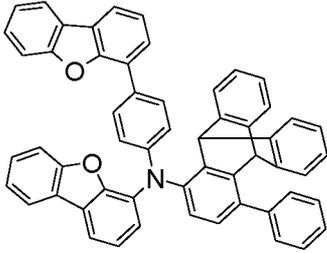
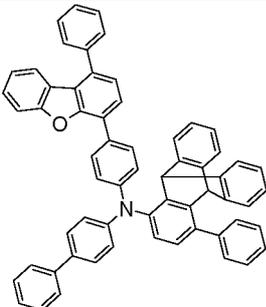
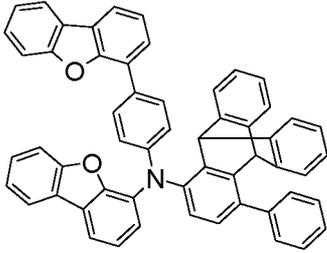


30

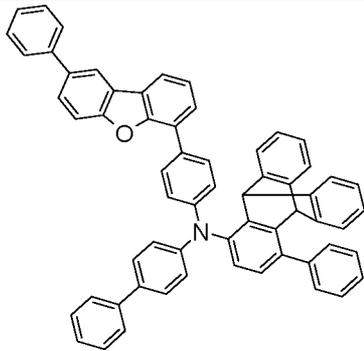
30

35

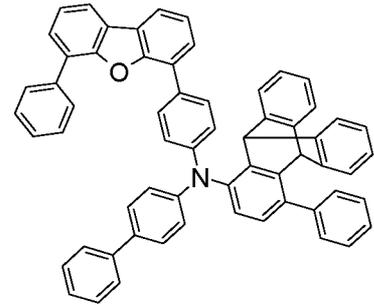


<p>5</p>	<p>31</p> 	<p>32</p> 
<p>10</p>	<p>33</p> 	<p>34</p> 
<p>15</p>	<p>35</p> 	<p>36</p> 
<p>20</p>	<p>37</p> 	<p>38</p> 
<p>25</p>	<p>39</p> 	<p>40</p> 
<p>30</p>		
<p>35</p>		

5

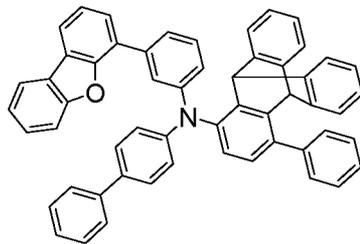


41

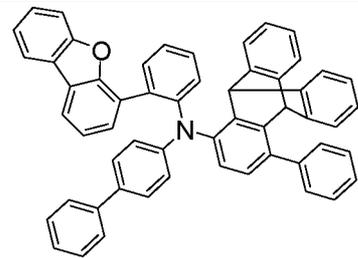


42

10

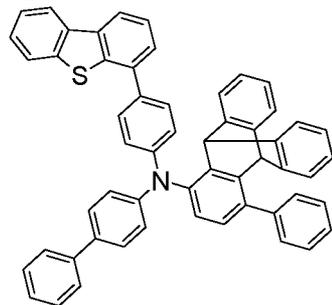


43

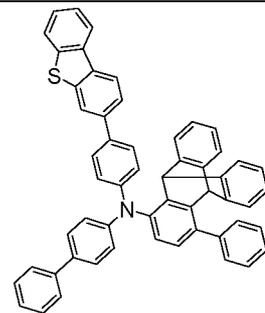


44

15



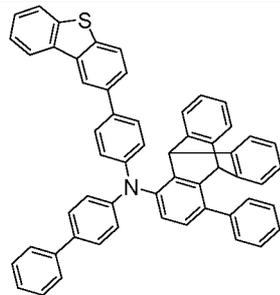
45



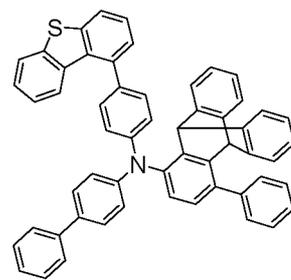
46

20

25



47

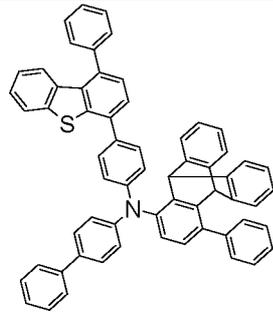


48

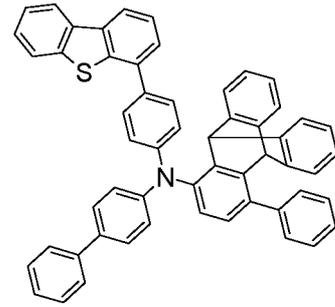
30

35

5

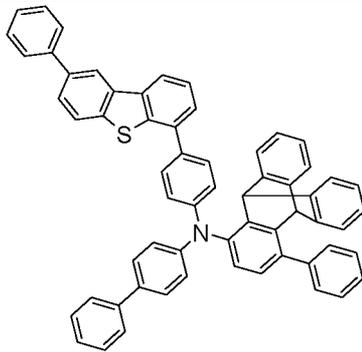


49

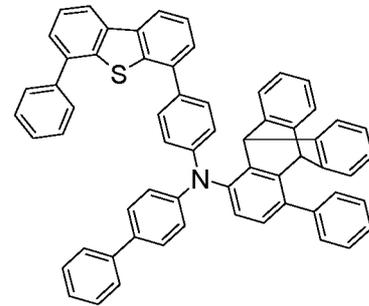


50

10

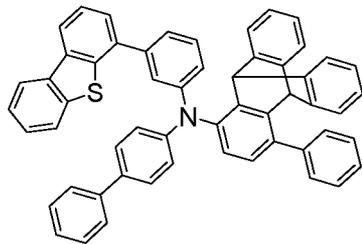


51

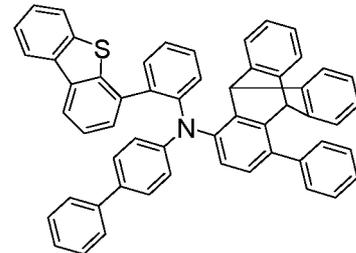


52

15



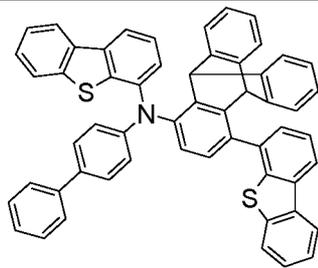
53



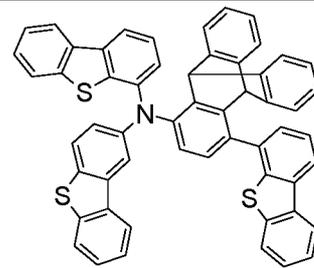
54

20

25

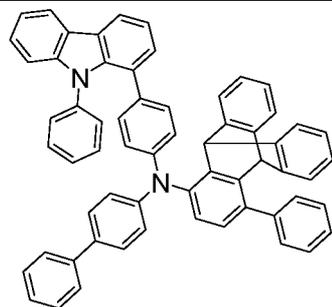


55

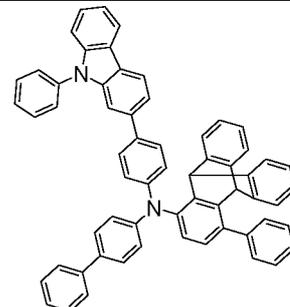


56

30



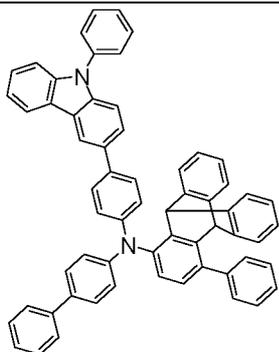
57



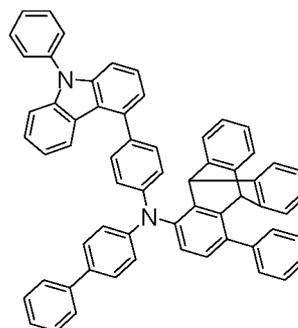
58

35

5

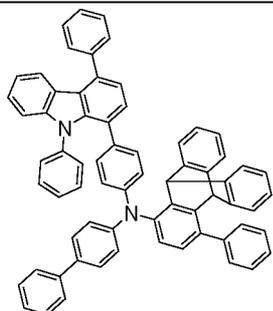


59

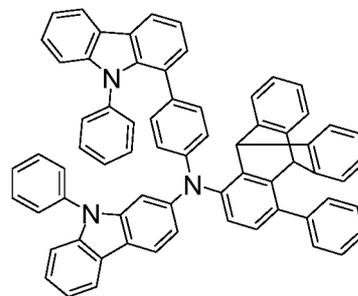


60

10

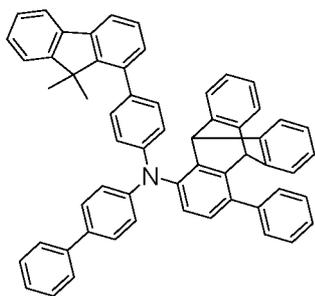


61

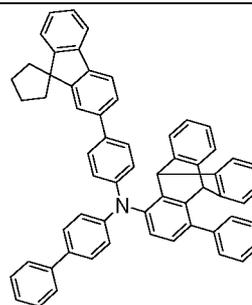


62

15



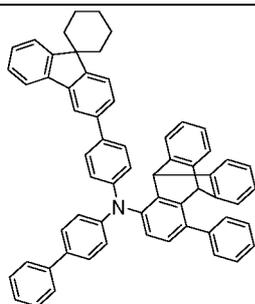
63



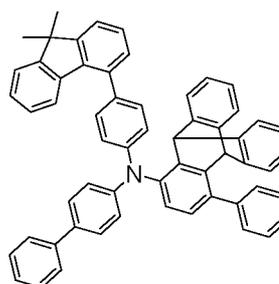
64

20

25



65

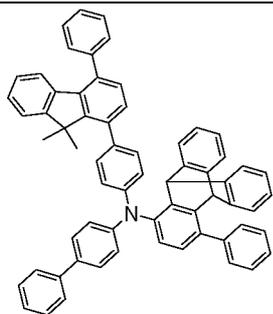


66

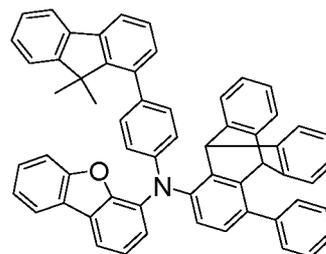
30

35

5

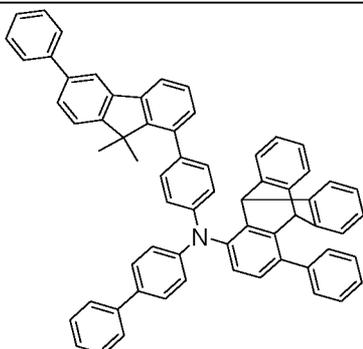


67

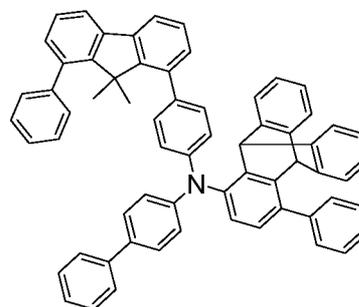


68

10

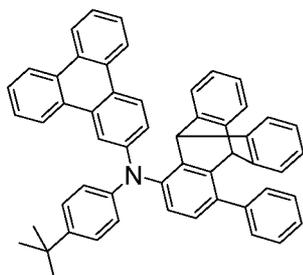


69

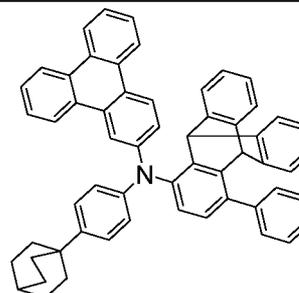


70

15



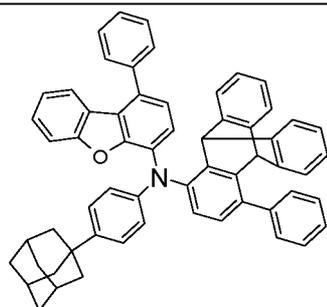
71



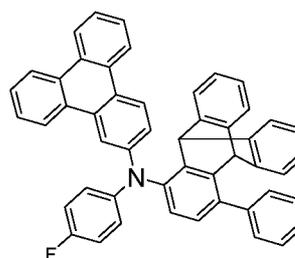
72

20

25



73

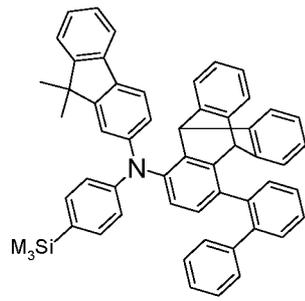


74

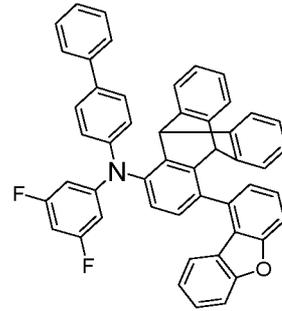
30

35

5

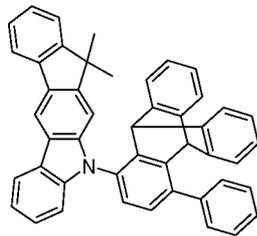


75

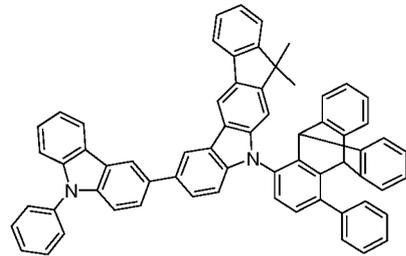


76

10

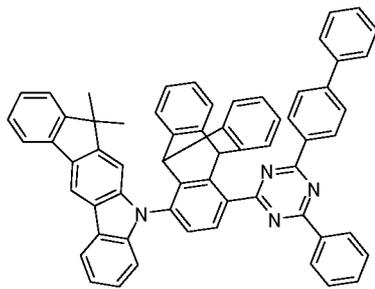


77

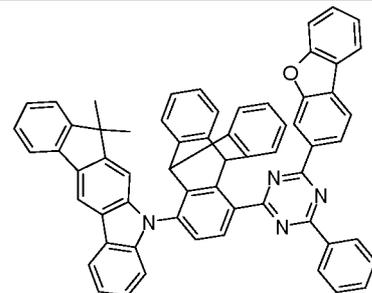


78

15



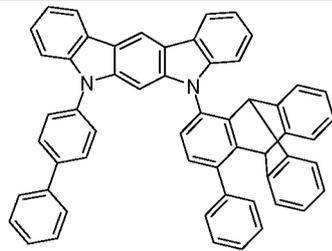
79



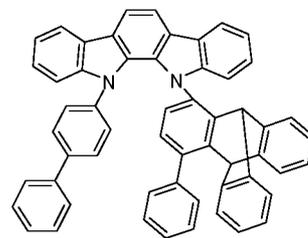
80

20

25

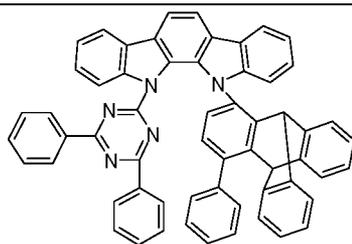


81

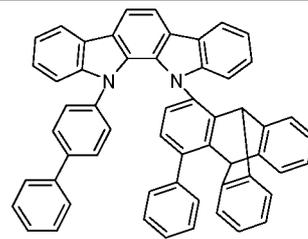


82

30



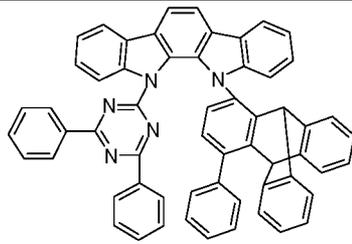
83



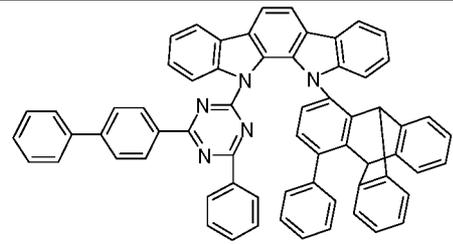
84

35

5

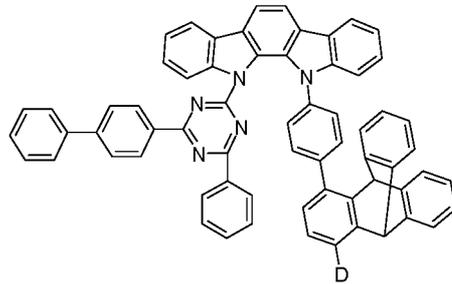


85

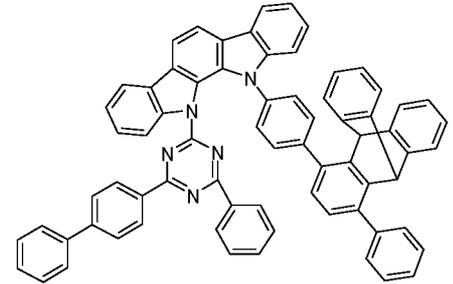


86

10

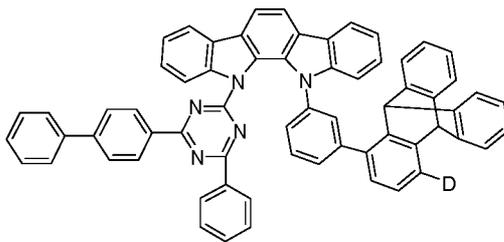


87

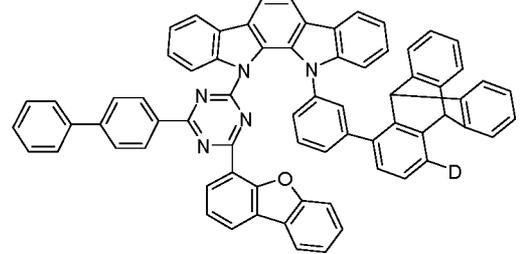


88

15

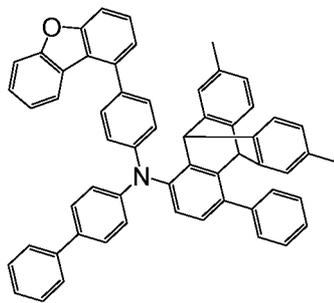


89

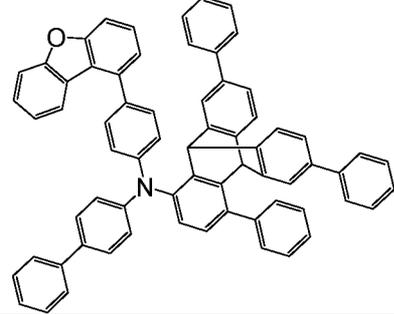


90

20



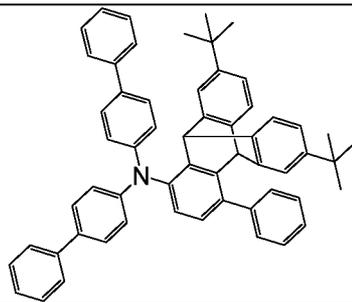
91



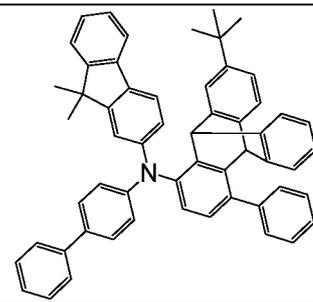
92

25

30



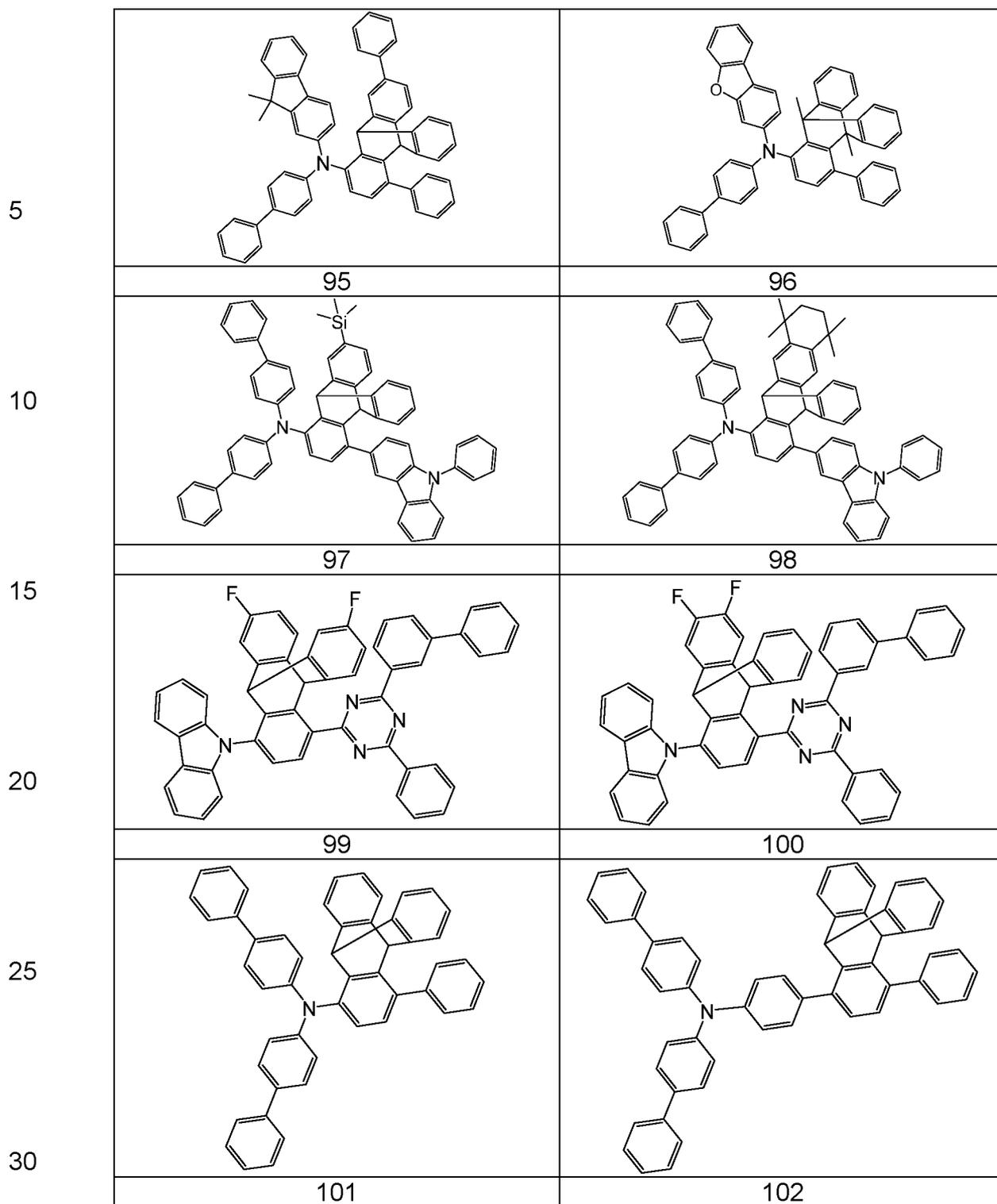
93



94

35

- 41 -



Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann
bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Bromierung, Suzuki-Kupplung,
Ullmann-Kupplung, Heck-Reaktion, Hartwig-Buchwald-Kupplung, etc.,
dargestellt werden.

35

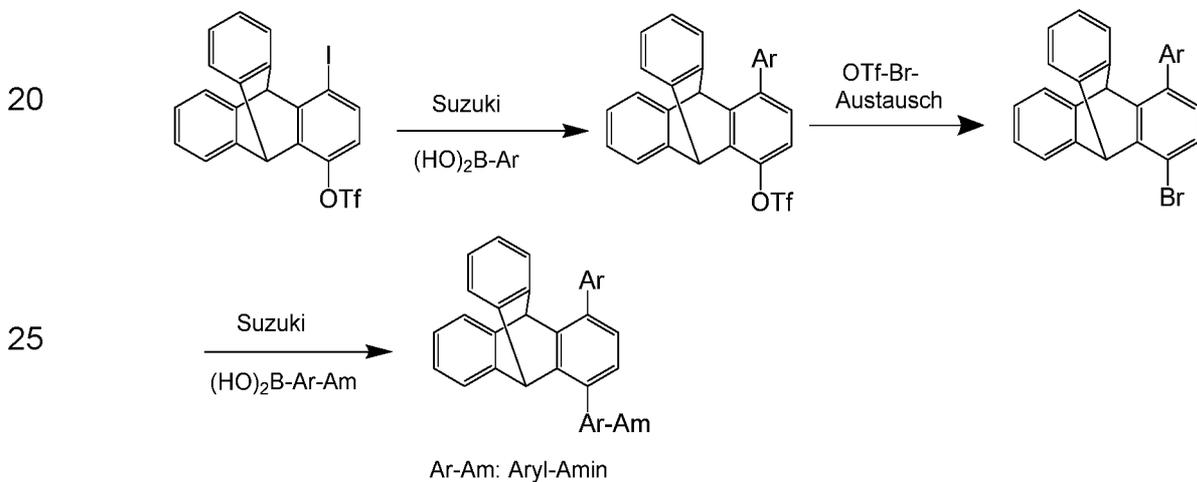
- 42 -

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- 5 (A) Synthese des Grundgerüsts nach Formel (1);
 (B) Kopplung der Reste R'.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können ausgehend von 9,10-Dihydro-4-iodo-9,10[1',2']-benzenoanthracen-1-yl-trifluormethansulfonyl-ester [1370032-72-6] durch:

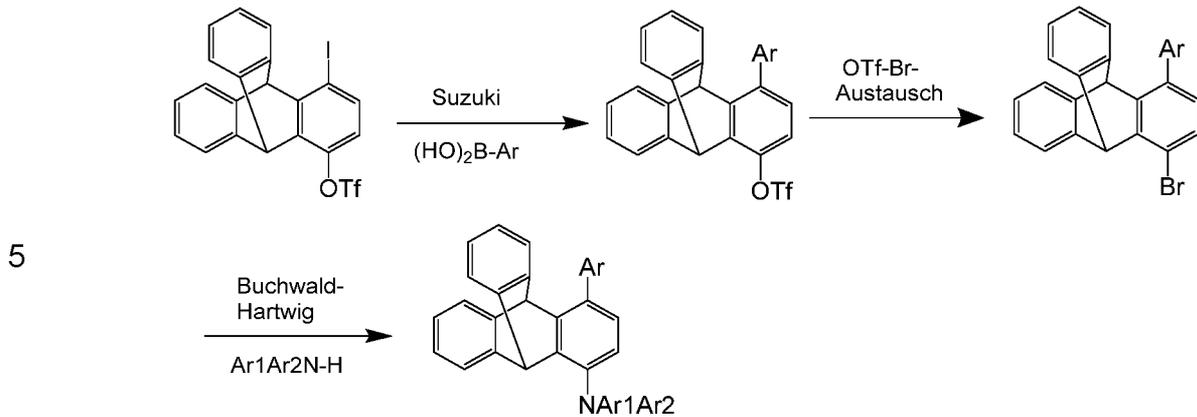
- 1) Suzuki-Kupplungen, mit einer Aryl-/Heteroaryl-Boronsäure bzw. -ester ((HO)₂B-Ar), gefolgt von einem Ruthenium-katalysierten Triflat-Bromid-Austausch nach Y. Imazaki et al., J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134, 14760 und erneuter Suzuki-Kupplung unter Einführung eines Aryl-Amins:



- 30 2) Suzuki-Kupplung, mit einer Aryl-/Heteroaryl-Boronsäure bzw. -ester ((HO)₂B-Ar), gefolgt von einem Ruthenium-katalysierten Triflat-Bromid-Austausch, und einer abschließend Buchwald-Hartwig Aminierung oder Ullmann-Kupplung mit einem Diaryl-/heterarylamin Ar₁Ar₂N-H:

35

- 43 -



10 dargestellt werden.

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

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, umfassend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die Herstellung solcher Lösungen ist dem Fachmann bekannt und ist beispielsweise beschrieben in WO 2002/072714, WO 2003/019694 und der darin zitierten Literatur.

Die weitere Verbindung kann aber auch mindestens eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise eine emittierende Verbindung und/oder ein Matrixmaterial. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für die Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED). Abhängig von der Substituierung können die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung.

Ein nochmals weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können insbesondere bei ihrer Verwendung als Racemat oder als reines Enantiomer vorliegen.

Eine elektronische Vorrichtung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei auch anorga-

- 45 -

nische Materialien enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

5 Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen (DSSCs),
10 organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“, bevorzugt aber organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

15 Die Vorrichtung ist besonders bevorzugt eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung umfassend Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht, wobei mindestens eine organische Schicht, welche eine emittierende Schicht, Lochtransportschicht, Elektronentransportschicht, Lochblockierschicht, Elektronenblockierschicht
20 oder eine andere funktionelle Schicht sein kann, mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung umfasst. Die Schicht ist abhängig von der Substitution der Verbindung.

25 Außer diesen Schichten kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) und/oder organische oder anorganische p/n
30 Übergänge. Ebenso können zwischen zwei emittierenden Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden
35 sein muss.

5 Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, sodass 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 (Der prinzipielle Aufbau ist beispielsweise in WO 10 2005/011013 beschrieben). Es kann sich bei der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung auch um eine Tandem-OLED handeln, insbesondere für weiß emittierende OLEDs.

15 Bevorzugt wird die Verbindung gemäß Formel (1) in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet, welche eine oder mehrere phosphoreszierende Emitter umfasst. Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur.

20 Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung enthält. Weiterhin kann die erfindungsgemäße Verbindung auch in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Exzitonenblockierschicht eingesetzt werden.

30 Der Ausdruck „phosphoreszierende Verbindung“ bezeichnet typischerweise Verbindungen, bei denen die Aussendung von Licht durch einen spin-verbotenen Übergang erfolgt, z. B. einen Übergang von einem angeregten Triplett-Zustand oder einem Zustand mit einer höheren Spin-Quantenzahl, z. B. einem Quintett-Zustand.

35

- 47 -

5 Geeignete phosphoreszierende Verbindungen (= Triplett-Emitter) sind insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer als 20, vorzugsweise größer als 38 und kleiner als 84, besonders bevorzugt größer als 56 und kleiner als 80
10 enthalten. Bevorzugt werden als phosphoreszierende Verbindungen alle lumineszierenden Komplexe mit Übergangsmetallen oder Lanthaniden angesehen, insbesondere wenn sie Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende emittierende Verbindungen betrachtet.

15 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,
20 WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO 2011/066898, WO 2011/157339, WO 2012/007086, WO 2014/008982, WO 2014/023377, WO 2014/094961, WO 2014/094960, WO 2015/036074, WO 2015/104045, WO 2015/117718, WO 2016/015815, WO 2016/124304, WO 2017/032439, WO 2018/011186, WO
25 2018/041769, WO 2019/020538, WO 2018/178001, WO 2019/115423 und WO 2019/158453 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphores-
30 zierende Komplexe verwenden. Für den Fachmann ist es auch ohne erfinderische Tätigkeit möglich, weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den Verbindungen der Formel (1) in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zu verwenden. Weitere Beispiele sind in
35 einer nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

- 48 -

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, die Verbindung der Formel (1) in einer elektronischen Vorrichtung zu verwenden, die eine oder mehrere fluoreszierende emittierende Verbindungen enthält.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen der Formel (1) als löchertransportierendes Material verwendet. In diesem Fall sind die Verbindungen vorzugsweise in einer Lochtransportschicht, einer Elektronenblockierschicht oder einer Lochinjektionsschicht enthalten. Besonders bevorzugt ist die Verwendung
10 in einer Elektronenblockierschicht.

Eine Lochtransportschicht im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist eine Schicht mit lochtransportierender Funktion zwischen der Anode und der emittierenden Schicht.

15 Unter Lochinjektionsschichten und Elektronenblockierschichten werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bestimmte Ausführungsformen von Lochtransportschichten verstanden. Eine Lochinjektionsschicht ist im Falle einer Mehrzahl von Lochtransportschichten zwischen Anode und
20 emittierender Schicht eine Lochtransportschicht, die direkt an die Anode angrenzt oder nur durch eine einzige Beschichtung der Anode von dieser getrennt ist. Eine Elektronenblockierschicht ist im Falle mehrerer Lochtransportschichten zwischen Anode und emittierender Schicht diejenige Lochtransportschicht, die anodenseitig direkt an die emittierende
25 Schicht angrenzt. Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße OLED zwischen Anode und emittierender Schicht zwei, drei oder vier löchertransportierende Schichten, von denen vorzugsweise mindestens eine, besonders bevorzugt genau eine oder zwei eine Verbindung der Formel (1) enthalten.

30 Wird die Verbindung der Formel (1) als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht, einer Lochinjektionsschicht oder einer Elektronenblockierschicht verwendet, so kann die Verbindung als reines Material, d.h. in einem Anteil von 100 %, in der Lochtransportschicht
35 eingesetzt werden, oder sie kann in Kombination mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen verwendet werden. In einer bevorzugten

- 49 -

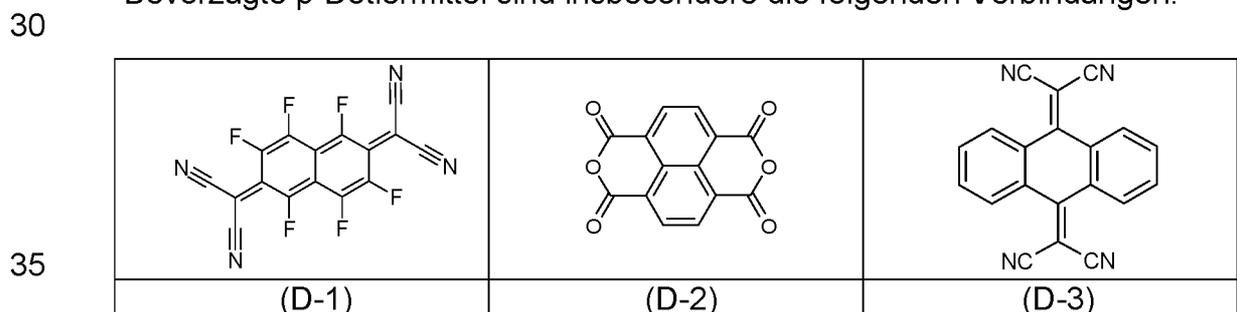
Ausführungsform enthält die organische Schicht, die die Verbindung der Formel (1) enthält, dann zusätzlich ein oder mehrere p-Dotiermittel. p-Dotiermittel, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind vorzugsweise solche organischen Elektronenakzeptorverbindungen, die in der Lage sind, eine oder mehrere der anderen Verbindungen in der Mischung zu oxidieren.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen von p-Dotiermitteln sind die in WO 2011/073149, EP 1968131, EP 2276085, EP 2213662, EP 1722602, EP 2045848, DE 102007031220, US 8044390, US 8057712, WO 2009/003455, WO 2010/094378, WO 2011/120709, US 2010/0096600, WO 2012/095143 und DE 102012209523 offenbarten Verbindungen.

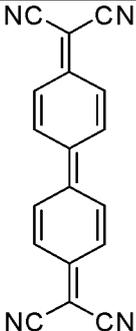
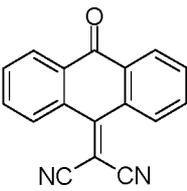
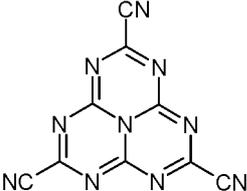
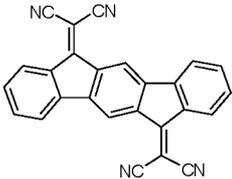
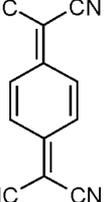
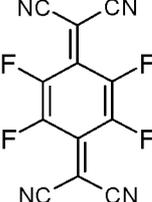
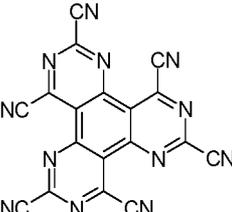
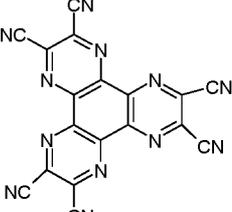
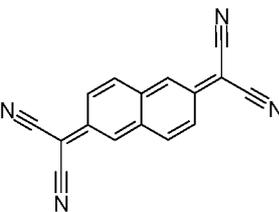
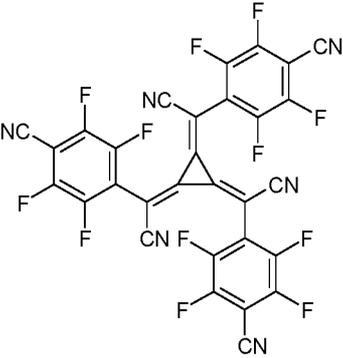
Besonders bevorzugte p-Dotiermittel sind Chinodimethanverbindungen, Azaindenofluorendione, Azaphenylene, Azatriphenylene, I₂, Metallhalogenide, vorzugsweise Übergangsmetallhalogenide, Metalloxide, vorzugsweise Metalloxide, die mindestens ein Übergangsmetall oder ein Metall der 3. Hauptgruppe enthalten, und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise Komplexe von Cu, Co, Ni, Pd und Pt mit Liganden, die mindestens ein Sauerstoffatom als Bindungsstelle enthalten. Bevorzugt werden ferner Übergangsmetalloxide als Dotiermittel, vorzugsweise Oxide von Rhenium, Molybdän und Wolfram, besonders bevorzugt Re₂O₇, MoO₃, WO₃ und ReO₃.

Die p-Dotiermittel liegen vorzugsweise in einer im Wesentlichen homogenen Verteilung in den p-dotierten Schichten vor. Dies kann z. B. durch Coevaporation des p-Dotiermittels und der Lochtransportmaterialmatrix erreicht werden.

Bevorzugte p-Dotiermittel sind insbesondere die folgenden Verbindungen:



- 50 -

5	 <p>(D-4)</p>	 <p>(D-5)</p>	 <p>(D-6)</p>
10	 <p>(D-7)</p>	 <p>(D-8)</p>	 <p>(D-9)</p>
15	 <p>(D-10)</p>	 <p>(D-11)</p>	 <p>(D-12)</p>
20 25	 <p>(D-13)</p>		

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung der Formel (1) als Lochtransportmaterial in Kombination mit einem Hexaazatriphenylderivat, wie in US 2007/0092755 beschrieben, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird hier das Hexaazatriphenylderivat in einer separaten Schicht eingesetzt.

35

- 51 -

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verbindung der Formel (1) in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial in Kombination mit einer oder mehreren emittierenden Verbindungen, vorzugsweise phosphoreszierenden Verbindungen, eingesetzt.

5

Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht liegt in diesem Fall zwischen 50,0 und 99,9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80,0 und 99,5 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 92,0 und 99,5 Vol.-% für fluoreszierende emittierende Schichten und zwischen 85,0 und 97,0 Vol.-% für phosphoreszierende emittierende Schichten.

10

Entsprechend liegt der Anteil der emittierenden Verbindung zwischen 0,1 und 50,0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 20,0 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 8,0 Vol.-% für fluoreszierende emittierende Schichten und zwischen 3,0 und 15,0 Vol.-% für phosphoreszierende emittierende Schichten.

15

Eine emittierende Schicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch Systeme umfassen, die eine Vielzahl von Matrixmaterialien (Mischmatrixsysteme) und/oder eine Vielzahl von emittierenden Verbindungen enthalten. Auch in diesem Fall sind in der Regel die emittierenden Verbindungen diejenigen, die den kleineren Anteil im System haben und die Matrixmaterialien diejenigen, die den größeren Anteil im System haben. In Einzelfällen kann jedoch der Anteil eines einzelnen Matrixmaterials im System geringer sein als der Anteil einer einzelnen emittierenden Verbindung.

20

25

Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel (1) als Bestandteil von Mischmatrixsystemen eingesetzt. Die Mischmatrixsysteme bestehen vorzugsweise aus zwei oder drei verschiedenen Matrixmaterialien, besonders bevorzugt aus zwei verschiedenen Matrixmaterialien.

30

Vorzugsweise ist in diesem Fall eines der beiden Materialien ein Material mit löchertransportierenden Eigenschaften und das andere Material ist ein Material mit elektronentransportierenden Eigenschaften. Die Verbindung der Formel (1) ist vorzugsweise das Matrixmaterial mit

35

- 52 -

löchertransportierenden Eigenschaften. Die gewünschten elektronentransportierenden und löchertransportierenden Eigenschaften der gemischten Matrixkomponenten können jedoch auch überwiegend oder vollständig in einer einzigen gemischten Matrixkomponente kombiniert sein, wobei die weitere(n) gemischte(n) Matrixkomponente(n) andere Funktionen erfüllt (erfüllen). Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können in einem Verhältnis von 1:50 bis 1:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1, noch bevorzugter 1:10 bis 1:1 und am meisten bevorzugt 1:4 bis 1:1 vorliegen. Bevorzugt werden Mischmatrixsysteme in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt. Eine Quelle für detailliertere Informationen über Mischmatrixsysteme ist die Anmeldung WO 2010/108579.

Die Mischmatrixsysteme können eine oder mehrere emittierende Verbindungen enthalten, vorzugsweise eine oder mehrere phosphoreszierende Verbindungen. Im Allgemeinen werden Mischmatrixsysteme bevorzugt in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt.

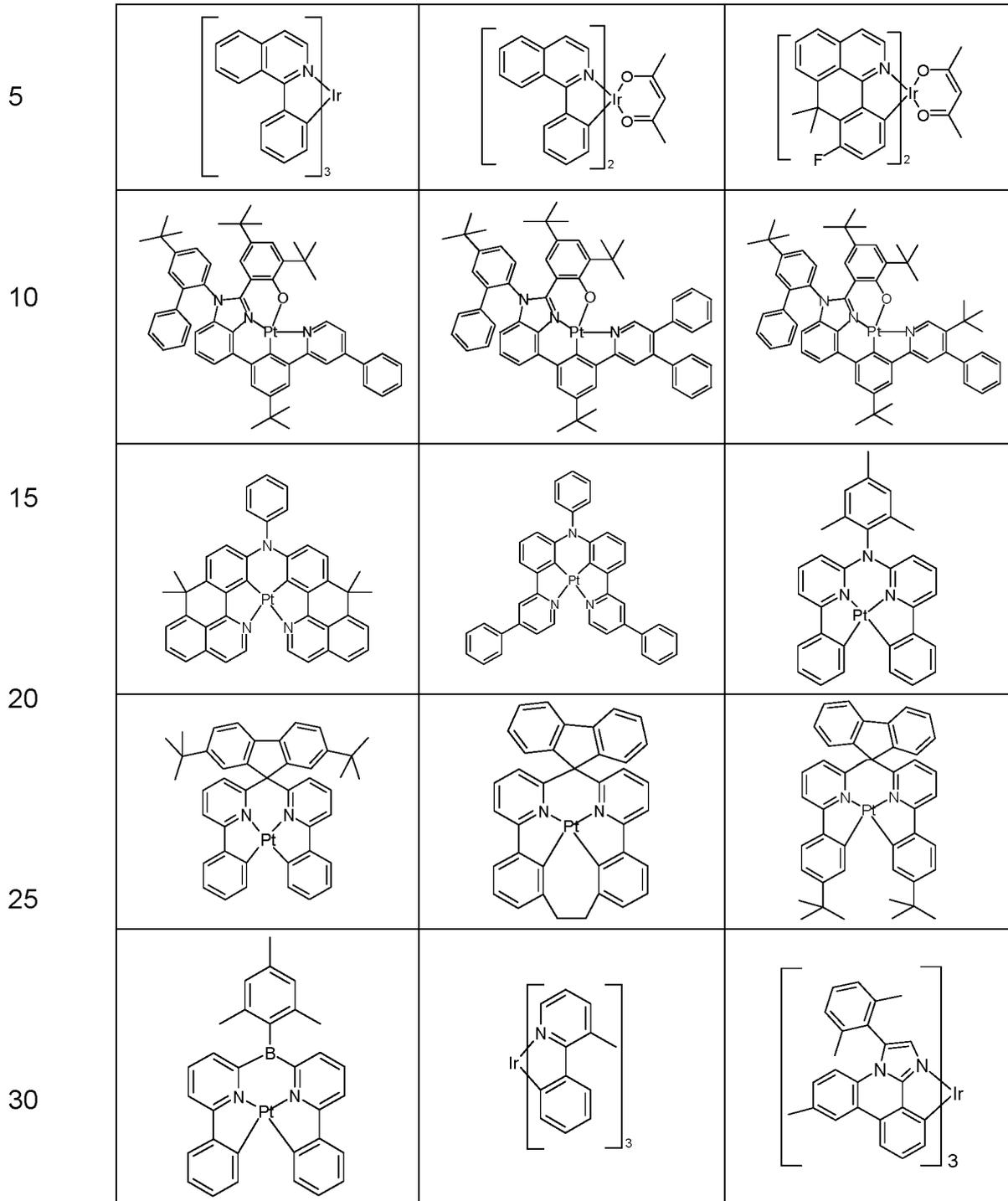
Besonders geeignete Matrixmaterialien, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixbestandteile eines Mischmatrixsystems verwendet werden können, werden aus den unten genannten bevorzugten Matrixmaterialien für phosphoreszierende Verbindungen oder den bevorzugten Matrixmaterialien für fluoreszierende Verbindungen ausgewählt, je nachdem, welche Art von emittierender Verbindung in dem Mischmatrixsystem verwendet wird.

Bevorzugte phosphoreszierende Verbindungen zur Verwendung in gemischten Matrixsystemen sind die gleichen, wie weiter oben als allgemein bevorzugte phosphoreszierende Emittiermaterialien beschrieben.

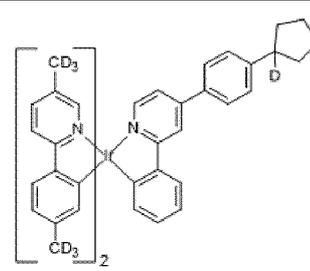
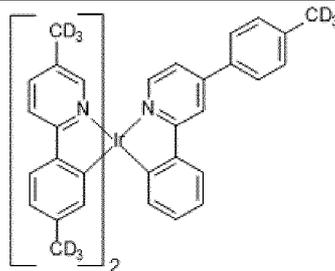
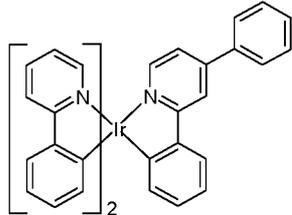
Bevorzugte Ausführungsformen der verschiedenen Funktionsmaterialien in der elektronischen Vorrichtung sind im Folgenden aufgeführt.

35

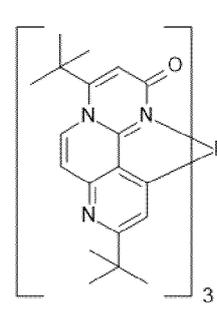
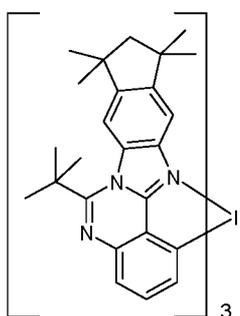
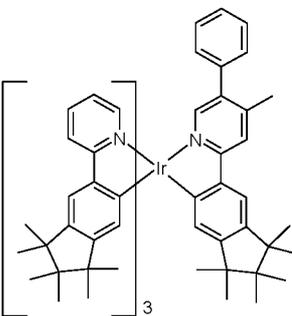
Beispiele für phosphoreszierende Verbindungen sind nachfolgend aufgeführt.



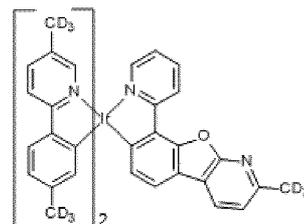
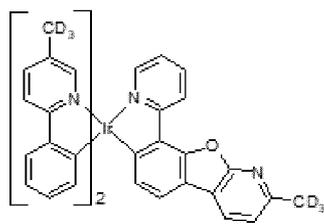
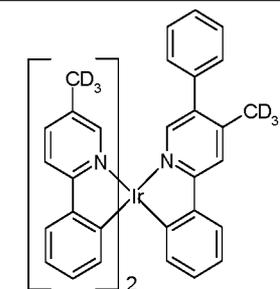
5



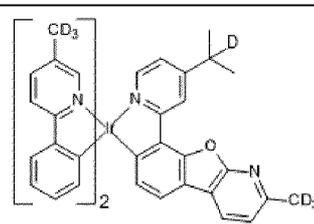
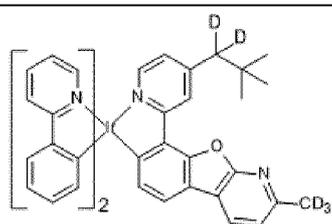
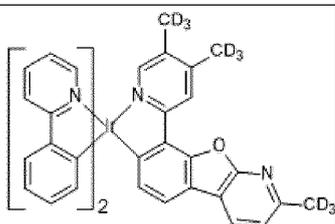
10



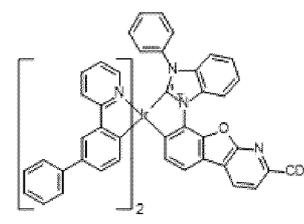
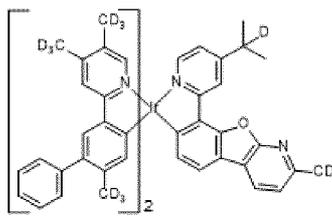
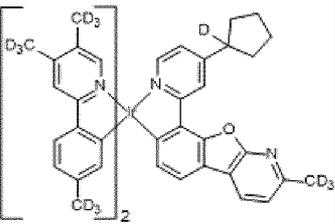
15



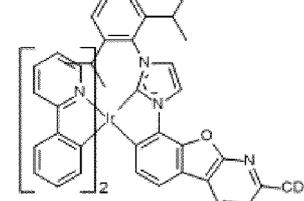
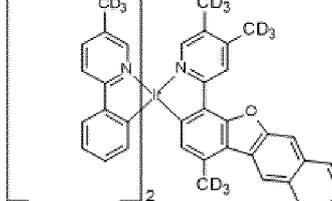
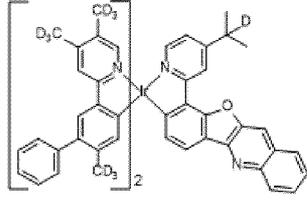
20



25

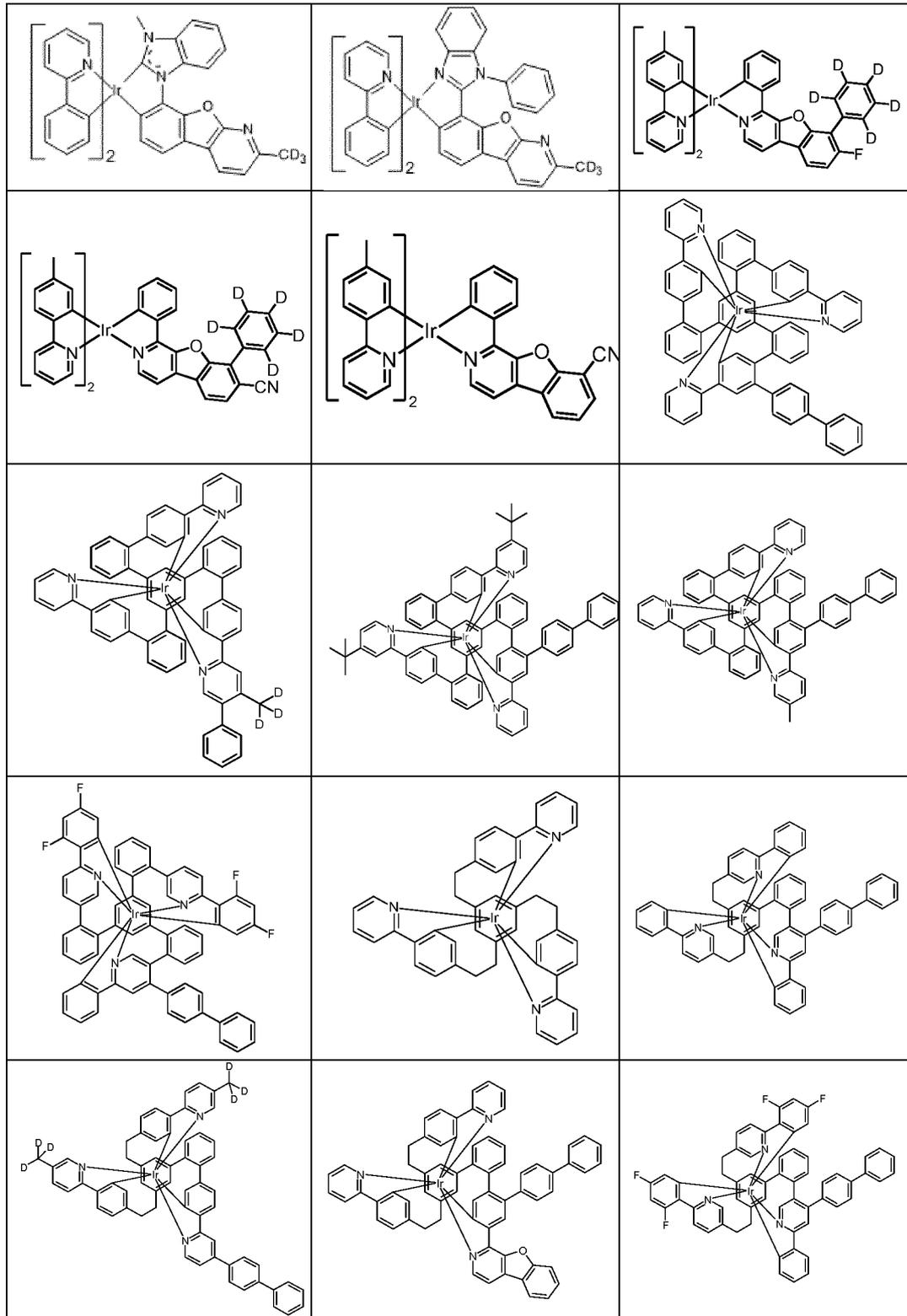


30

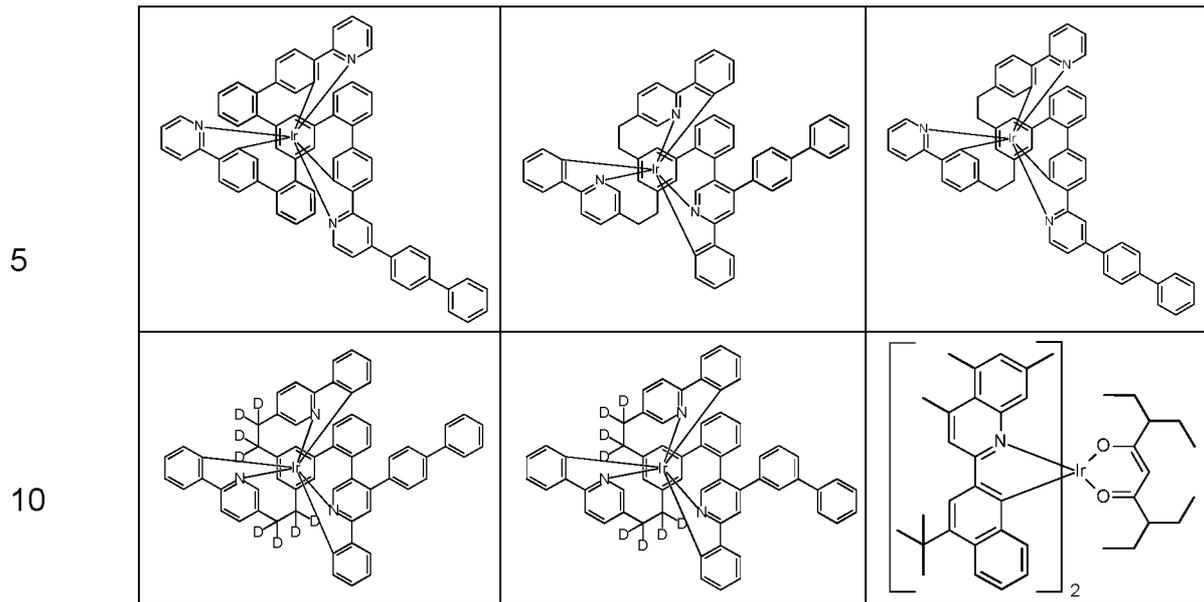


35

5
10
15
20
25
30
35



- 56 -



Bevorzugte fluoreszierende emittierende Verbindungen sind ausgewählt aus der Klasse der Arylamine. Unter einem Arylamin oder einem aromatischen Amin wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme enthält, die direkt an den Stickstoff gebunden sind. Vorzugsweise ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrenediamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin versteht man eine Verbindung, bei der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe, vorzugsweise in Position 9, gebunden ist. Unter einem aromatischen Anthracendiamin ist eine Verbindung zu verstehen, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in den Positionen 9, 10. Analog sind aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine definiert, bei denen die Diarylaminogruppen vorzugsweise in 1-Position oder 1,6-Position an das Pyren gebunden sind. Weitere bevorzugte emittierende Verbindungen sind Indenofluorenamine oder Fluorendiamine, beispielsweise nach WO 2006/108497 oder WO 2006/122630, Benzoidenofluorenamine oder -fluorendiamine,

5 beispielsweise nach WO 2008/006449, und Dibenzoidenofluorenamine oder -diamine, beispielsweise nach WO 2007/140847, sowie die in WO 2010/012328 offenbarten Indenofluorenderivate mit kondensierten Arylgruppen. Ebenso bevorzugt sind die in WO 2012/048780 und in WO 2013/185871 offenbarten Pyrenearylamine. Ebenfalls bevorzugt sind die in WO 2014/037077 offenbarten Benzoidenofluorenamine, die in WO 2014/106522 offenbarten Benzofluorenamine, die in WO 2014/111269 und in WO 2017/036574 offenbarten verlängerten Benzoidenofluorene, die in WO 2017/028940 und in WO 2017/028941 offenbarten Phenoxazine und die in WO 2016/150544 offenbarten an Furaneinheiten oder an Thiopheneinheiten gebundenen Fluorderivate. Weiterhin können Bor-Verbindungen gemäß WO2020208051, WO2015102118, WO2016152418, WO2018095397, WO2019004248, WO2019132040, US20200161552, WO2021089450 Verwendung finden.

15 Nützliche Matrixmaterialien, vorzugsweise für fluoreszierende Verbindungen, umfassen Materialien verschiedener Substanzklassen. Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoaryle (z.B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren nach EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoaryle mit anellierten aromatischen Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z.B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z.B. gemäß 20 WO 2004/081017), der lochleitenden Verbindungen (z.B. gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide etc. (zum Beispiel nach WO 25 2005/084081 und WO 2005/084082), die Atropisomere (zum Beispiel nach WO 2006/048268), die Boronsäurederivate (zum Beispiel nach WO 2006/117052) oder die Benzanthracene (zum Beispiel nach WO 2008/145239). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene mit Naphthalin, Anthracen, 30 Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomeren dieser Verbindungen, den Oligoarylenvinylene, den Ketonen, den Phosphinoxiden und den Sulfoxiden. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, die Anthracen, Benzanthracen, Benzophenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere 35 dieser Verbindungen umfassen. Unter einem Oligoarylen ist im Rahmen

- 58 -

5 der vorliegenden Erfindung eine Verbindung zu verstehen, in der mindestens drei Aryl- oder Arylengruppen miteinander verbunden sind. Weiter bevorzugt sind die in WO 2006/097208, WO 2006/131192, WO 2007/065550, WO 2007/110129, WO 2007/065678, WO 2008/145239, WO 2009/100925, WO 2011/054442 und EP 1553154 offenbarten Anthracenderivate, die in EP 1749809, EP 1905754 und US 2012/0187826 offenbarten Pyrenverbindungen, die in WO 2015/158409 offenbarten Benzanthracenylanthracenverbindungen, die in WO 2017/025165 offenbarten Indenobenzofurane und die in WO 2017/036573 offenbarten Phenanthrylanthracene.

10 Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Verbindungen sind, ebenso wie Verbindungen gemäß Formel (1), aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder 15 WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl) oder WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder WO 2013/041176, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109, 20 WO 2011/000455, WO 2013/041176 oder WO 2013/056776, Azacarbazol-derivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754, 25 WO 2008/056746, WO 2010/015306, WO 2011/057706, WO 2011/060859 oder WO 2011/060877, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, verbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß WO 2011/042107, WO 30 2011/060867, WO 2011/088877 und WO 2012/143080, Triphenylen-derivate, z. B. gemäß WO 2012/048781, Lactame, z. B. gemäß WO 2011/116865 oder WO 2011/137951, oder Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2015/169412, WO 2016/015810, WO 2016/023608, WO 2017/148564 oder WO 2017/148565. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter 35

- 59 -

emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein oder eine Verbindung, die nicht oder nicht in wesentlichem Umfang am Ladungstransport teilnimmt, wie beispielsweise in WO 2010/108579 beschrieben.

5 Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- oder Lochtransportschicht oder in der Elektronensperrschicht oder in der Elektronentransportschicht des erfindungsgemäßen elektronischen Bauelements verwendet werden können, sind neben den Verbindungen der Formel (1) zum Beispiel die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010, oder andere Materialien, wie sie in diesen Schichten
10 gemäß dem Stand der Technik verwendet werden.

Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße OLED zwei oder mehr verschiedene löchertransportierende Schichten. Die Verbindung der Formel (1) kann dabei in einer oder mehreren oder in allen
15 löchertransportierenden Schichten verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Verbindung der Formel (1) in genau einer oder genau zwei löchertransportierenden Schichten eingesetzt, und in den weiteren vorhandenen löchertransportierenden Schichten werden andere Verbindungen, vorzugsweise aromatische Aminverbindungen, eingesetzt. Weitere Verbindungen, die neben den
20 Verbindungen der Formel (1) vorzugsweise in löchertransportierenden Schichten der erfindungsgemäßen OLEDs eingesetzt werden, sind insbesondere Indenofluorenamin-Derivate (z.B. nach WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate,
25 Hexaazatriphenylen-Derivate (z.B. nach WO 01/049806), Aminderivate mit anellierten Aromaten (zum Beispiel nach US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (zum Beispiel nach WO 08/006449), Dibenzoindenofluorenamine (zum Beispiel nach WO 07/140847), Spirobifluorenamine (zum Beispiel nach WO
30 2012/034627 oder WO 2013/120577), Fluorenamine (zum Beispiel nach WO 2014/015937, WO 2014/015938, WO 2014/015935 und WO 2015/082056), Spirodibenzopyranamine (zum Beispiel gemäß WO 2013/083216), Dihydroacridin-Derivate (zum Beispiel gemäß WO 2012/150001), Spirodibenzofurane und Spirodibenzothiophene (zum
35 Beispiel nach WO 2015/022051, WO 2016/102048 und WO

- 60 -

5 2016/131521), Phenanthrendiarylamine (zum Beispiel nach WO 2015/131976), Spirotribenzotropolone (zum Beispiel gemäß WO 2016/087017), Spirobifluorene mit meta-Phenyldiamingruppen (zum Beispiel gemäß WO 2016/078738), Spirobisacridine (zum Beispiel gemäß WO 2015/158411), Xanthendiarylamine (zum Beispiel gemäß WO 2014/072017), und 9,10-Dihydroanthracen-Spiroverbindungen mit Diarylaminogruppen gemäß WO 2015/086108.

10 Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von durch Diarylaminogruppen in 4-Position substituierten Spirobifluorenen als löchertransportierende Verbindungen, insbesondere die Verwendung derjenigen Verbindungen, die in WO 2013/120577 beansprucht und offenbart sind, und die Verwendung von durch Diarylaminogruppen in 2-Position substituierten Spirobifluorenen als löchertransportierende Verbindungen, insbesondere die Verwendung derjenigen Verbindungen, die in WO 2012/034627 beansprucht und offenbart sind.

20 Als Materialien für die Elektronentransportschicht können alle Materialien verwendet werden, die nach dem Stand der Technik als Elektronentransportmaterialien in der Elektronentransportschicht eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Aluminiumkomplexe, z.B. Alq₃, Zirkoniumkomplexe, z.B. Zr_q4, Lithiumkomplexe, z.B. Liq, Benzimidazol-Derivate, Triazin-Derivate, Pyrimidin-Derivate, Pyridin-Derivate, Pyrazin-Derivate, Chinoxalin-Derivate, Chinolin-Derivate, Oxadiazol-Derivate, aromatische Ketone, Lactame, Borane, 25 Diazaphosphol-Derivate und Phosphinoxid-Derivate. Weitere geeignete Materialien sind Derivate der vorgenannten Verbindungen, wie sie in JP 2000/053957, WO 2003/060956, WO 2004/028217, WO 2004/080975 und WO 2010/072300 offenbart sind.

30 Bevorzugte Kathoden des elektronischen Bauelements sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder Mehrschichtstrukturen aus verschiedenen Metallen, z. B. Erdalkalimetallen, Alkalimetallen, Hauptgruppenmetallen oder Lanthanoiden (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Zusätzlich geeignet sind Legierungen aus einem Alkali- 35 oder Erdalkalimetall und Silber, z. B. eine Legierung aus Magnesium und

- 61 -

5 Silber. Bei Mehrschichtstrukturen können neben den genannten Metallen auch weitere Metalle mit einer relativ hohen Austrittsarbeit verwendet werden, z. B. Ag oder Al, wobei in der Regel Kombinationen der Metalle wie z. B. Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag eingesetzt werden. Es kann auch vorteilhaft sein, eine dünne Zwischenschicht aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstante zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter einzuführen. Beispiele für geeignete Materialien sind Alkali- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃ usw.). Es ist auch möglich, Lithiumchinolinat (LiQ) zu diesem Zweck zu verwenden. Die Schichtdicke dieser Schicht liegt vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 nm.

15 Bevorzugte Anoden sind Materialien mit einer hohen Austrittsarbeit. Vorzugsweise hat die Anode eine Austrittsarbeit von mehr als 4,5 eV gegen Vakuum. Dazu eignen sich erstens Metalle mit hohem Redoxpotential, z. B. Ag, Pt oder Au. Zum anderen können auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt werden. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um die Bestrahlung des organischen Materials (organische Solarzelle) oder die Emission von Licht (OLED, O-Laser) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige Metallmischoxide. Besonders bevorzugt werden Indiumzinnoxid (ITO) oder Indiumzinkoxid (IZO). Weiter bevorzugt werden leitfähig dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähig dotierte Polymere. Darüber hinaus kann die Anode auch aus zwei oder mehr Schichten bestehen, zum Beispiel aus einer inneren Schicht aus ITO und einer äußeren Schicht aus einem Metalloxid, vorzugsweise Wolframoxid, Molybdänoxid oder Vanadiumoxid.

30 Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und abschließend versiegelt, um schädliche Einflüsse durch Wasser und Luft auszuschließen.

35 In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie

- 62 -

sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. den oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen einsetzen.

5

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

10

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

15

20

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

25

30

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

35

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

5 Erfindungsgemäß können die elektronischen Vorrichtungen, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) enthalten, in Displays, als Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen und als Lichtquellen in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen (z.B. Lichttherapie) eingesetzt werden.

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch einen oder mehrere der folgenden Eigenschaften aus:

15

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen führen zu langen Lebensdauern.
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen führen zu hohen Effizienzen, insbesondere zu einer hohen EQE.
3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen führen zu geringen Betriebs-

20

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. Die Metallkomplexe werden zusätzlich unter Ausschluss von Licht bzw. unter Gelblicht gehandhabt. Die Lösungsmittel und Reagenzien

35

- 64 -

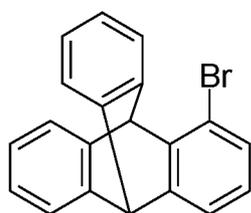
können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die jeweiligen Angaben in eckigen Klammern bzw. die zu einzelnen Verbindungen angegebenen Nummern beziehen sich auf die CAS-Nummern der literaturbekannten Verbindungen. Bei Verbinden die mehrere enantiomere, diastereomere oder tautomere Formen aufweisen können wird eine Form stellvertretend gezeigt.

5

Literaturbekannte Synthone LS:

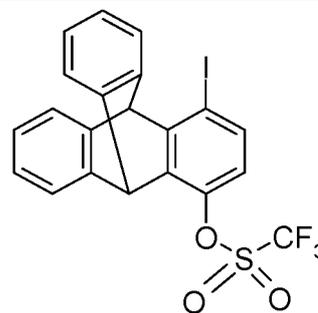
10

LS1



21192-04-1

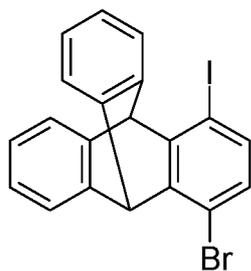
LS2



1370032-72-6

15

LS3



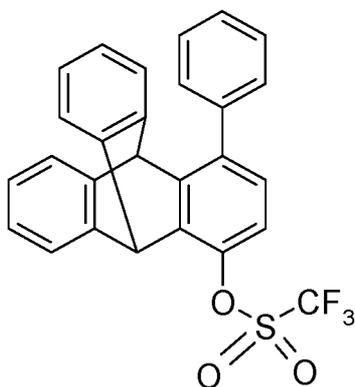
56564-84-2

20

25

A) Synthese von Synthonen S:**Beispiel S1:**

30

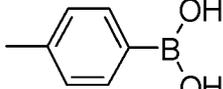
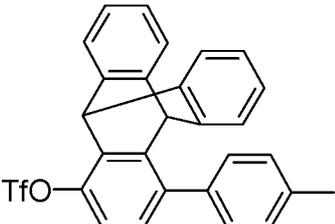
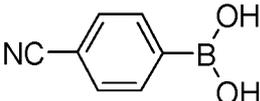
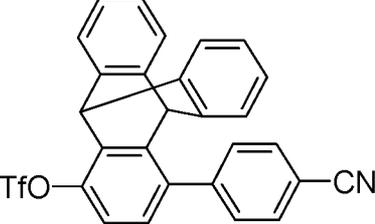
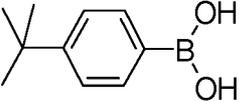
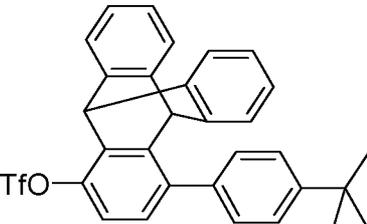


35

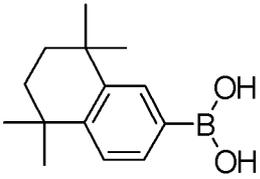
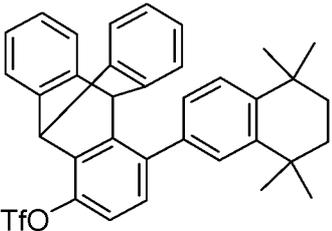
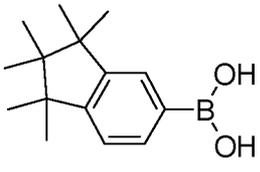
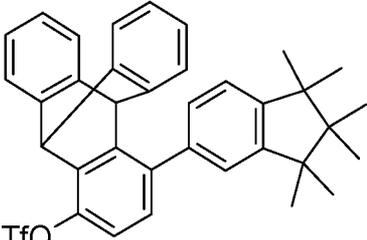
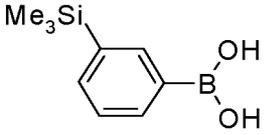
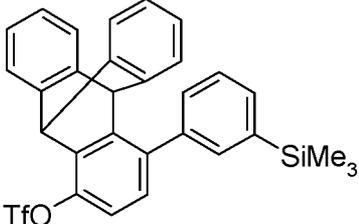
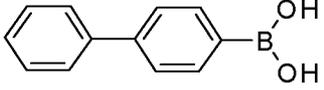
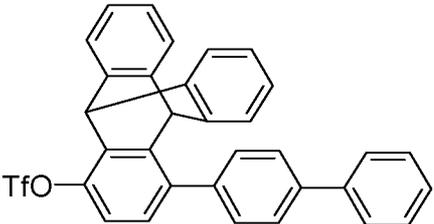
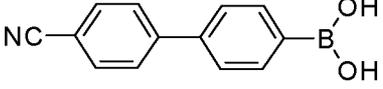
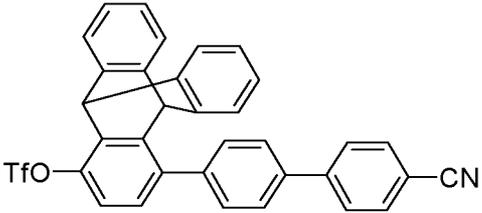
- 65 -

Ein gut gerührtes Gemisch aus 52.8 g (100 mmol) LS2, 12.8 g (105 mmol) Phenylboronsäure [98-80-6], 48.9 g (150 mmol) Cäsiumcarbonat, wasserfrei, 1.43 g (2 mmol) Bis(triphenylphosphino)palladiumdichlorid, 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 400 ml THF wird 24 h bei 60 °C gerührt. Nach vollständigem Umsatz saugt man noch heiß über ein mit THF vorgeschlämmtes Celite-Bett ab, engt das Filtrat zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in 500 ml Dichlormethan (DCM) auf, wäscht zweimal mit je 200 ml Wasser, einmal mit 100 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Natriumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel über ein mit DCM vorgeschlämmtes Kieselgel-Bett ab, engt das Filtrat langsam ein, ersetzt das DCM sukzessive mit ca. 200 ml Methanol, saugt das auskristallisierte Produkt ab, wäscht mit wenig Methanol nach und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 44.5 g (93 mmol) 93 %; Reinheit: ca. 97 % ig n. ¹H-NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

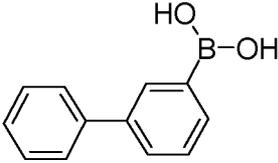
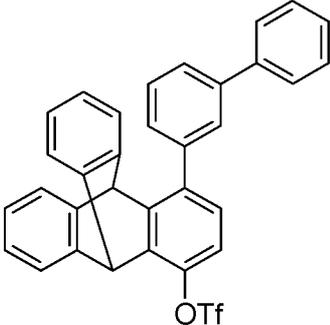
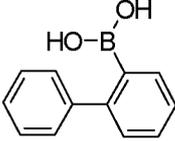
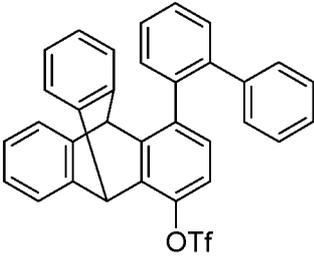
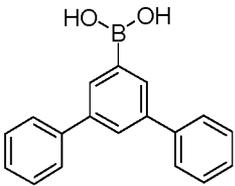
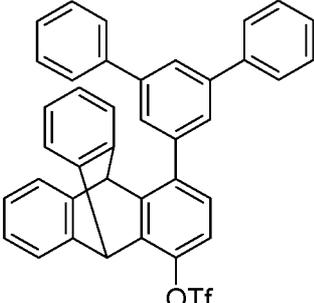
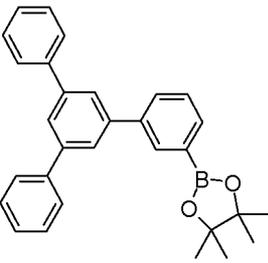
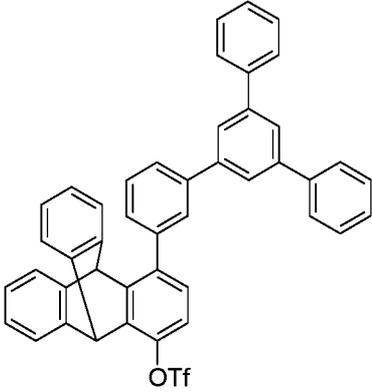
Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
S2	LS2  5720-05-8		95 %
S3	LS2  126747-14-6		90 %
S4	LS2  123324-71-0		91 %

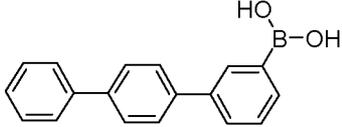
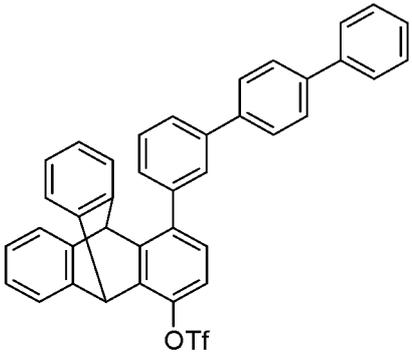
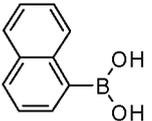
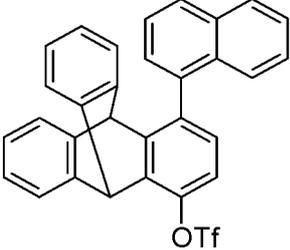
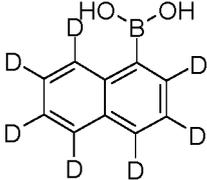
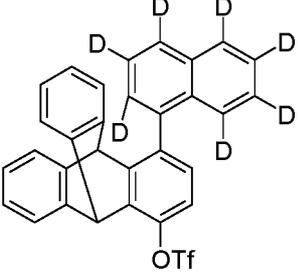
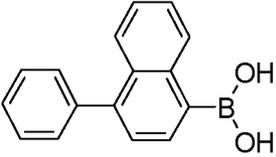
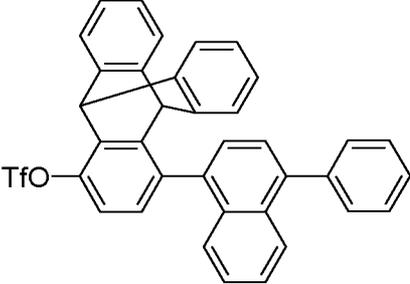
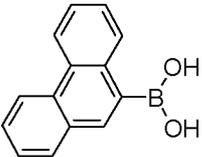
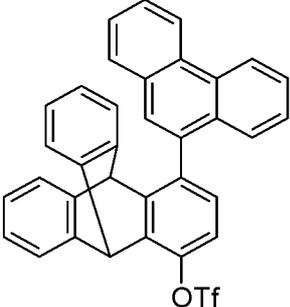
35

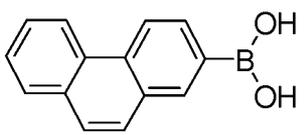
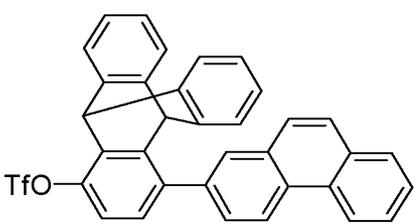
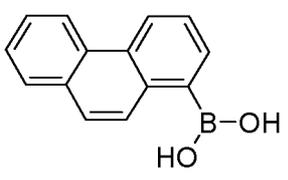
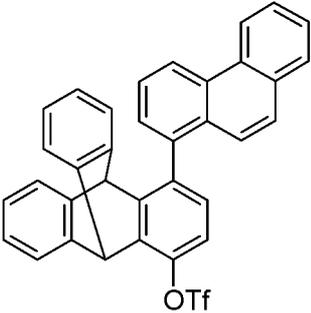
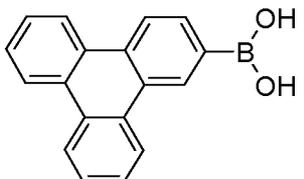
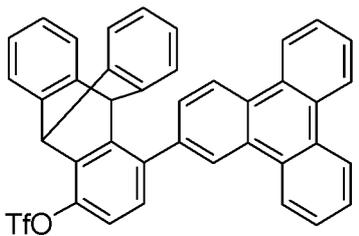
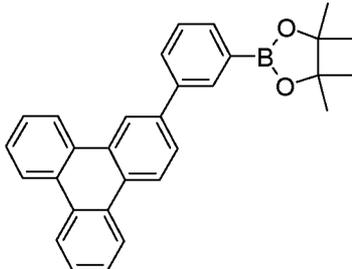
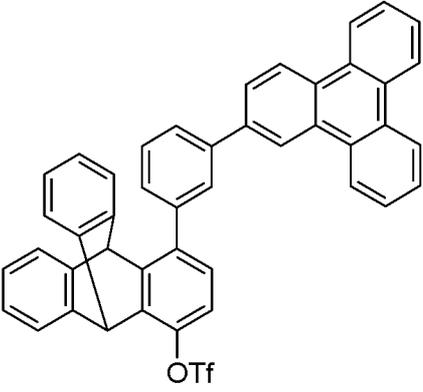
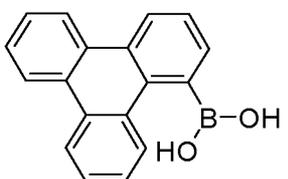
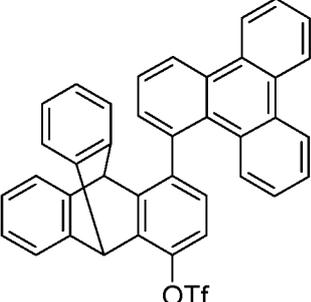
5	<p>S5</p> <p>LS2</p>  <p>169126-63-0</p>	 <p>TfO</p>	94 %
10	<p>S6</p> <p>LS2</p>  <p>1562418-16-9</p>	 <p>TfO</p>	93 %
15	<p>S7</p> <p>LS2</p>  <p>177171-16-3</p>	 <p>TfO</p> <p>SiMe₃</p>	65 %
20	<p>S8</p> <p>LS2</p>  <p>5122-94-1</p>	 <p>TfO</p>	94 %
25	<p>S9</p> <p>LS2</p>  <p>406482-73-3</p>	 <p>TfO</p> <p>CN</p>	88 %

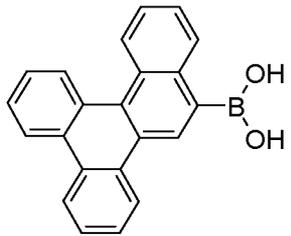
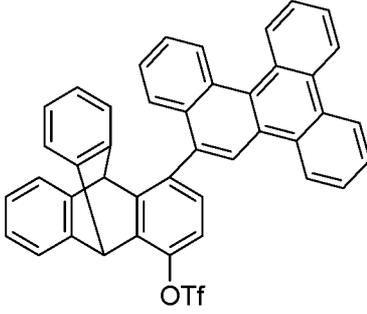
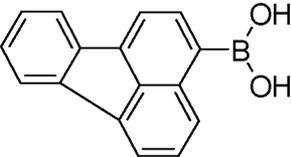
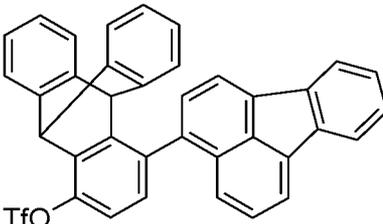
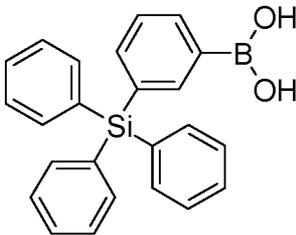
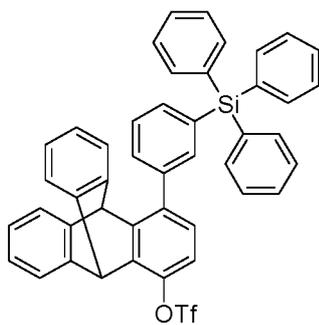
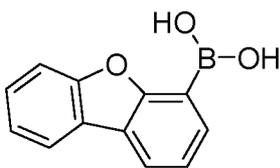
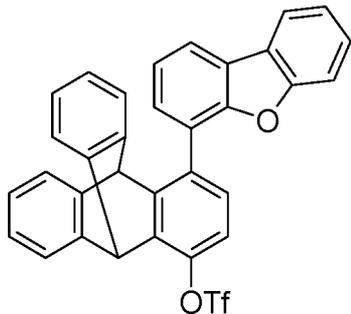
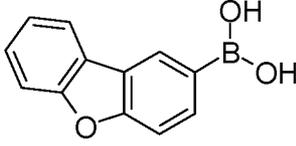
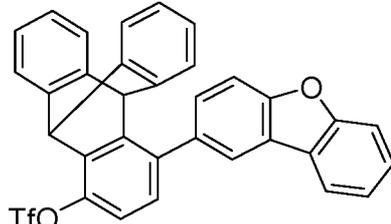
30

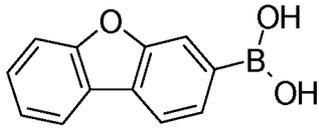
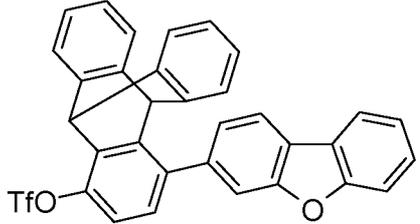
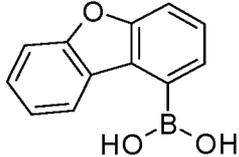
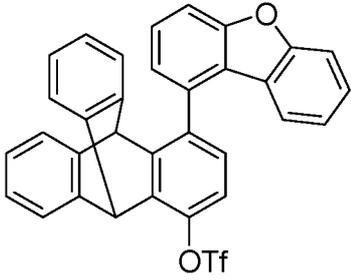
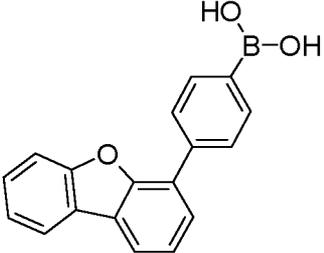
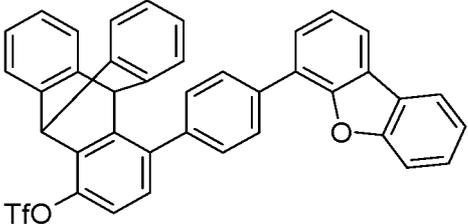
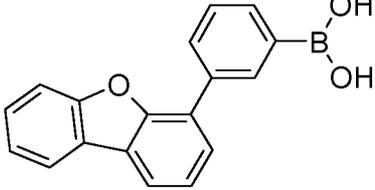
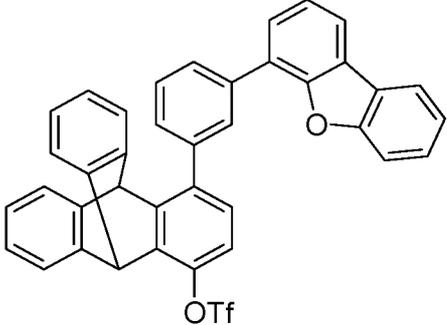
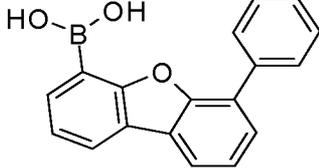
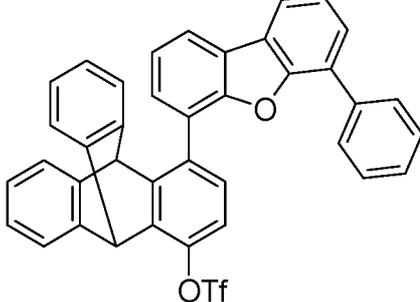
35

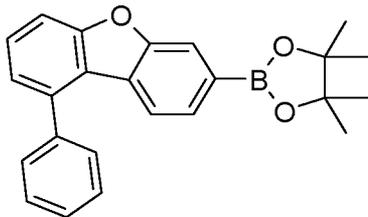
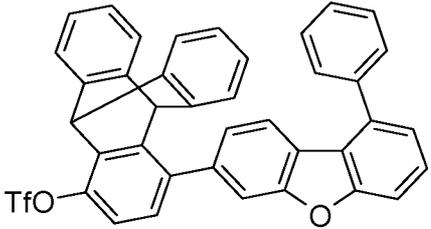
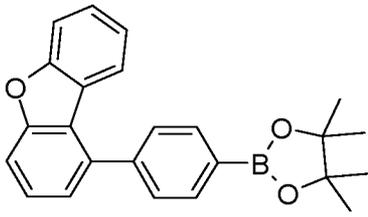
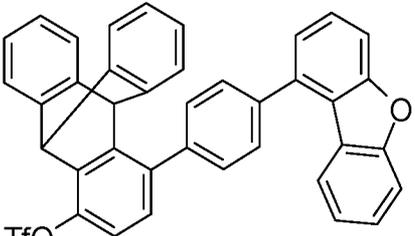
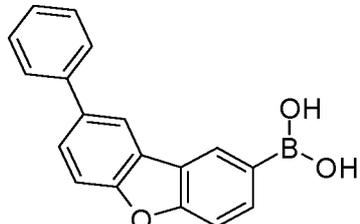
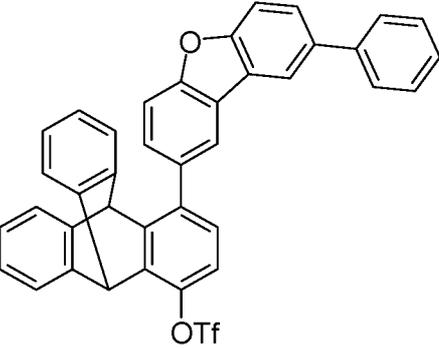
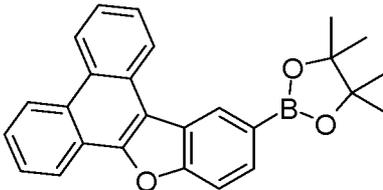
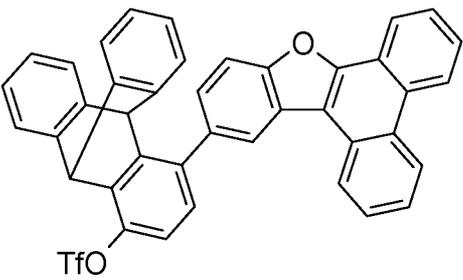
<p>5</p>	<p>LS2</p>  <p>5122-95-2</p>	 <p>OTf</p>	<p>85%</p>
<p>10</p>	<p>LS2</p>  <p>914675-52-8</p>	 <p>OTf</p>	<p>93 %</p>
<p>15</p> <p>20</p>	<p>LS2</p>  <p>128388-545</p>	 <p>OTf</p>	<p>90 %</p>
<p>25</p> <p>30</p> <p>35</p>	<p>LS2</p>  <p>1257248-43-3</p>	 <p>OTf</p>	<p>87 %</p>

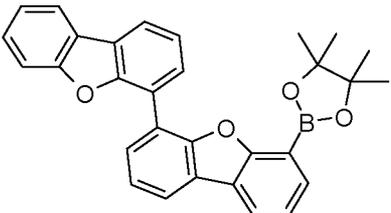
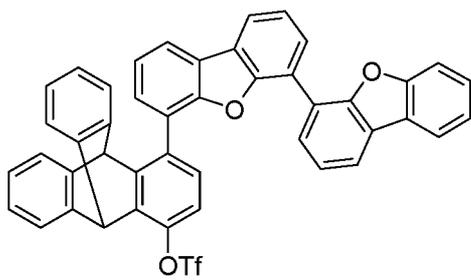
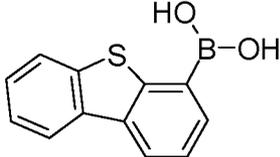
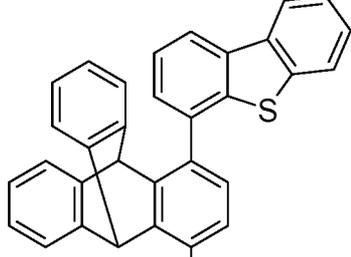
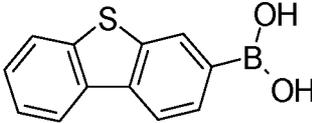
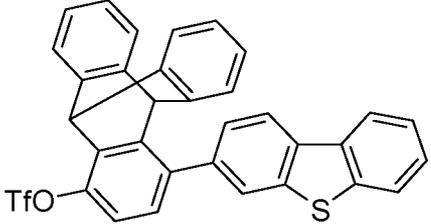
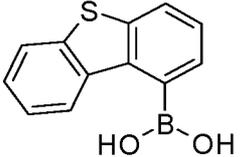
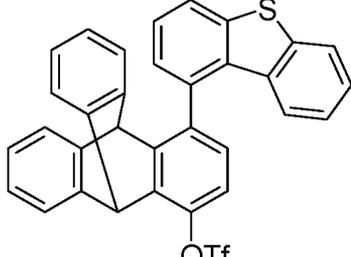
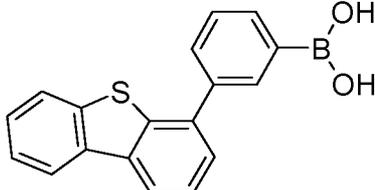
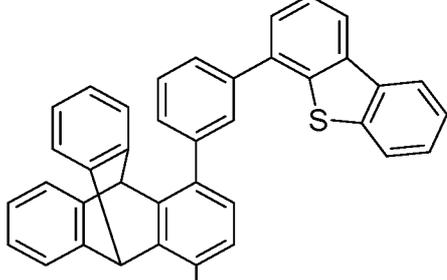
<p>5</p>	<p>LS2</p>  <p>881911-81-5</p>		<p>90 %</p>
<p>10</p>	<p>LS2</p>  <p>13922-41-3</p>		<p>92 %</p>
<p>15</p>	<p>LS2</p>  <p>1280709-91-2</p>		<p>93 %</p>
<p>20</p>	<p>LS2</p>  <p>372521-91-0</p>		<p>95 %</p>
<p>30</p>	<p>LS2</p>  <p>68572-87-2</p>		<p>91 %</p>

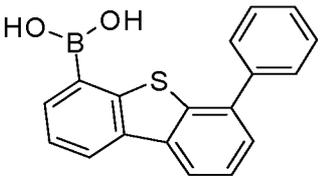
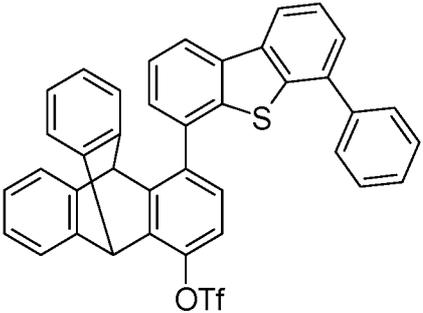
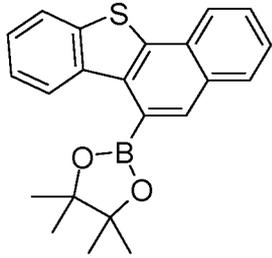
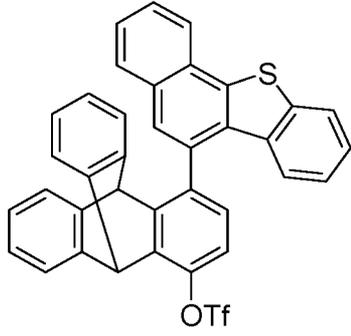
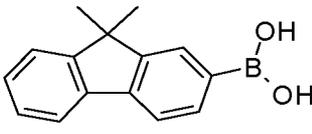
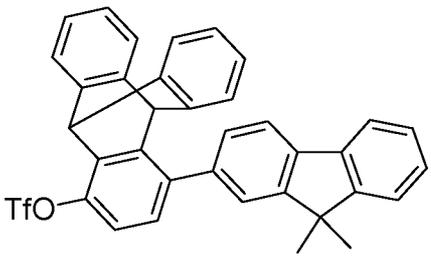
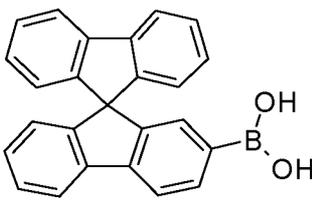
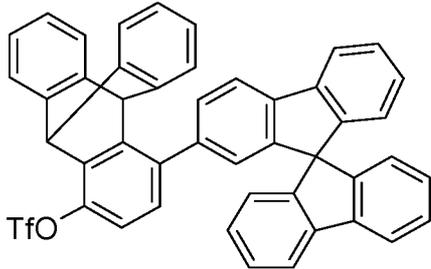
5	<p style="text-align: center;">LS2</p>  <p style="text-align: center;">1188094-10-1</p>		<p style="text-align: center;">93 %</p>
10	<p style="text-align: center;">LS2</p>  <p style="text-align: center;">146746-63-6</p>		<p style="text-align: center;">94 %</p>
15	<p style="text-align: center;">LS2</p>  <p style="text-align: center;">654664-63-8</p>		<p style="text-align: center;">96 %</p>
20	<p style="text-align: center;">LS2</p>  <p style="text-align: center;">1115639-92-3</p>		<p style="text-align: center;">89 %</p>
30	<p style="text-align: center;">LS2</p>  <p style="text-align: center;">1430392-46-3</p>		<p style="text-align: center;">68 %</p>

5	<p style="text-align: center;">LS2</p>  <p style="text-align: center;">1152130-45-4</p>		88 %
10	<p style="text-align: center;">LS2</p>  <p style="text-align: center;">359012-63-8</p>		90 %
15	<p style="text-align: center;">LS2</p>  <p style="text-align: center;">1253912-58-1</p>		73 %
25	<p style="text-align: center;">LS2</p>  <p style="text-align: center;">100124-06-9</p>		90 %
35	<p style="text-align: center;">LS2</p>  <p style="text-align: center;">402936-15-6</p>		

5	<p>LS2</p>  <p>395087-89-5</p>		86 %
10	<p>LS2</p>  <p>162607-19-4</p>		80 %
15	<p>LS2</p>  <p>796071-96-0</p>		87 %
25	<p>LS2</p>  <p>1271726-52-3</p>		85 %
30	<p>LS2</p>  <p>1010068-85-5</p>		80 %

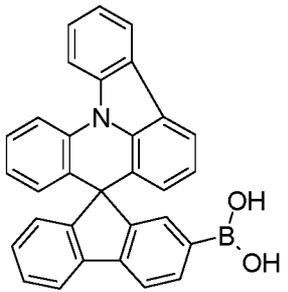
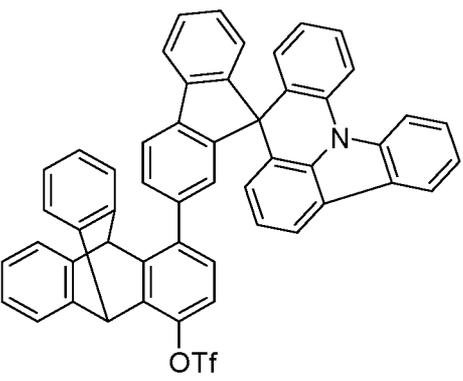
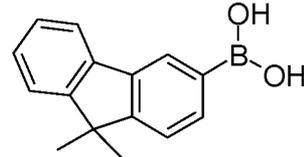
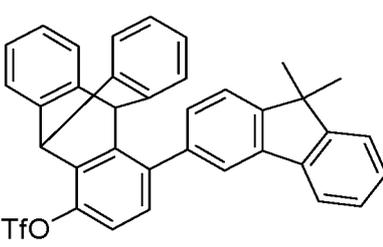
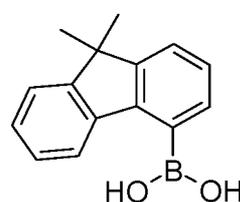
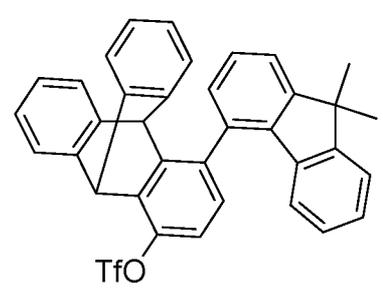
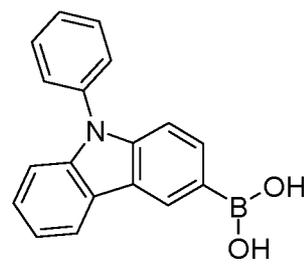
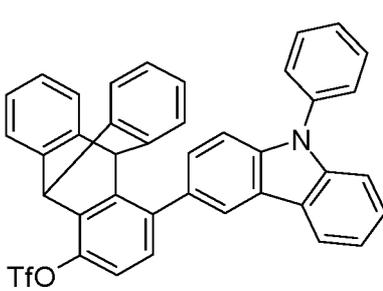
<p>5</p> <p>S34</p>	<p>LS2</p>  <p>2360830-98-2</p>	 <p>TfO</p>	<p>90 %</p>
<p>10</p> <p>S35</p> <p>15</p>	<p>LS2</p>  <p>2186731-24-6</p>	 <p>TfO</p>	<p>91 %</p>
<p>20</p> <p>S36</p>	<p>LS2</p>  <p>1199349-99-9</p>	 <p>OTf</p>	<p>89 %</p>
<p>25</p> <p>S37</p> <p>30</p>	<p>LS2</p>  <p>1846603-10-8</p>	 <p>TfO</p>	<p>92 %</p>

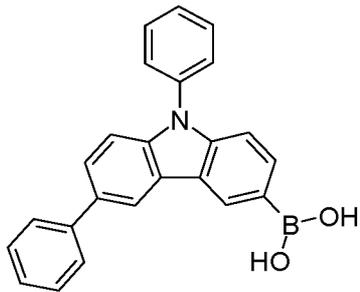
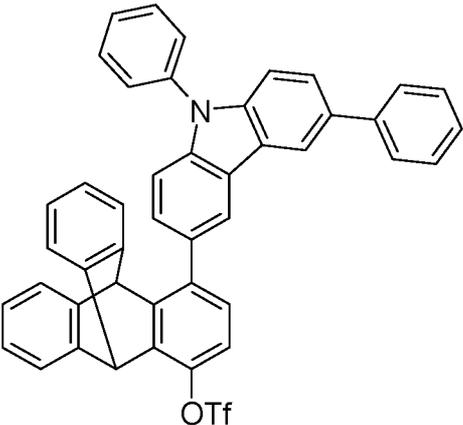
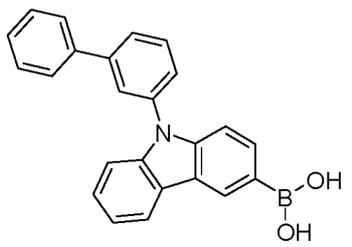
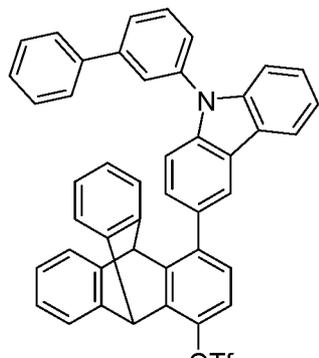
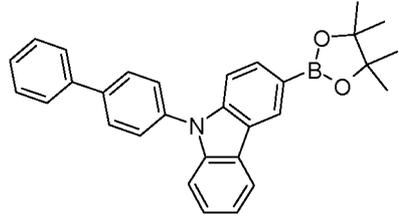
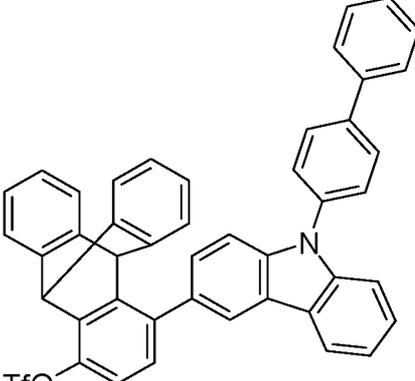
<p>5</p>	<p>LS2</p>  <p>2226031-08-7</p>	 <p>OTf</p>	<p>88 %</p>
<p>10</p>	<p>LS2</p>  <p>108847-20-7</p>	 <p>OTf</p>	<p>85 %</p>
<p>15</p>	<p>LS2</p>  <p>108847-24-1</p>	 <p>TfO</p>	<p>86 %</p>
<p>25</p>	<p>LS2</p>  <p>1245943-60-5</p>	 <p>OTf</p>	<p>70 %</p>
<p>30</p>	<p>LS2</p>  <p>1307859-67-1</p>	 <p>OTf</p>	<p>86 %</p>

<p>5</p>	<p>LS2</p>  <p>1115640-18-0</p>	 <p>OTf</p>	<p>88 %</p>
<p>10</p>	<p>LS2</p>  <p>1821151-81-8</p>	 <p>OTf</p>	<p>75 %</p>
<p>20</p>	<p>LS2</p>  <p>333432-28-3</p>	 <p>TfO</p>	<p>92 %</p>
<p>25</p>	<p>LS2</p>  <p>236389-21-2</p>	 <p>TfO</p>	<p>90 %</p>

30

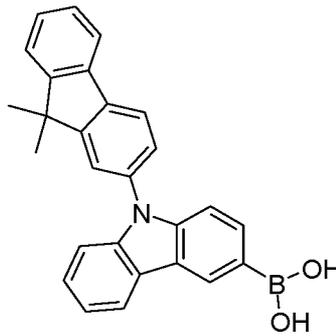
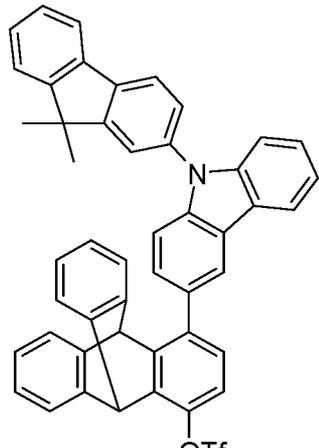
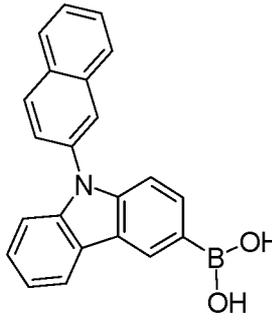
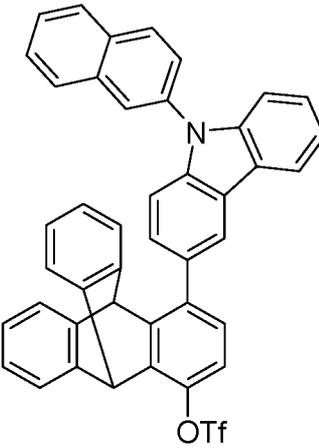
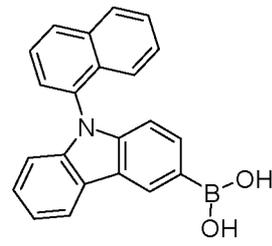
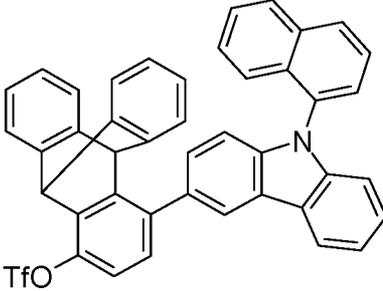
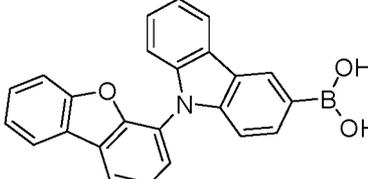
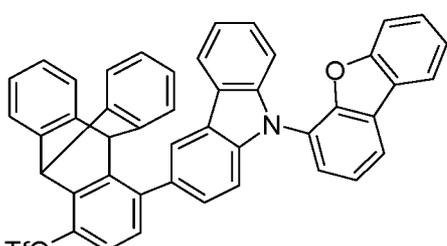
35

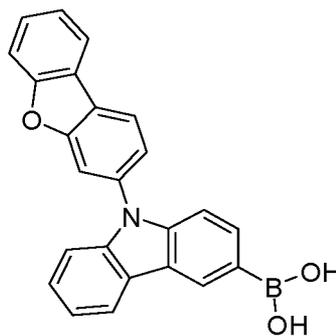
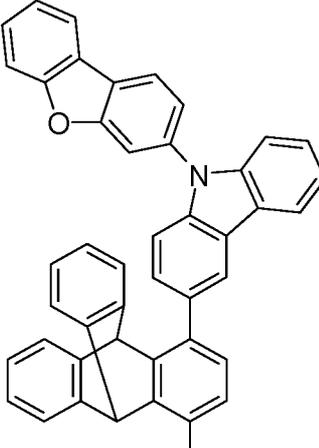
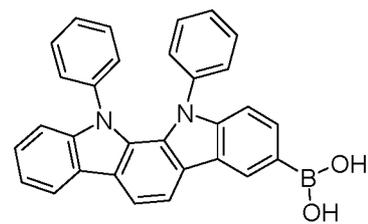
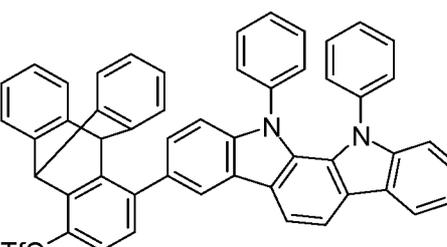
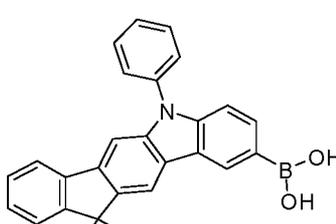
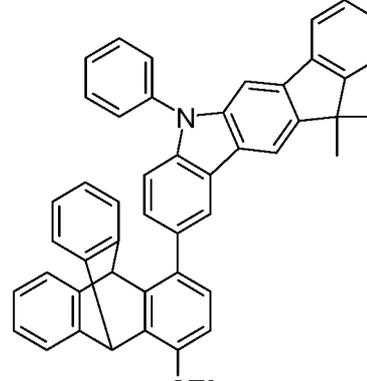
<p>5</p> <p>S47</p>	<p>LS2</p>  <p>1520030-54-9</p>		<p>90 %</p>
<p>10</p> <p>S48</p> <p>15</p>	<p>LS2</p>  <p>1251773-34-8</p>		<p>91 %</p>
<p>20</p> <p>S49</p>	<p>LS2</p>  <p>1246022-50-3</p>		<p>82 %</p>
<p>25</p> <p>S50</p> <p>30</p>	<p>LS2</p>  <p>854952-58-2</p>		<p>87 %</p>

<p>5</p> <p>S51</p>	<p>LS2</p>  <p>81359833-28-5</p>	 <p>OTf</p>	<p>85 %</p>
<p>10</p> <p>S52</p> <p>15</p>	<p>LS2</p>  <p>1416814-68-0</p>	 <p>OTf</p>	<p>87 %</p>
<p>20</p> <p>S53</p> <p>25</p>	<p>LS2</p>  <p>1391729-66-0</p>	 <p>TfO</p>	<p>88 %</p>

30

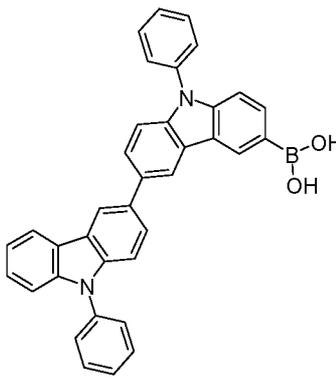
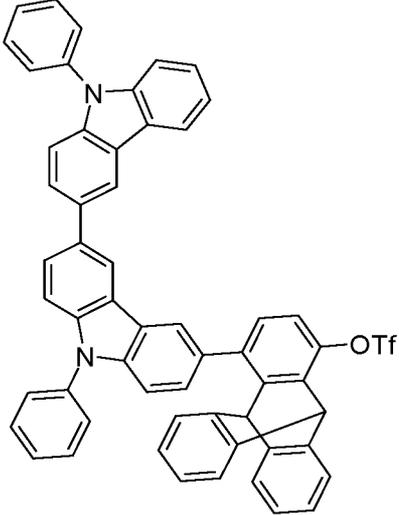
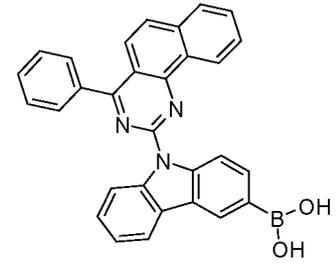
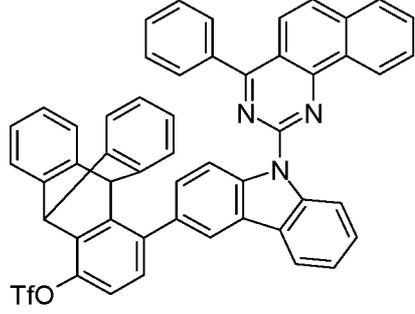
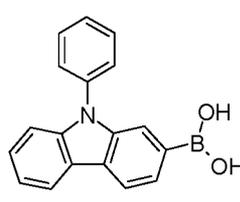
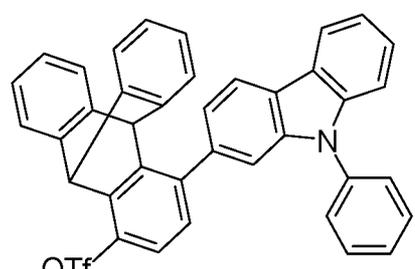
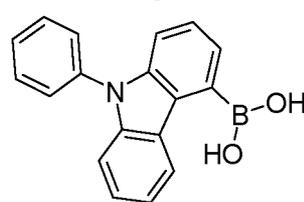
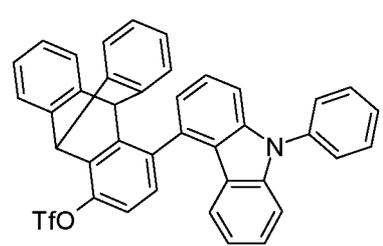
35

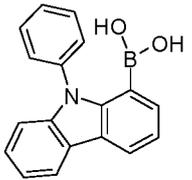
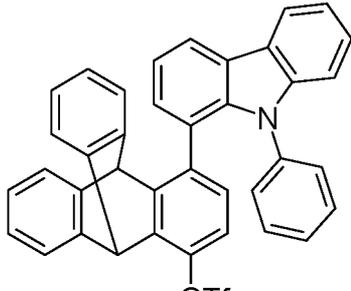
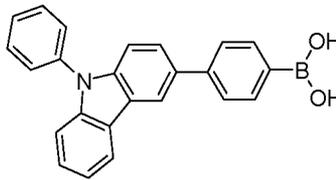
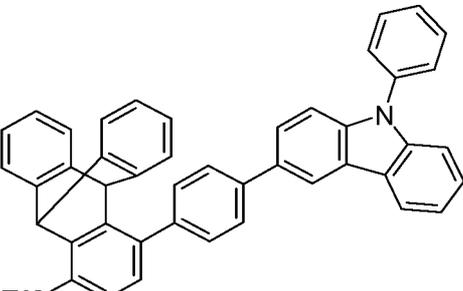
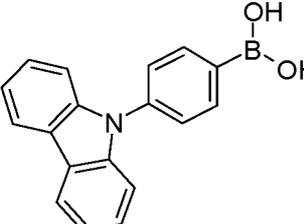
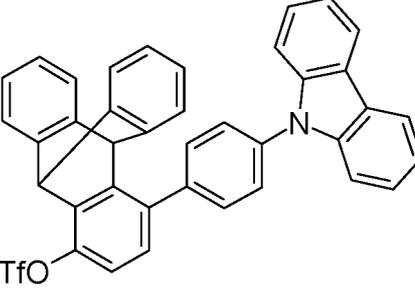
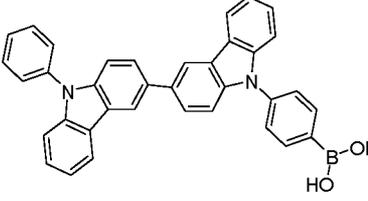
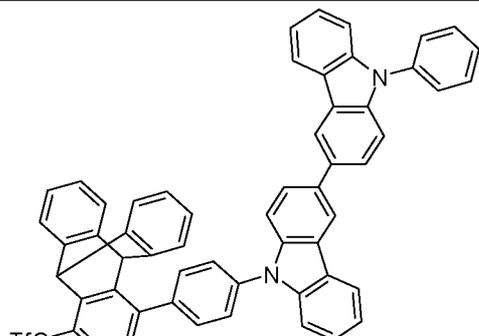
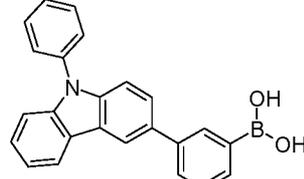
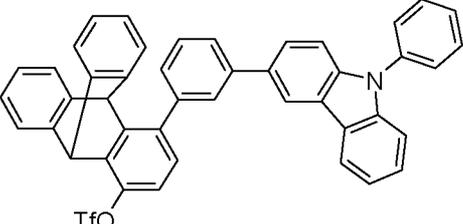
<p>5</p> <p>S54</p>	<p>LS2</p>  <p>1316311-17-7</p>	 <p>OTf</p>	<p>85 %</p>
<p>10</p> <p>S55</p>	<p>LS2</p>  <p>1133057-98-3</p>	 <p>OTf</p>	<p>84 %</p>
<p>15</p> <p>S56</p>	<p>LS2</p>  <p>1133057-97-2</p>	 <p>TfO</p>	<p>87 %</p>
<p>20</p> <p>S57</p>	<p>LS2</p>  <p>1547397-15-8</p>	 <p>TfO</p>	<p>85 %</p>

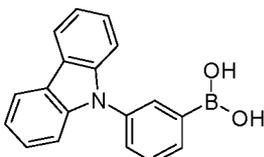
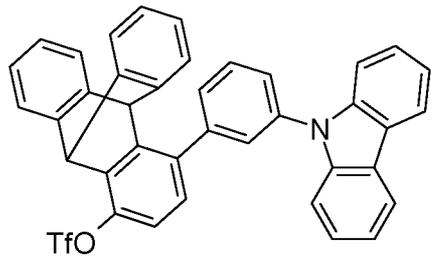
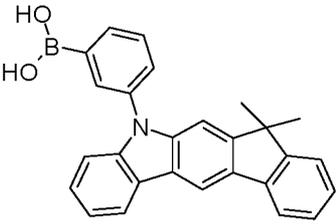
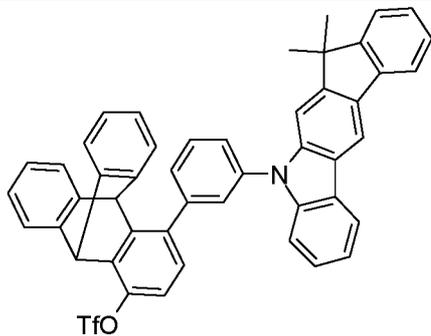
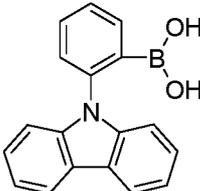
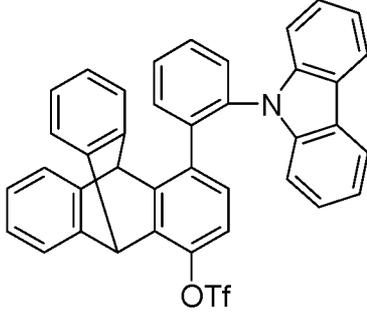
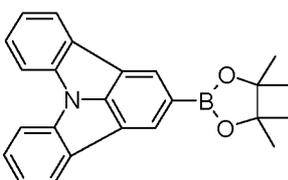
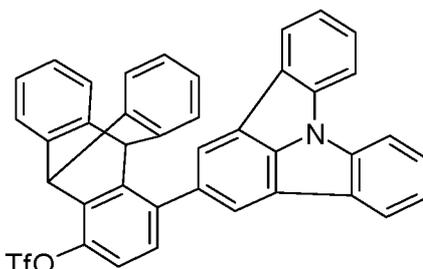
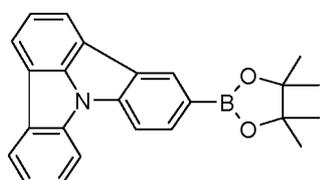
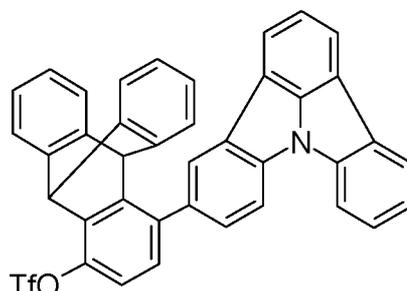
<p>5</p> <p>S58</p>	<p>LS2</p>  <p>1637323-05-7</p>	 <p>OTf</p>	<p>83 %</p>
<p>10</p> <p>S59</p>	<p>LS2</p>  <p>1373359-67-1</p>	 <p>TfO</p>	<p>87 %</p>
<p>20</p> <p>S60</p> <p>25</p>	<p>LS2</p>  <p>1373359-70-6</p>	 <p>OTf</p>	<p>90 %</p>

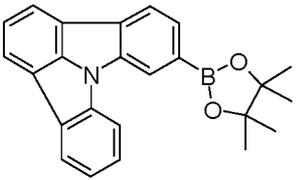
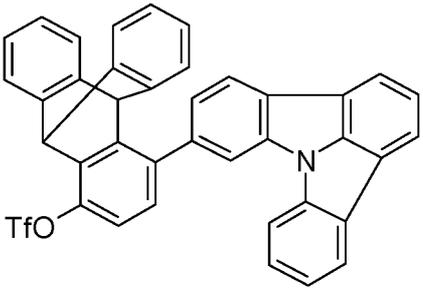
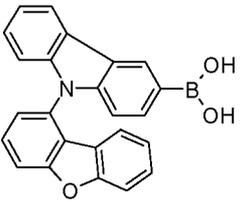
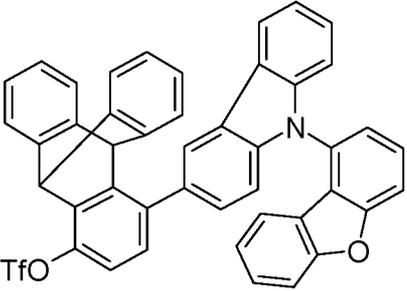
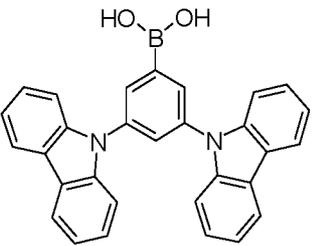
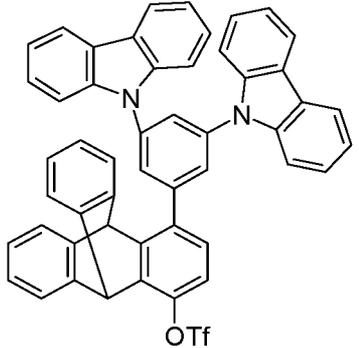
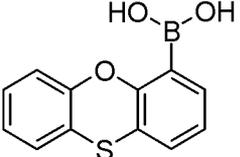
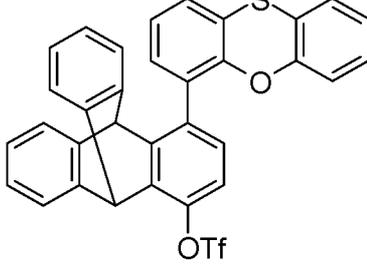
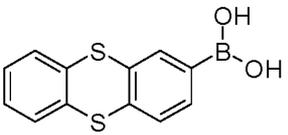
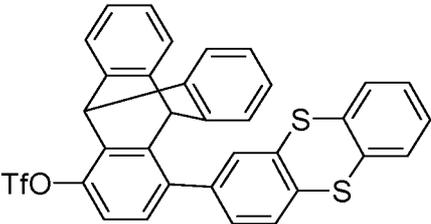
30

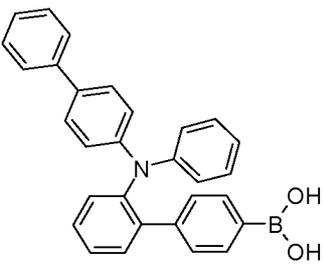
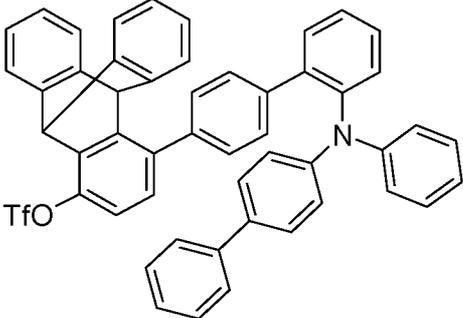
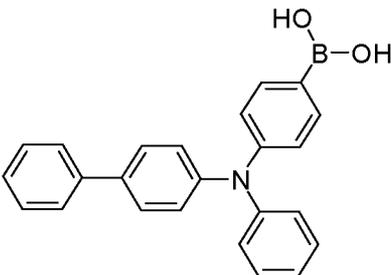
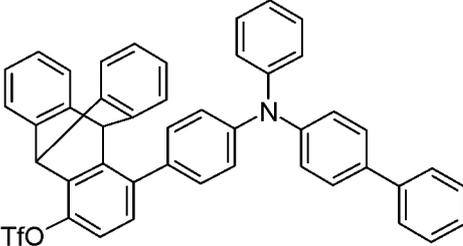
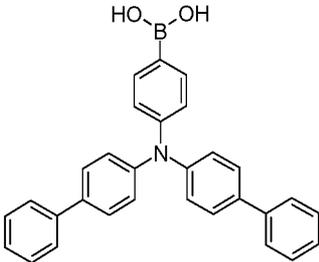
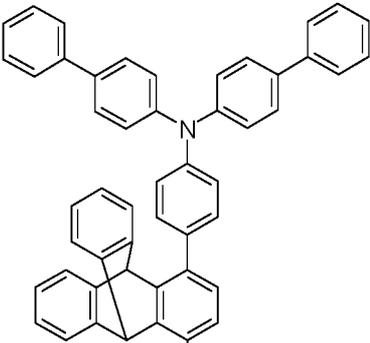
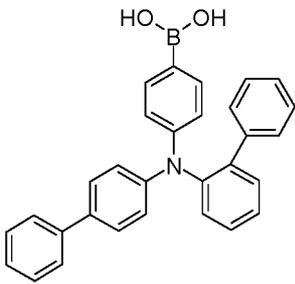
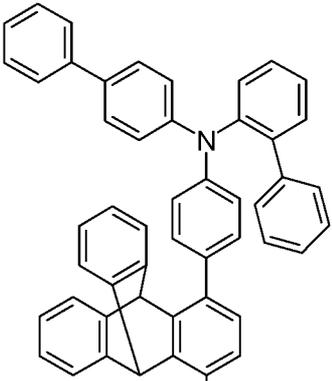
35

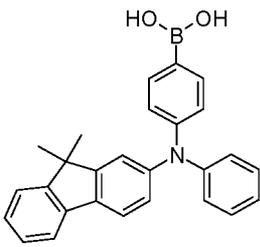
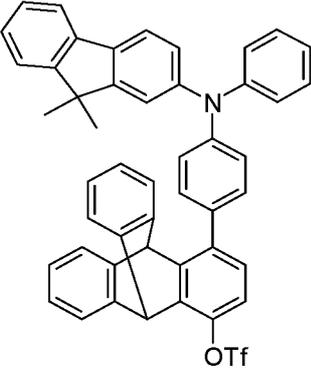
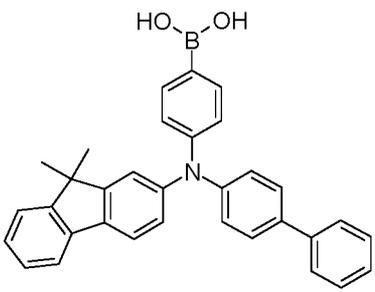
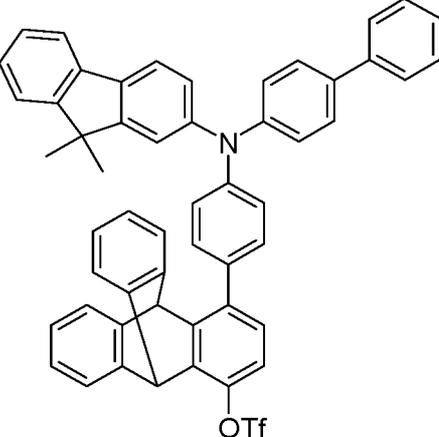
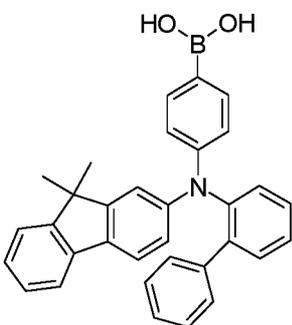
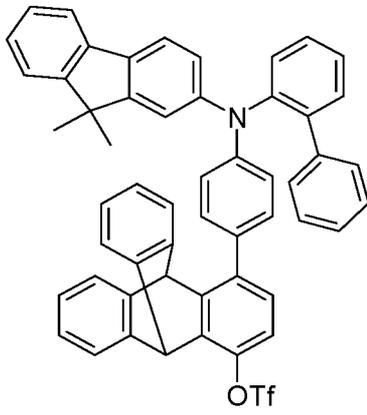
<p>5</p> <p>S61</p>	<p>LS2</p>  <p>918137-86-7</p>		<p>86 %</p>
<p>15</p> <p>S62</p>	<p>LS2</p>  <p>1813537-15-3</p>		<p>74 %</p>
<p>20</p> <p>S63</p>	<p>LS2</p>  <p>1001911-63-2</p>		<p>89 %</p>
<p>30</p> <p>S64</p>	<p>LS2</p>  <p>1370555-65-9</p>		<p>77 %</p>

<p>5</p> <p>S65</p>	<p>LS2</p>  <p>1333002-41-7</p>	 <p>OTf</p>	<p>61 %</p>
<p>10</p> <p>S66</p>	<p>LS2</p>  <p>1240963-55-6</p>	 <p>TfO</p>	<p>89 %</p>
<p>15</p> <p>S67</p> <p>20</p>	<p>LS2</p>  <p>419536-33-7</p>	 <p>TfO</p>	<p>90 %</p>
<p>25</p> <p>S68</p> <p>30</p>	<p>LS2</p>  <p>1398394-82-5</p>	 <p>TfO</p>	<p>91 %</p>
<p>35</p> <p>S69</p>	<p>LS2</p> 	 <p>TfO</p>	<p>86 %</p>

	854952-60-6		
5	<p>S70</p> <p>LS2</p>  <p>864377-33-3</p>	 <p>TfO</p>	85 %
10	<p>S71</p> <p>LS2</p>  <p>1369587-64-3</p>	 <p>TfO</p>	80 %
15	<p>S72</p> <p>LS2</p>  <p>1189047-28-6</p>	 <p>OTf</p>	67 %
20	<p>S73</p> <p>LS2</p>  <p>1369369-44-7</p>	 <p>TfO</p>	80 %
25	<p>S74</p> <p>LS2</p>  <p>1454807-26-1</p>	 <p>TfO</p>	83 %
30			
35			

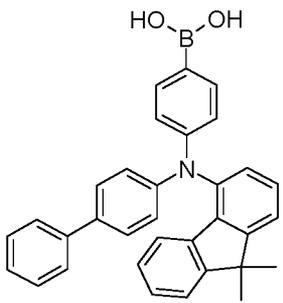
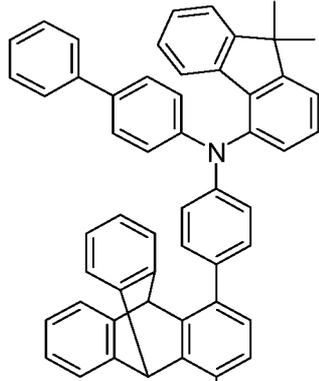
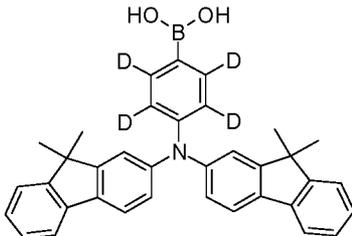
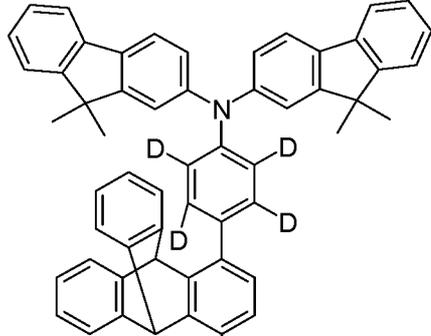
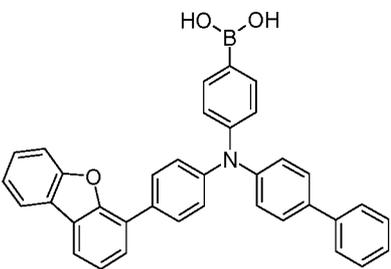
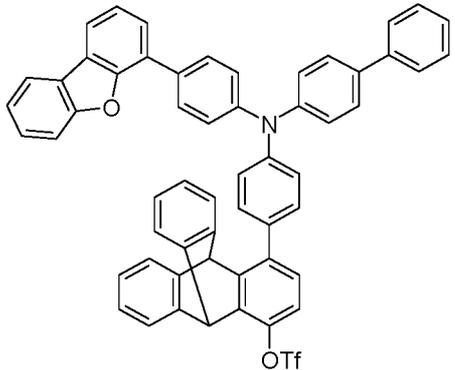
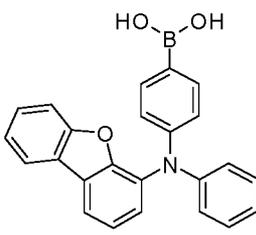
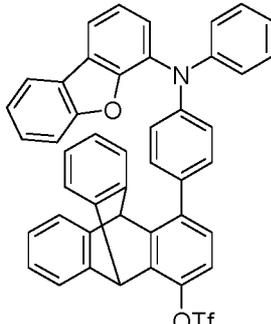
<p>5</p> <p>S75</p>	<p>LS2</p>  <p>2068731-68-8</p>	 <p>TfO</p>	<p>87 %</p>
<p>10</p> <p>S76</p>	<p>LS2</p>  <p>2413352-33-5</p>	 <p>TfO</p>	<p>81 %</p>
<p>15</p> <p>S77</p> <p>20</p>	<p>LS2</p>  <p>854952-51-5</p>	 <p>OTf</p>	<p>86 %</p>
<p>25</p> <p>S78</p>	<p>LS2</p>  <p>100124-07-0</p>	 <p>OTf</p>	<p>88 %</p>
<p>30</p> <p>S79</p> <p>35</p>	<p>LS2</p>  <p>108847-21-8</p>	 <p>TfO</p>	<p>80 %</p>

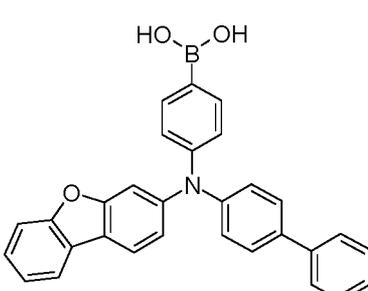
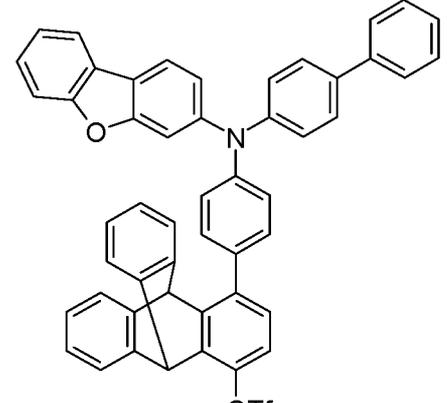
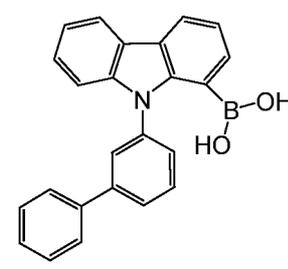
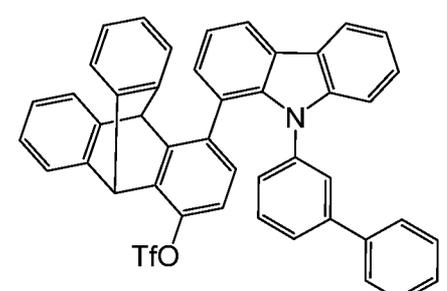
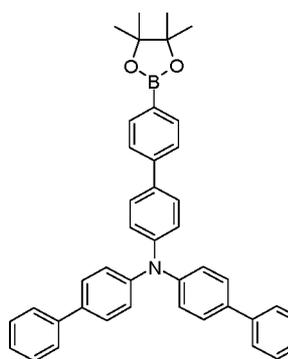
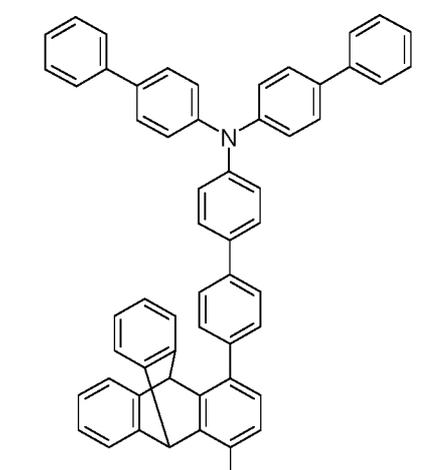
<p>5</p> <p>S80</p>	<p>LS2</p>  <p>1776937-60-0</p>	 <p>TfO</p>	<p>83 %</p>
<p>10</p> <p>S81</p> <p>15</p>	<p>LS2</p>  <p>1084334-86-0</p>	 <p>TfO</p>	<p>83 %</p>
<p>20</p> <p>S82</p> <p>25</p>	<p>LS2</p>  <p>943836-24-6</p>	 <p>OTf</p>	<p>86 %</p>
<p>30</p> <p>S83</p> <p>35</p>	<p>LS2</p>  <p>1608462-54-9</p>	 <p>OTf</p>	<p>83 %</p>

<p>5</p> <p>S84</p>	<p>LS2</p>  <p>950986-07-9</p>	 <p>OTf</p>	<p>85 %</p>
<p>10</p> <p>S85</p> <p>15</p>	<p>LS2</p>  <p>1265177-27-2</p>	 <p>OTf</p>	<p>89 %</p>
<p>20</p> <p>S86</p> <p>25</p>	<p>LS2</p>  <p>1959599-90-6</p>	 <p>OTf</p>	<p>88 %</p>

30

35

<p>5</p>	<p>LS2</p>  <p>2410401-87-3</p>	 <p>OTf</p>	<p>85 %</p>
<p>10</p> <p>15</p>	<p>LS2</p>  <p>1648570-88-0</p>	 <p>OTf</p>	<p>83 %</p>
<p>20</p> <p>25</p>	<p>LS2</p>  <p>2126887-02-1</p>	 <p>OTf</p>	<p>87 %</p>
<p>30</p>	<p>LS2</p>  <p>1428329-78-5</p>	 <p>OTf</p>	<p>85 %</p>

<p>5</p> <p>S91</p>	<p>LS2</p>  <p>1960443-69-9</p>	 <p>OTf</p>	<p>86 %</p>
<p>10</p> <p>S92</p> <p>15</p>	<p>LS2</p>  <p>1796546-51-4</p>	 <p>TfO</p>	<p>54 %</p>
<p>20</p> <p>S93</p> <p>25</p>	<p>LS2</p>  <p>1421701-43-0</p>	 <p>OTf</p>	<p>90 %</p>

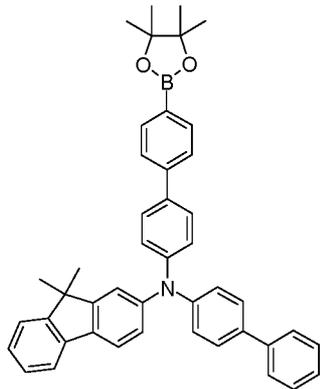
30

35

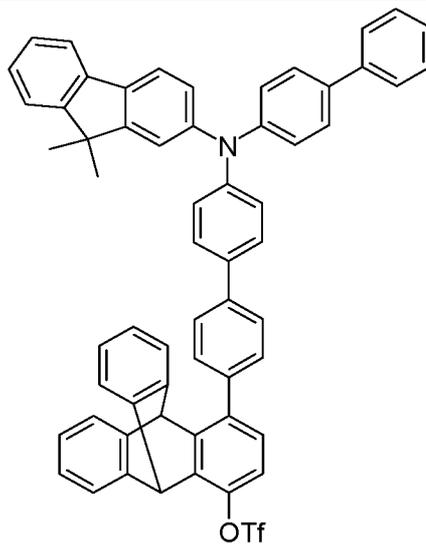
5

S94

LS2



1825336-99-9



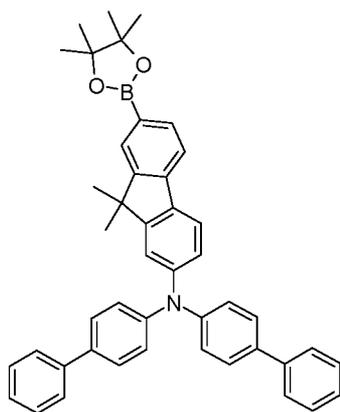
85 %

10

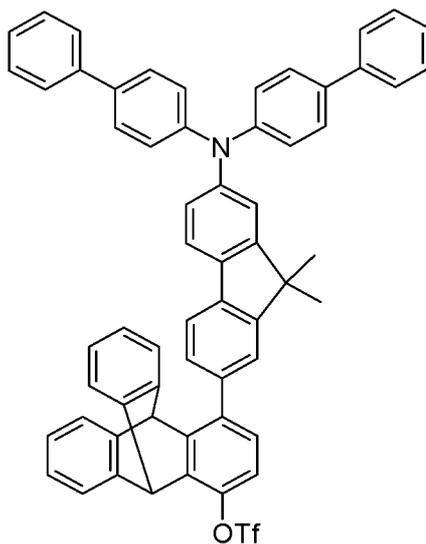
15

S95

LS2



1620895-07-9



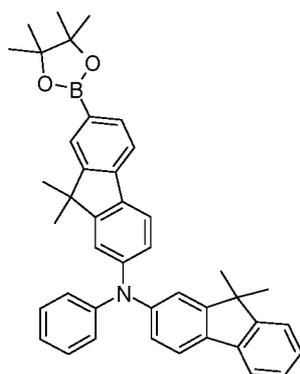
89 %

20

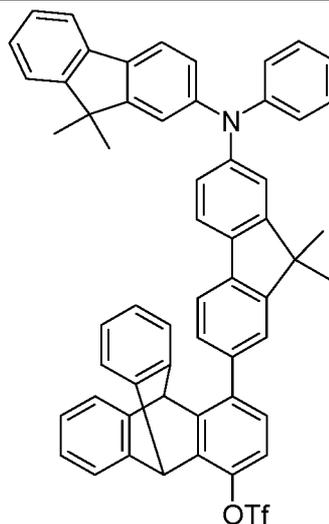
25

S96

LS2



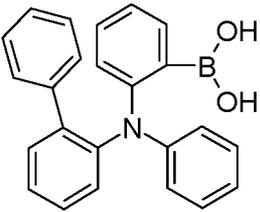
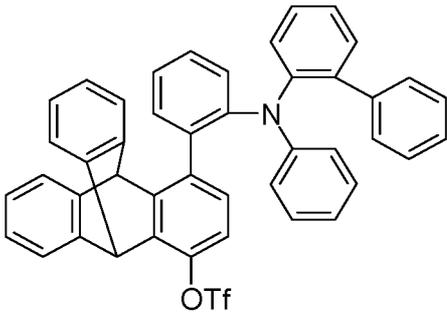
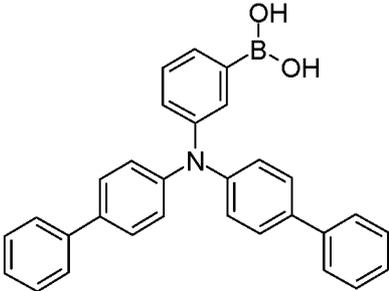
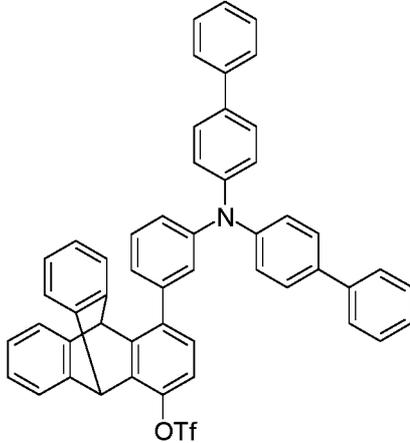
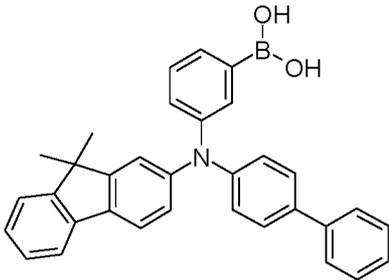
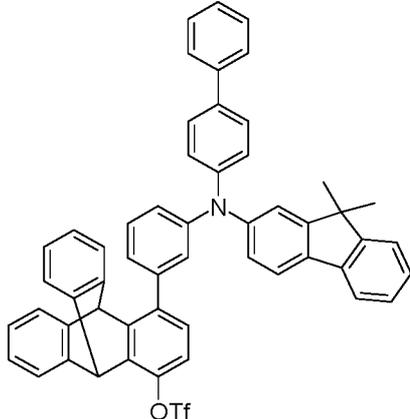
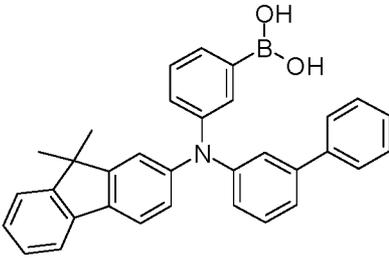
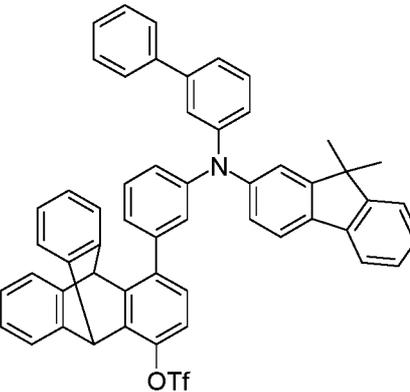
1246021-67-9

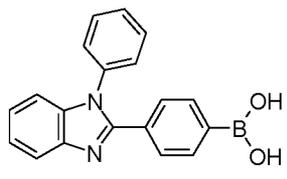
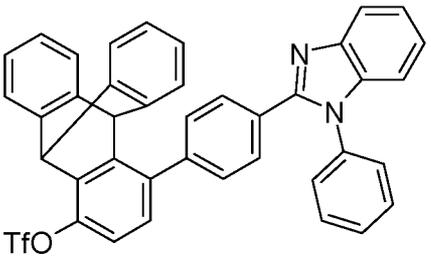
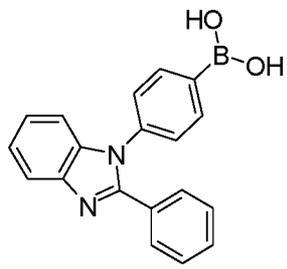
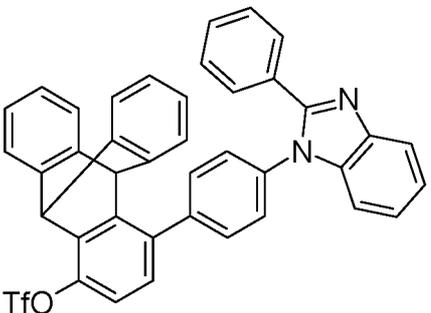
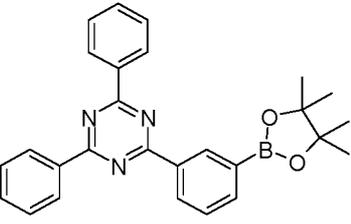
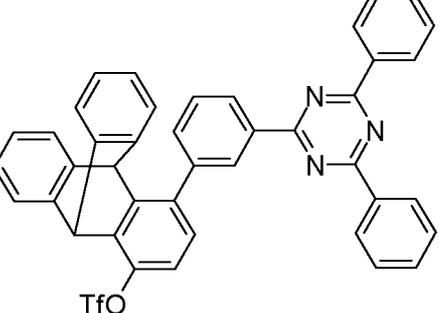
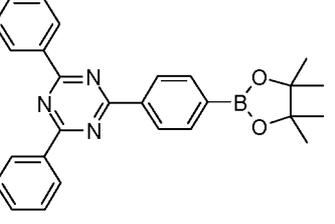
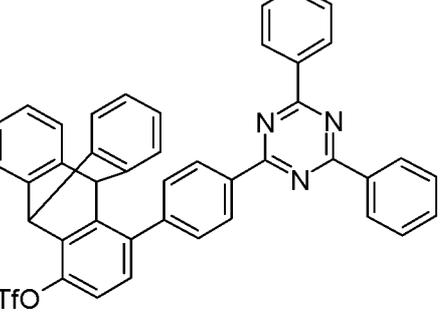


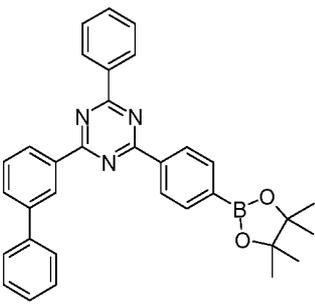
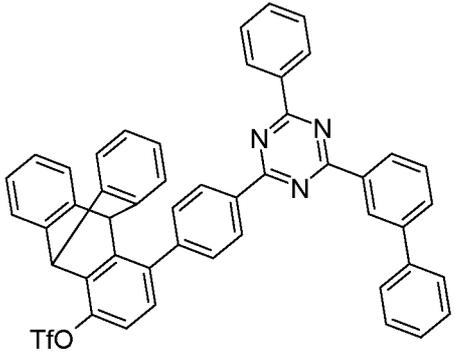
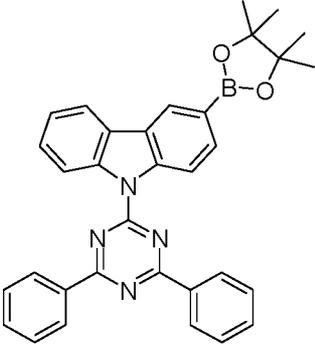
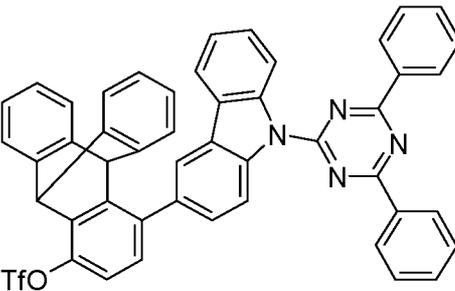
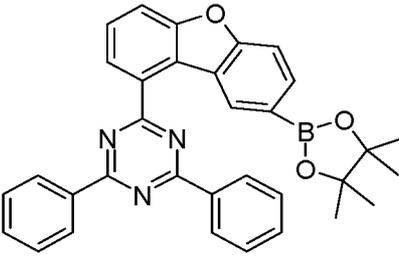
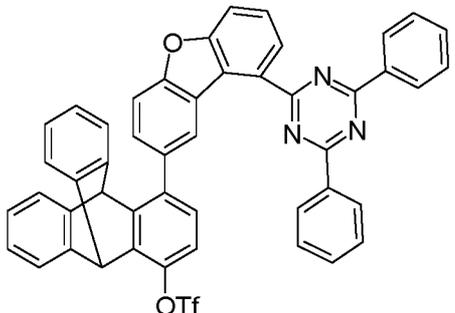
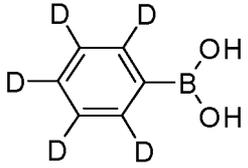
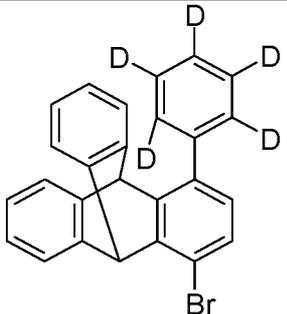
90 %

30

35

<p>5</p> <p>S97</p>	<p>LS2</p>  <p>1776935-49-9</p>		<p>87 %</p>
<p>10</p> <p>S98</p> <p>15</p>	<p>LS2</p>  <p>1776936-65-2</p>		<p>88 %</p>
<p>20</p> <p>S99</p> <p>25</p>	<p>LS2</p>  <p>1610950-84-9</p>		<p>89 %</p>
<p>30</p> <p>S100</p> <p>35</p>	<p>LS2</p>  <p>2334467-29-5</p>		<p>83 %</p>

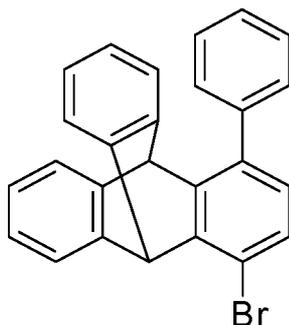
<p>5</p> <p>S101</p>	<p>LS2</p>  <p>952514-79-3</p>	 <p>TfO</p>	<p>85 %</p>
<p>10</p> <p>S102</p>	<p>LS2</p>  <p>867044-33-5</p>	 <p>TfO</p>	<p>87 %</p>
<p>15</p> <p>S103</p>	<p>LS2</p>  <p>1269508-31-7</p>	 <p>TfO</p>	<p>83 %</p>
<p>25</p> <p>S104</p> <p>30</p>	<p>LS2</p>  <p>1219956-23-6</p>	 <p>TfO</p>	<p>86 %</p>

<p>5</p>	<p>LS2</p>  <p>2168567-62-0</p>	 <p>TfO</p>	<p>88 %</p>
<p>10</p> <p>15</p>	<p>LS2</p>  <p>1361094-91-8</p>	 <p>TfO</p>	<p>73 %</p>
<p>20</p> <p>25</p>	<p>LS2</p>  <p>2138490-96-5</p>	 <p>OTf</p>	<p>85 %</p>
<p>30</p> <p>35</p>	<p>LS3</p>  <p>215527-70-1</p>	 <p>Br</p>	<p>93 %</p>

- 91 -

Beispiel S200:

5



10

Durchführung analog zu Y. Imazaki et al, J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134, 14760.

15

Ein gut gerührtes Gemisch aus 47.9 g (100 mmol) S1, 130.4 g (150 mmol) Lithiumbromid, 2.54 g (5 mmol) Cp*Ru(MeCN)₃OTf [113860-02-9], 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 400 ml NMP wird 40 h bei 100 °C gerührt. Nach vollständigem Umsatz dekantiert man von den Glaskugeln ab, entfernt das NMP im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml Ethylacetat (EE) auf, wäscht zweimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 200 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel über ein mit EE vorgeschlammtes Kieselgel-Bett ab, engt das Filtrat zur Trockene ein, rührt den Rückstand mit 200 ml

20

Methanol heiß aus, saugt das Produkt ab, wäscht mit wenig Methanol nach und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 36.9 g (90 mmol) 90 %; Reinheit: ca. 97 % ig n. ¹H-NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

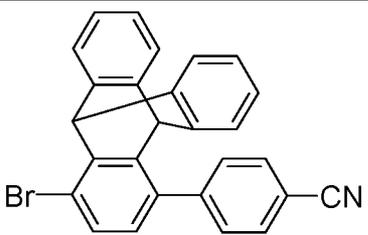
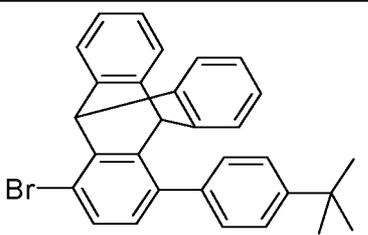
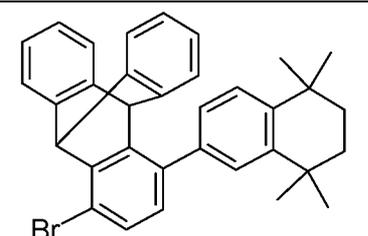
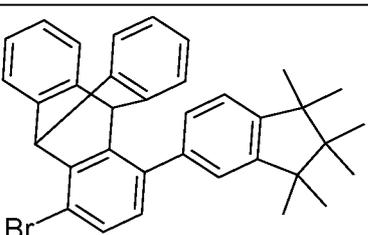
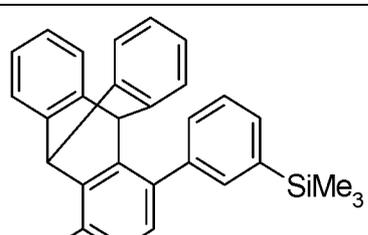
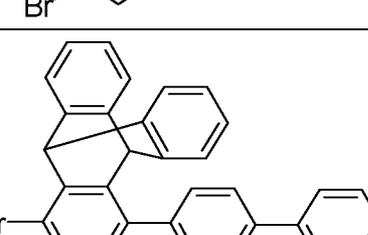
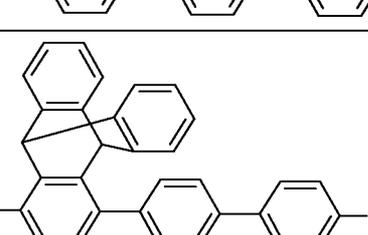
25

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
S201	S2		89 %

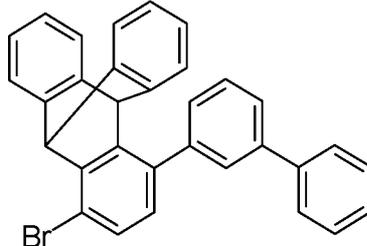
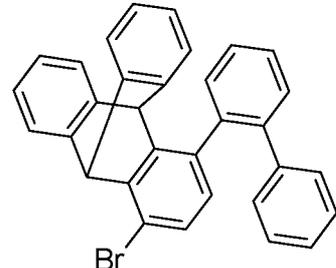
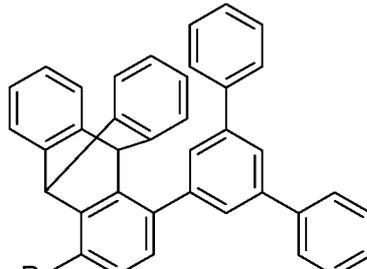
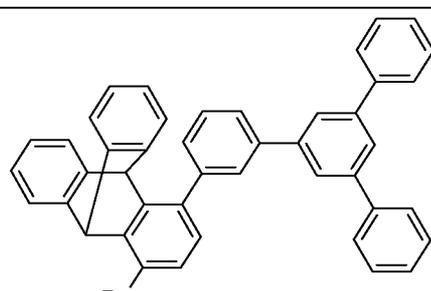
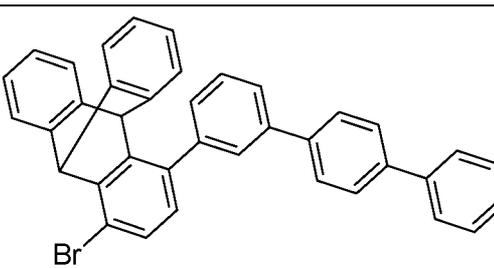
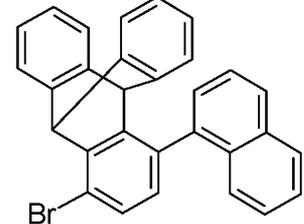
30

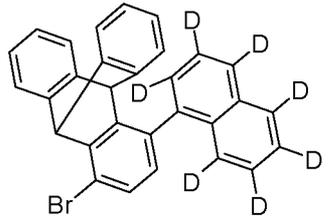
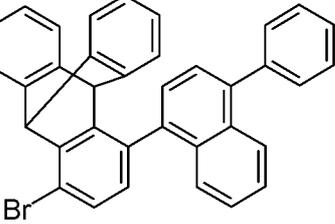
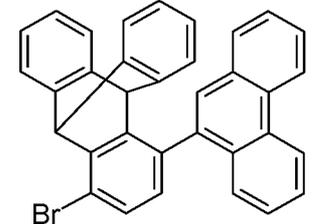
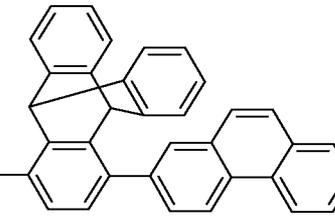
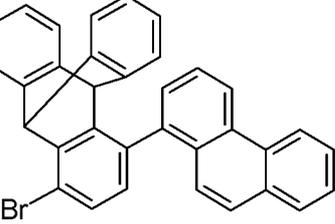
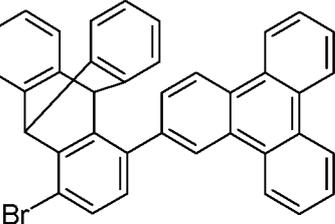
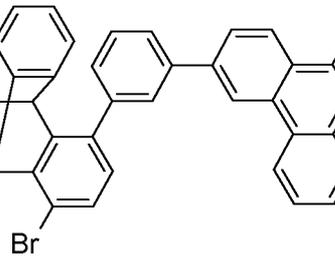
35

- 92 -

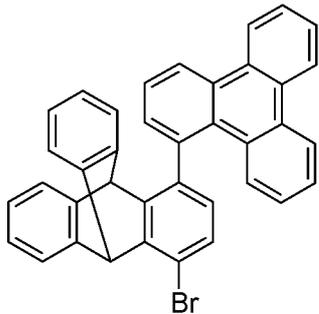
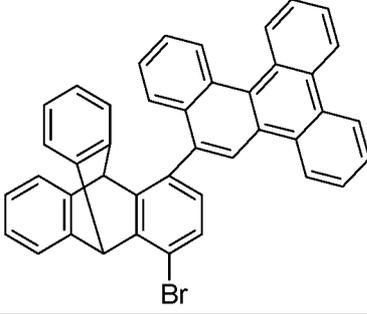
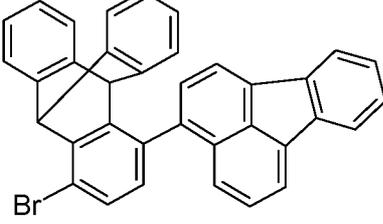
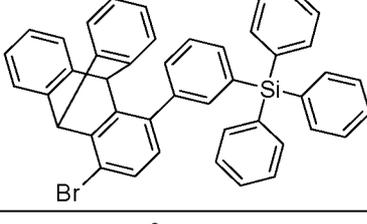
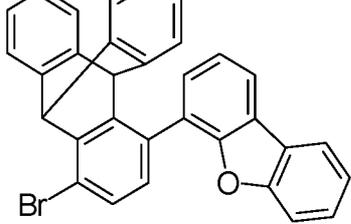
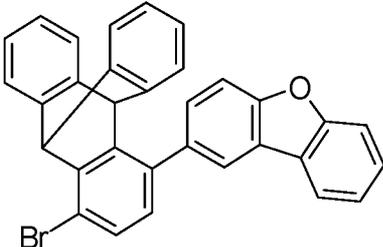
5	S202	S3		67 %
10	S203	S4		92 %
15	S204	S5		90 %
20	S205	S6		89 %
25	S206	S7		44 %
30	S207	S8		90 %
35	S208	S9		89 %

- 93 -

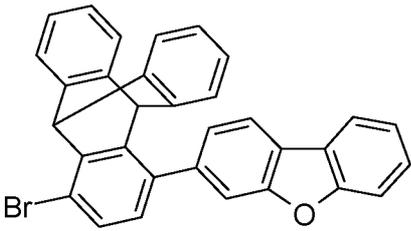
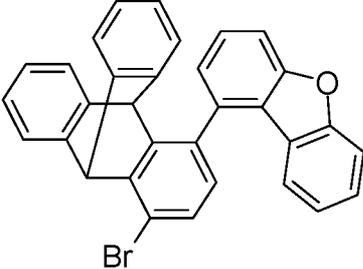
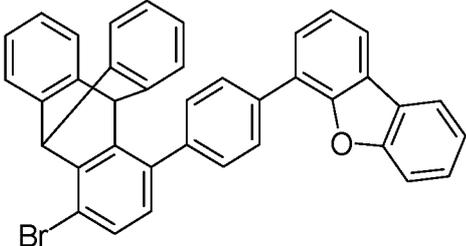
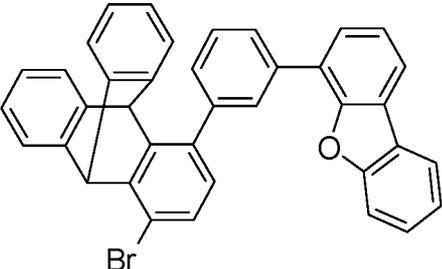
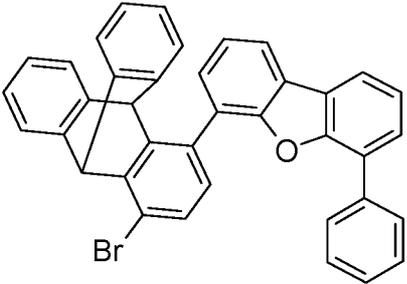
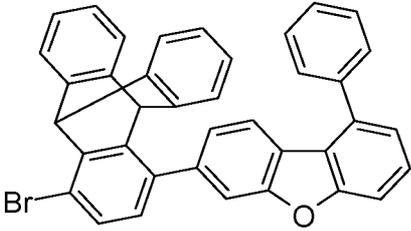
5	S209	S10		91 %
10	S210	S11		90 %
15	S211	S12		91 %
20	S212	S13		89 %
25	S213	S14		92 %
30	S214	S15		90 %
35				

5	S215	S16		89 %
10	S216	S17		87 %
15	S217	S18		92 %
20	S218	S19		90 %
25	S219	S20		88 %
30	S220	S21		89 %
35	S221	S22		87 %

- 95 -

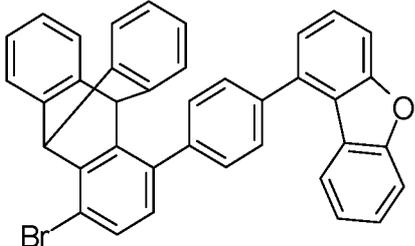
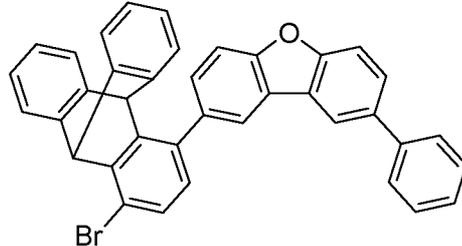
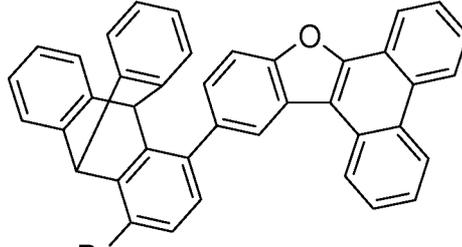
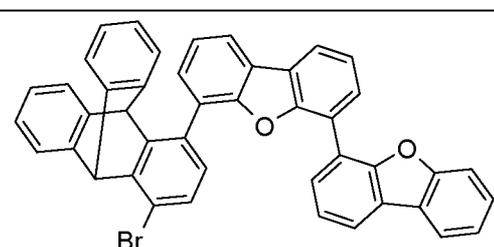
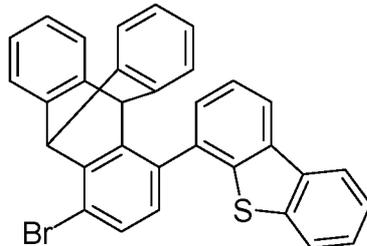
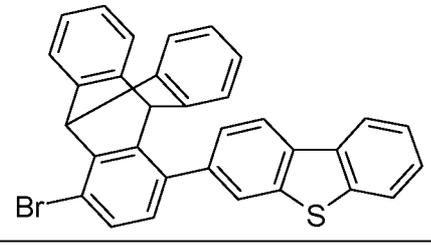
5	S222	S23	 Br	90 %
10	S223	S24	 Br	93 %
15	S224	S25	 Br	89 %
20	S225	S26	 Br	47 %
25	S226	S27	 Br	90 %
30	S227	S28	 Br	89 %
35				

- 96 -

5	S228	S29		92 %
10	S229	S30		89 %
15	S230	S31		89 %
20	S231	S32		89 %
25	S232	S33		90 %
30	S233	S34		87 %

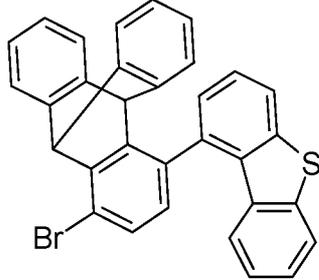
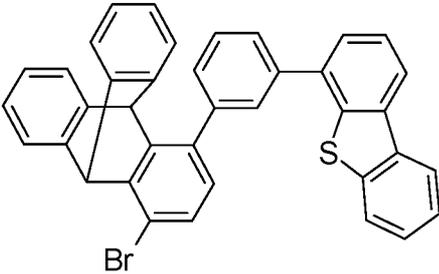
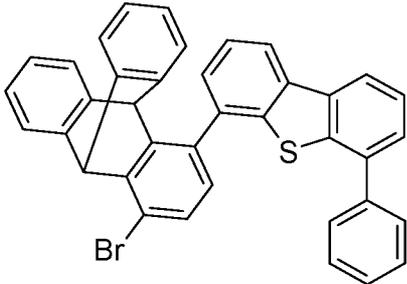
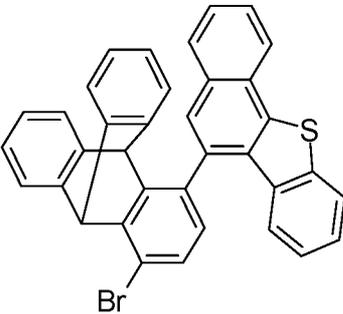
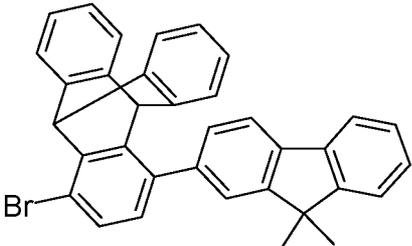
35

- 97 -

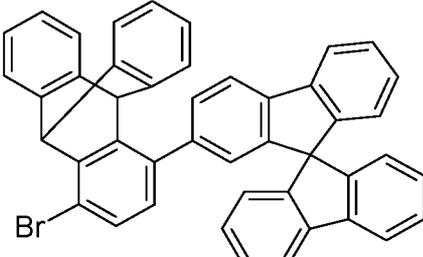
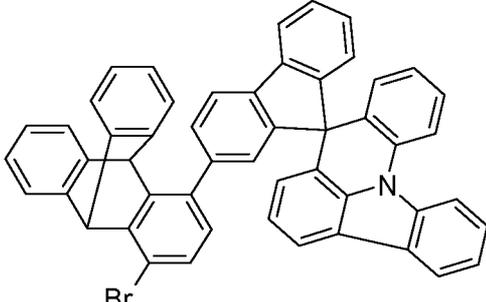
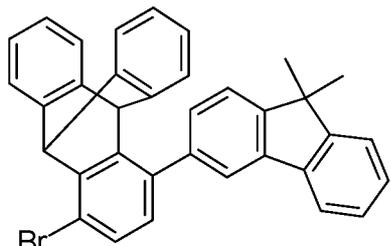
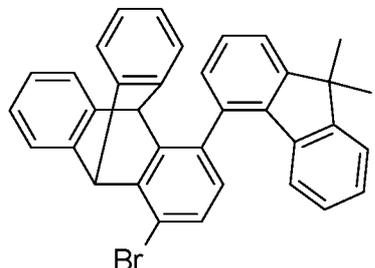
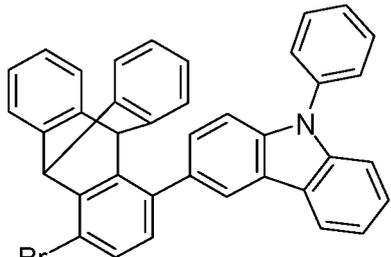
5	S234	S35		90 %
10	S235	S36		86 %
15	S236	S37		89 %
20	S237	S38		85 %
25	S238	S39		92 %
30	S239	S40		89 %

35

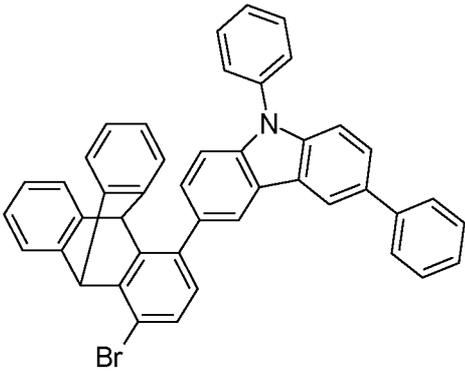
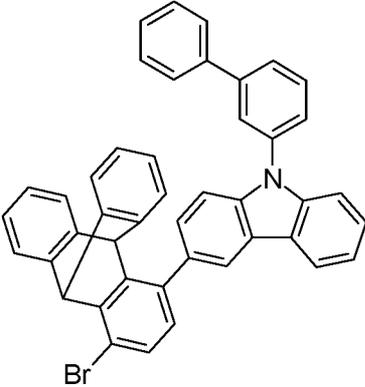
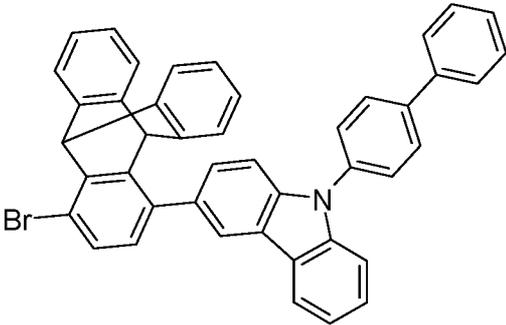
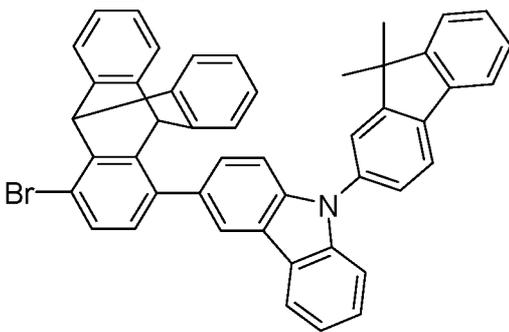
- 98 -

5	S240	S41		92 %
10	S241	S42		92 %
15	S242	S43		89 %
20	S243	S44		90 %
25	S244	S45		92 %

35

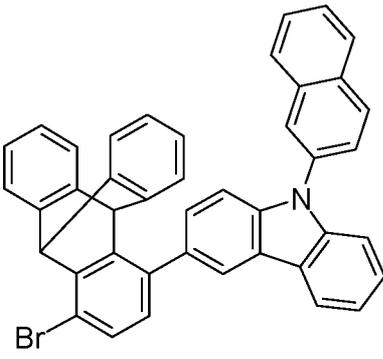
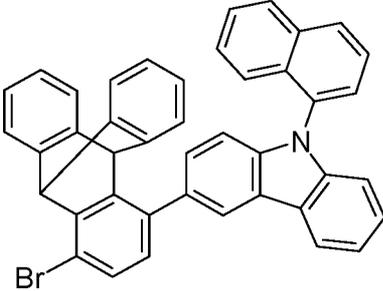
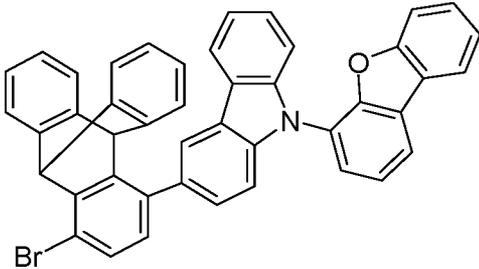
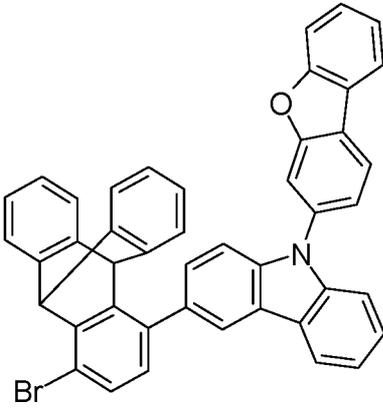
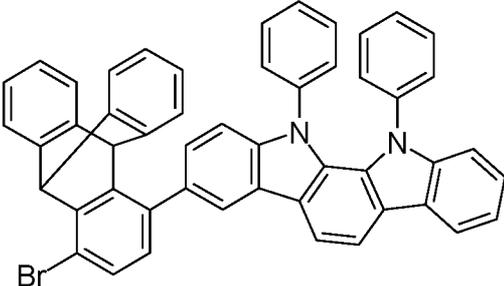
5	S245	S46		94 %
10	S246	S47		89 %
15	S247	S48		87 %
20	S248	S49		92 %
30	S249	S50		89 %

- 100 -

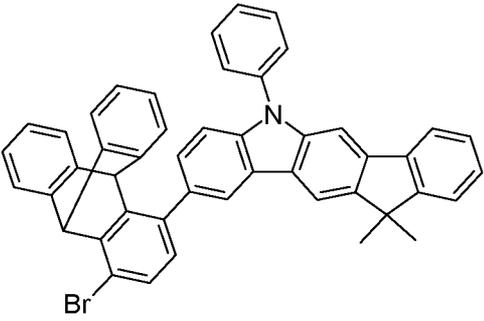
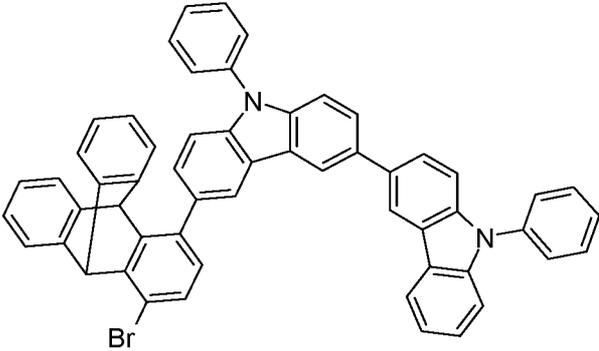
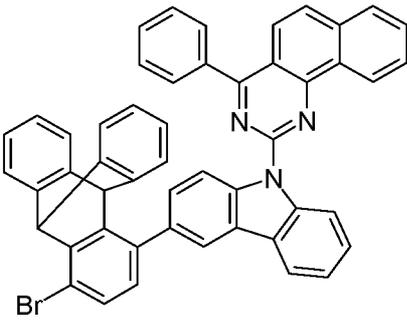
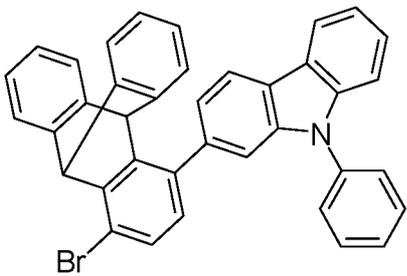
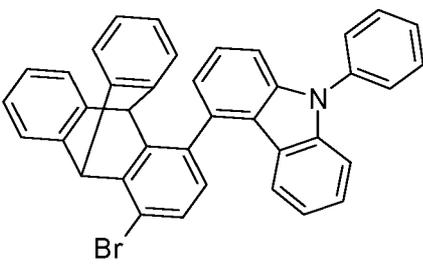
5	S250	S51		88 %
10	S251	S52		90 %
15	S252	S53		90 %
20	S253	S54		92 %

35

- 101 -

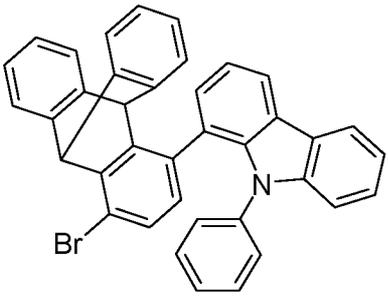
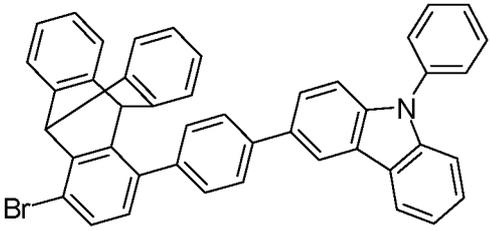
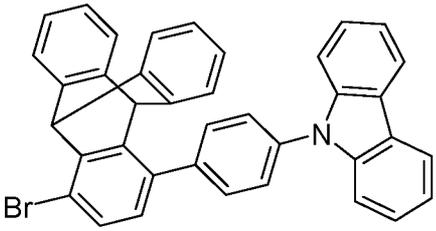
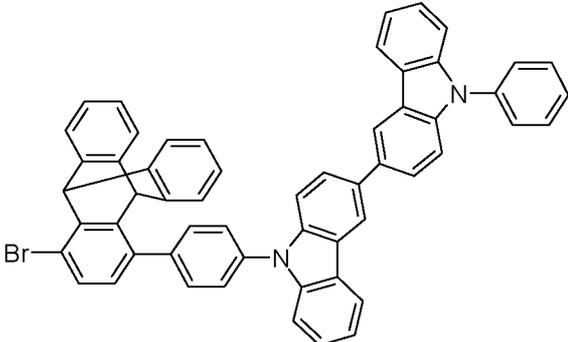
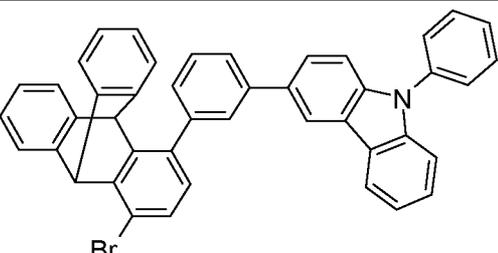
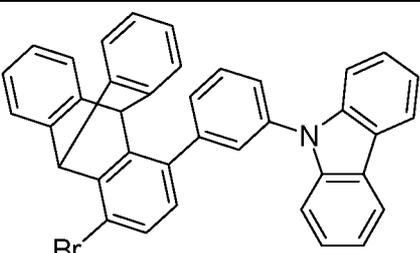
5	S254	S55		87 %
10	S255	S56		89 %
15	S256	S57		92 %
20	S257	S58		92 %
30	S258	S59		90 %
35				

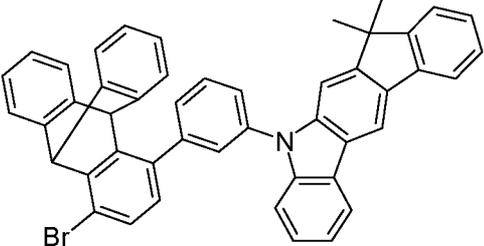
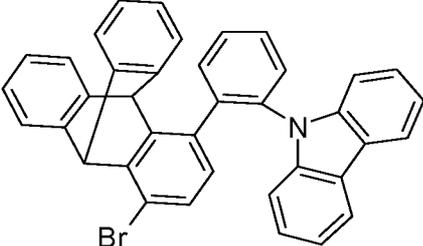
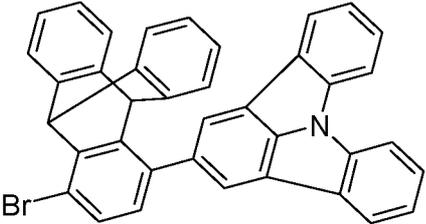
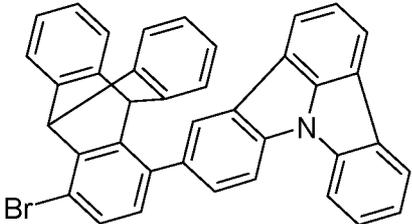
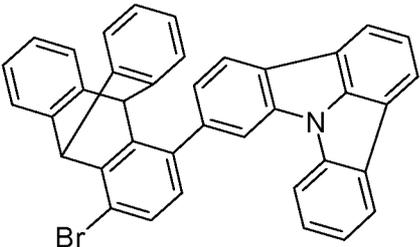
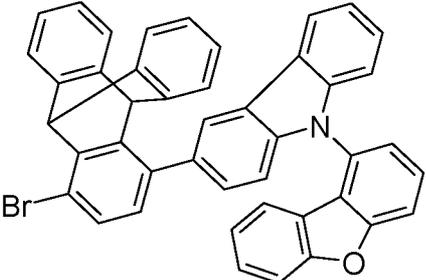
- 102 -

5	S259	S60		87 %
10	S260	S61		89 %
15	S261	S62		90 %
20	S262	S63		90 %
25	S263	S64		92 %

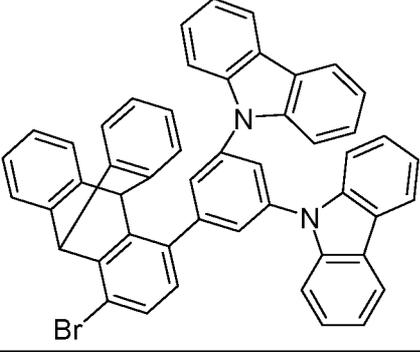
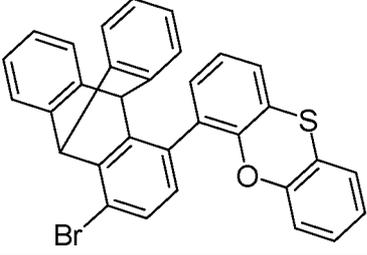
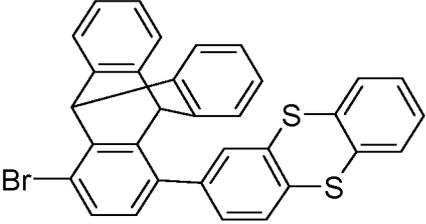
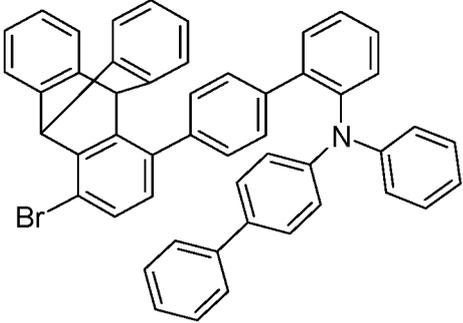
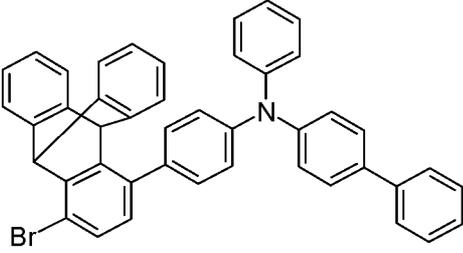
35

- 103 -

5	S264	S65		91 %
10	S265	S66		88 %
15	S266	S67		92 %
20	S267	S68		88 %
25	S268	S69		89 %
30	S269	S70		94 %
35				

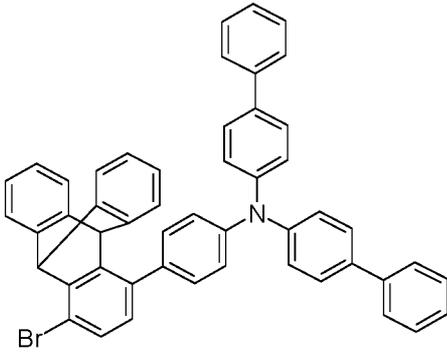
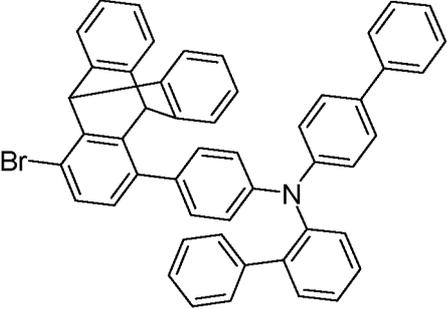
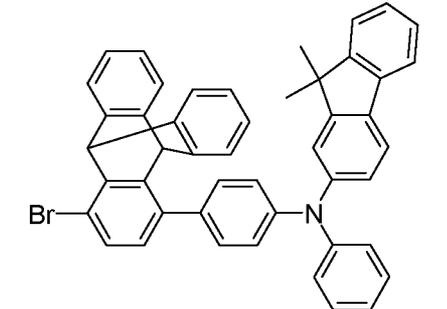
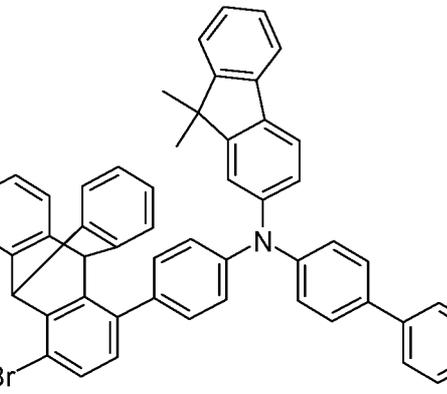
5	S270	S71		90 %
10	S271	S72		89 %
15	S272	S73		85 %
20	S273	S74		86 %
25	S274	S75		92 %
30	S275	S76		89 %

- 105 -

5	S276	S77		90 %
10	S277	S78		91 %
15	S278	S79		89 %
20	S279	S80		88 %
25	S280	S81		89 %

35

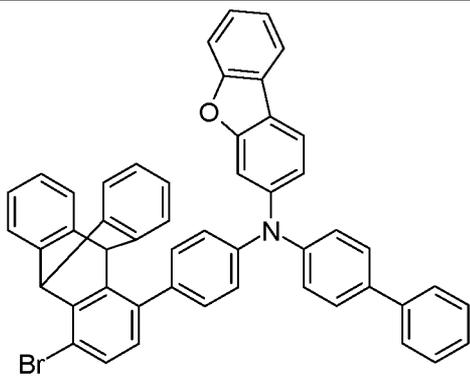
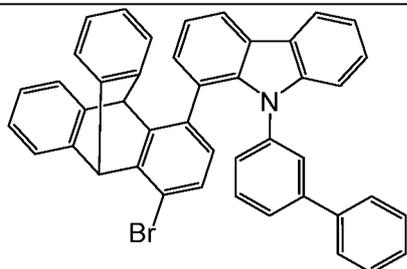
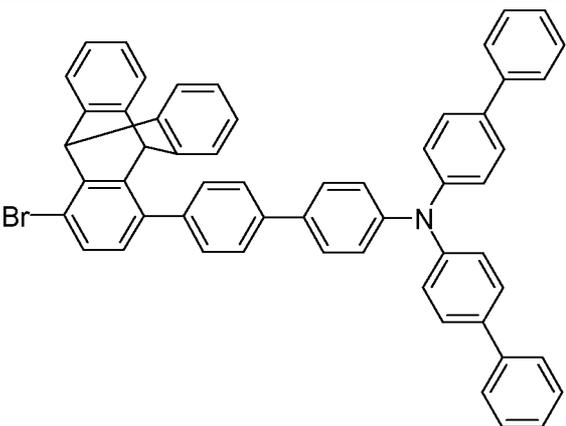
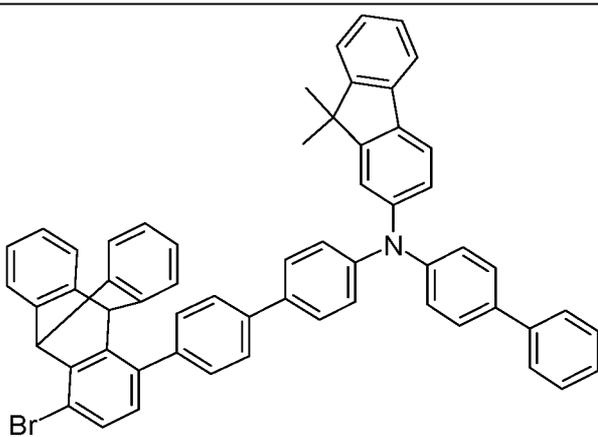
- 106 -

5	S281	S82		92 %
10	S282	S83		87 %
15	S283	S84		89 %
20	S284	S85		89 %

35

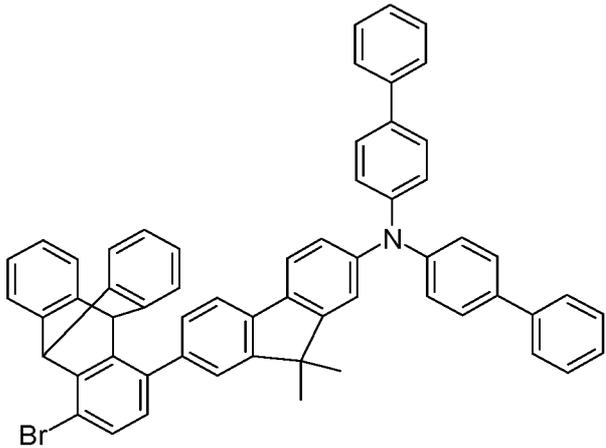
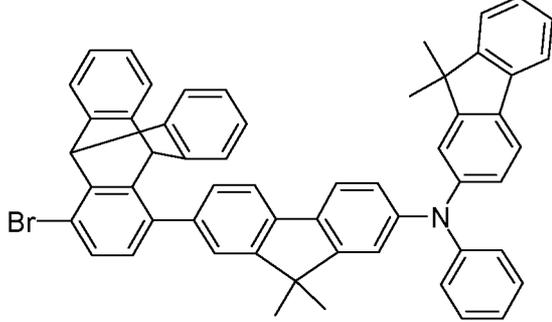
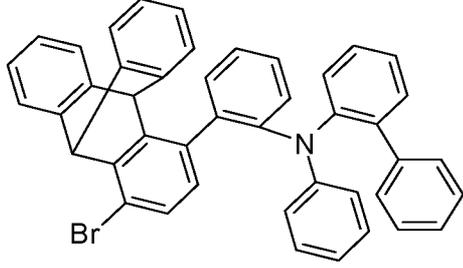
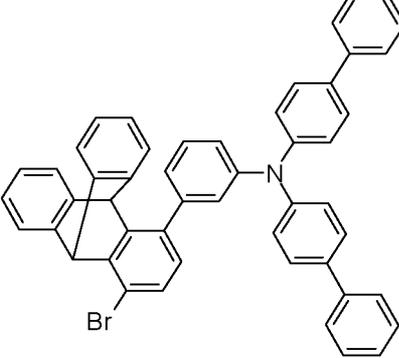
5	S285	S86		88 %
10	S286	S87		85 %
15	S287	S88		88 %
25	S288	S89		89 %
30	S289	S90		93 %
35				

- 108 -

5	S290	S91		90 %
10	S291	S92		89 %
15	S292	S93		92 %
20	S293	S94		90 %

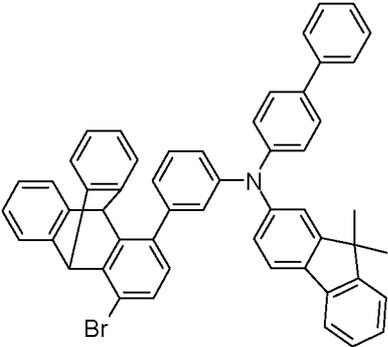
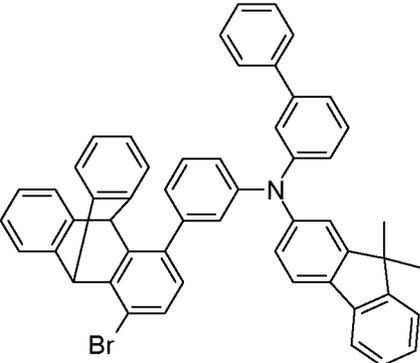
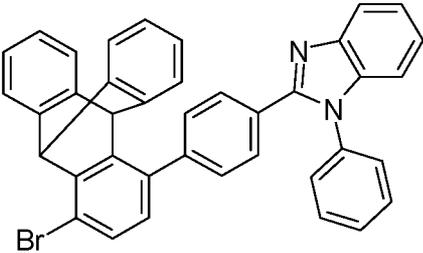
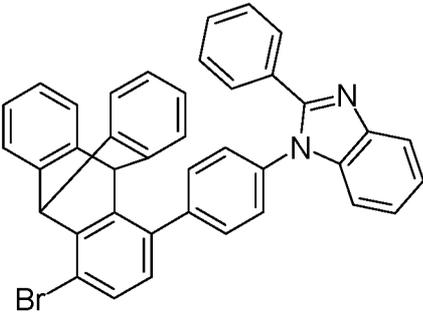
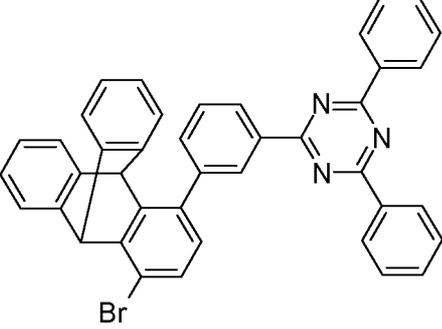
35

- 109 -

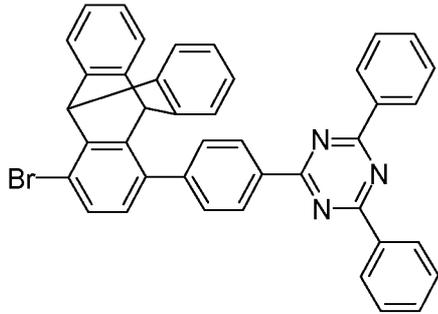
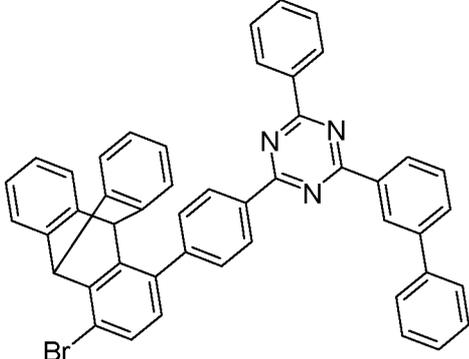
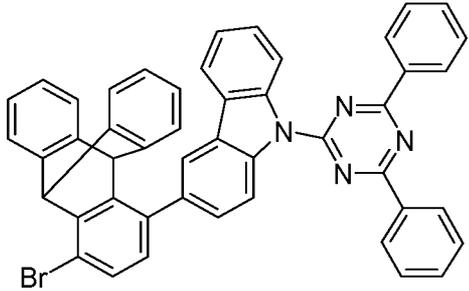
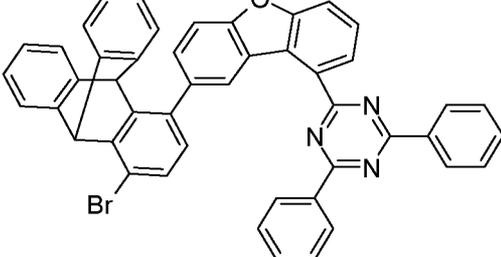
5	S294	S95		93 %
10	S295	S96		89 %
15	S296	S97		91 %
20	S297	S98		89 %

35

- 110 -

5	S298	S99		90 %
10	S299	S100		88 %
15	S300	S101		92 %
20	S301	S102		90 %
25	S302	S103		81 %
30				
35				

- 111 -

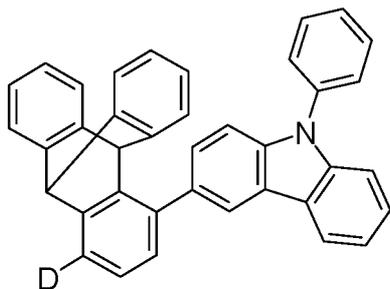
5	S303	S104		85 %
10	S304	S105		83 %
15	S305	S106		87 %
20	S306	S107		81 %

B) Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen30 **Beispiel A1:**

35

- 112 -

5



10

15

20

25

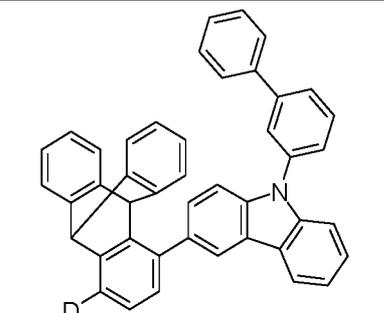
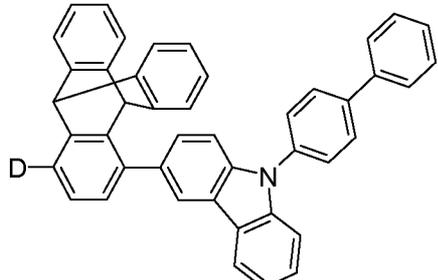
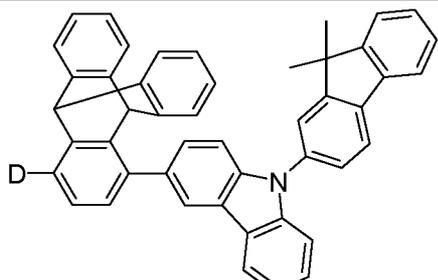
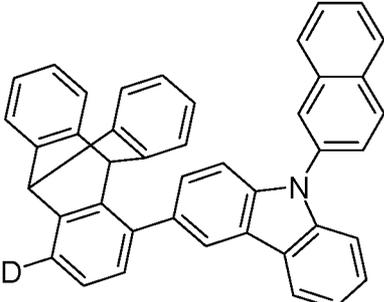
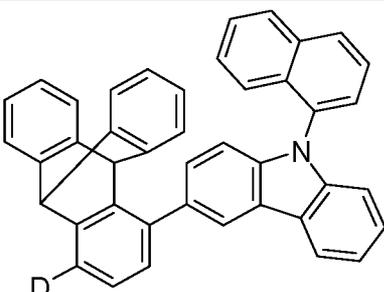
Durchführung analog A. G. Martinez et al, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, **1986**, 1595. Eine Lösung aus 51.2 g (100 mmol) S50 in einem Gemisch aus 500 ml THF, 200 ml Methanol-D1 (H₃C-OD) und 16.6 ml (120 mmol) Triethylamin wird mit 2 g Palladium-Kohle (5 Gew.-%) versetzt und dann in einem Autoklaven bei 40 °C unter 2 bar Deuterium (D₂) für 30 h gerührt. Man filtriert die Reaktionsmischung über ein mit THF vorgeschlämmtes Celite-Bett ab, engt das Filtrat zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in 500 ml DCM auf, wäscht dieses zweimal mit je 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Natriumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel über ein mit DCM vorgeschlämmtes Kieselgel-Bett ab, engt das Filtrat langsam ein, ersetzt das DCM sukzessive mit ca. 150 ml Methanol, saugt das auskristallisierte Produkt ab, wäscht dieses mit wenig Methanol und trocknet im Vakuum. Die weitere Reinigung erfolgt durch wiederholte Heißextraktionskristallisation (übliche org. Lösungsmittel bzw. deren Kombinationen, bevorzugt Acetonitril-DCM, 1:3 bis 3:1 vv) oder Chromatographie und fraktioniere Sublimation bzw. Tempern im Hochvakuum. Ausbeute: 35.2 g (71 mmol) 71 %; Reinheit: ca. 99.9 % ig n. HPLC.

30

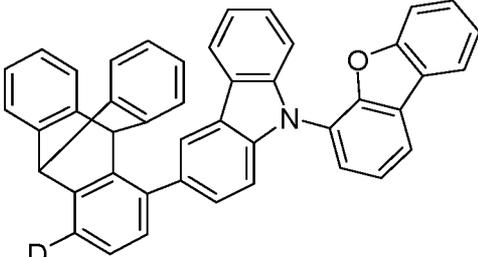
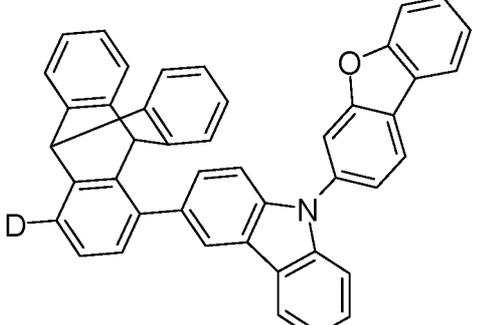
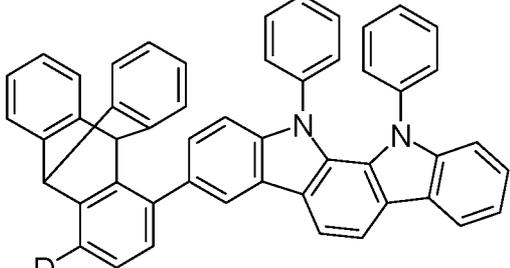
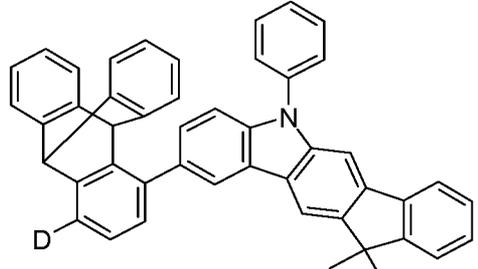
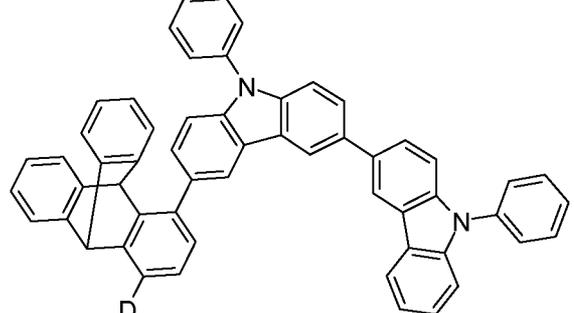
35

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
A2	S51		67 %

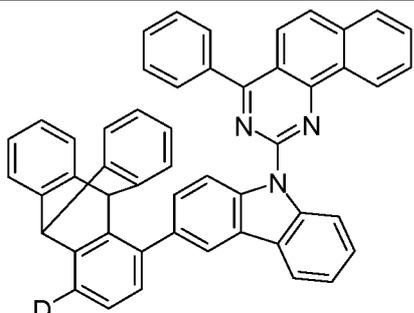
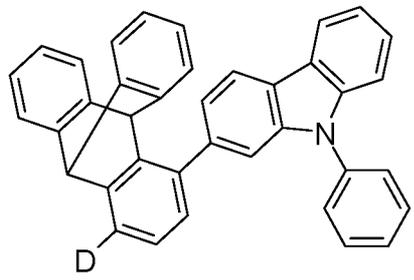
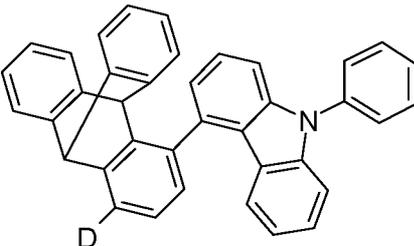
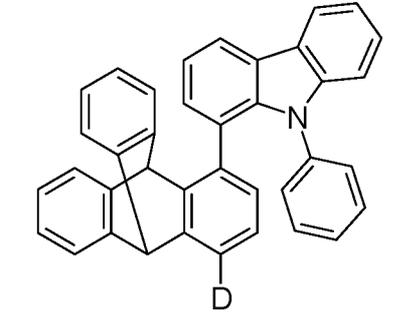
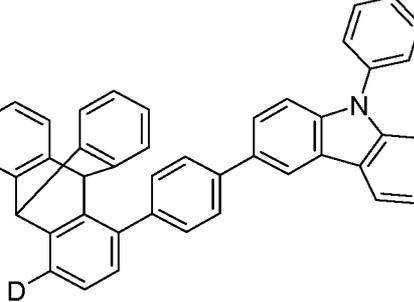
5	A3	S52		75 %
10	A4	S53		70 %
15	A5	S54		79 %
20	A6	S55		65 %
30	A7	S56		73 %

- 114 -

5	A8	S57		69 %
10	A9	S58		70 %
15	A10	S59		74 %
20	A11	S60		75 %
30	A12	S61		74 %

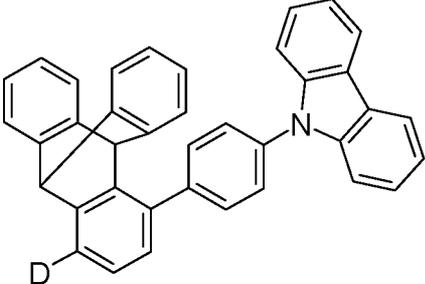
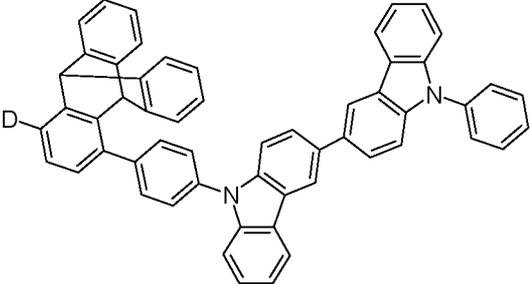
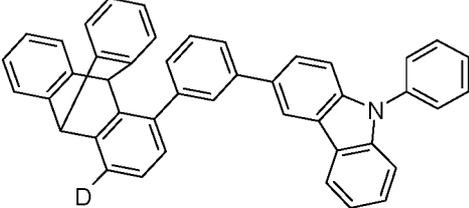
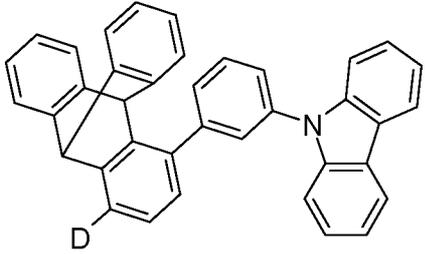
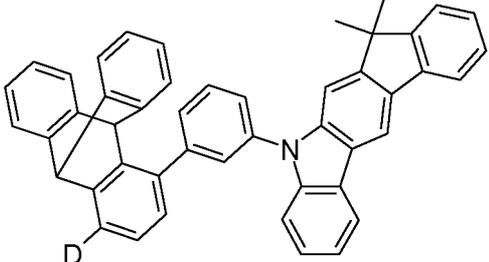
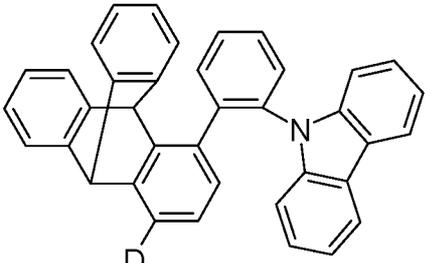
35

- 115 -

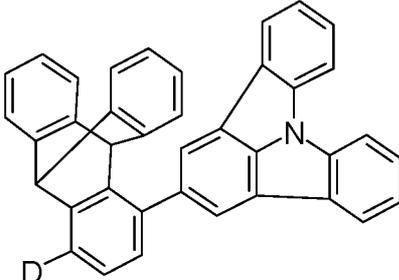
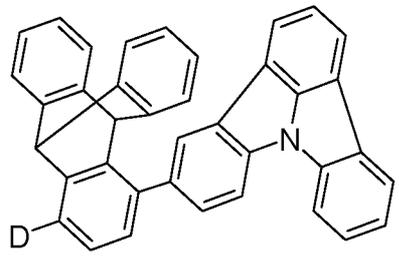
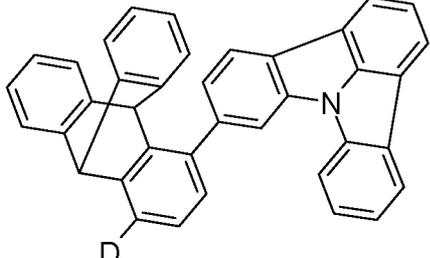
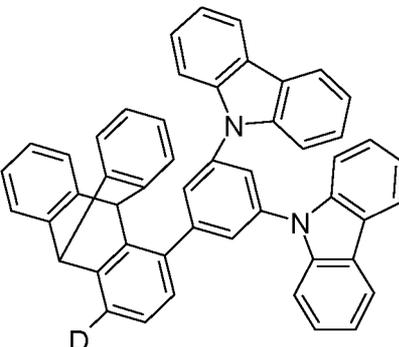
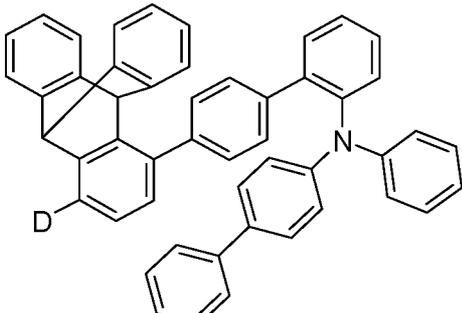
5	A13	S62		68 %
10	A14	S63		74 %
15	A15	S64		78 %
20	A16	S65		70 %
25	A17	S66		80 %

35

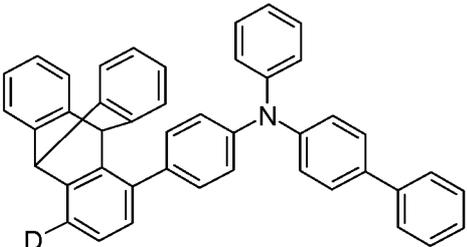
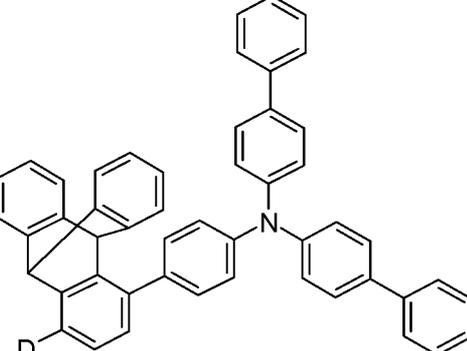
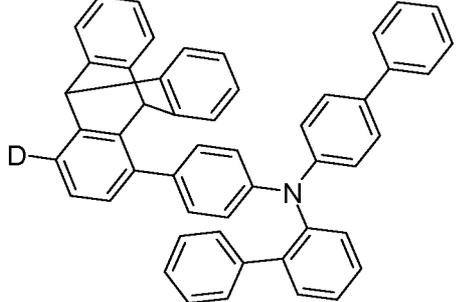
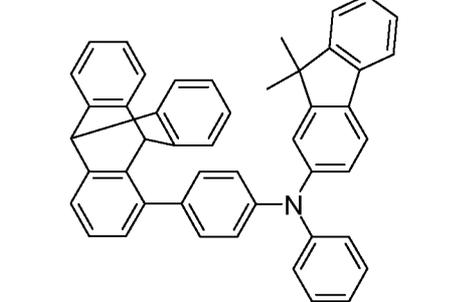
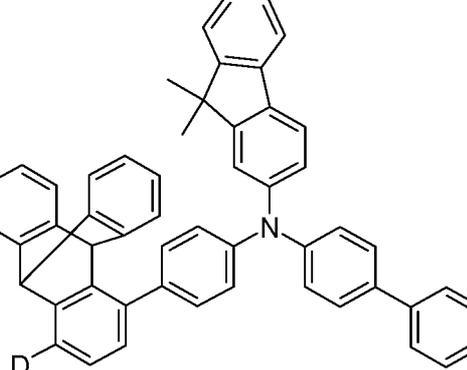
- 116 -

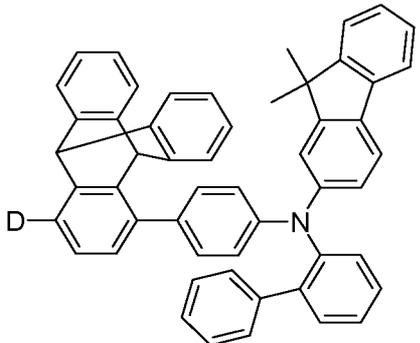
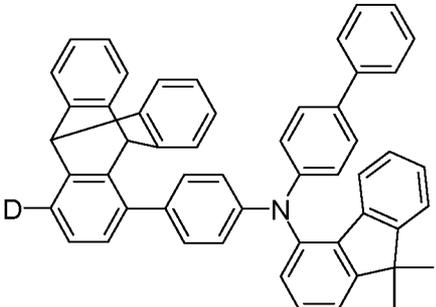
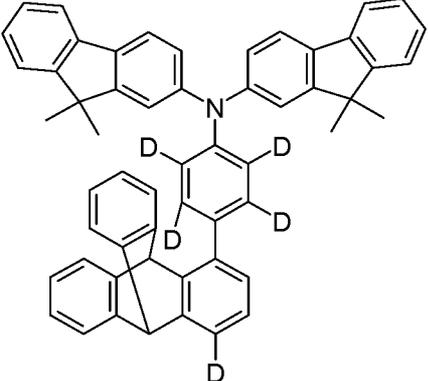
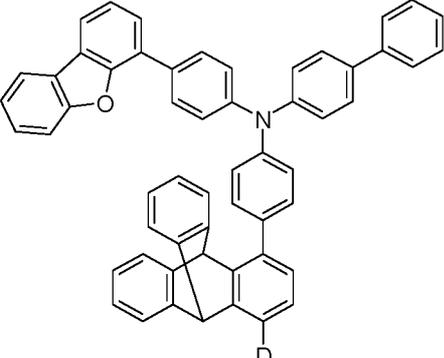
5	A18	S67		78 %
10	A19	S68		75 %
15	A20	S69		77 %
20	A21	S70		75 %
25	A22	S71		78 %
30	A23	S72		76 %
35				

- 117 -

5	A24	S73		79 %
10	A25	S74		70 %
15	A26	S75		75 %
20	A27	S77		79 %
25	A28	S80		80 %

35

5	A29	S81		78 %
10	A30	S82		74 %
15	A31	S83		74 %
20	A32	S84		73 %
35	A33	S85		75 %

5	A34	S86		77 %
10	A35	S87		76 %
15	A36	S88		80 %
20	A37	S89		82 %

5

10

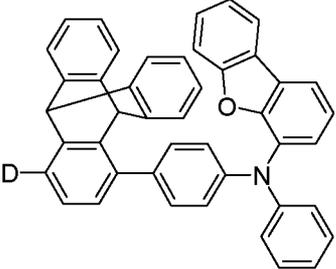
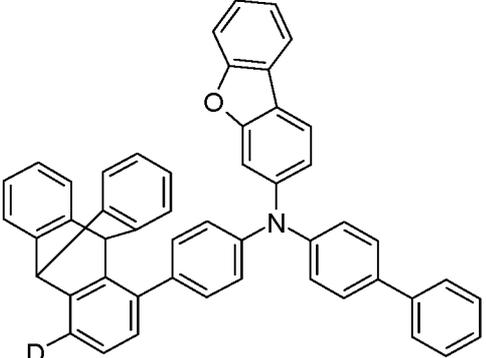
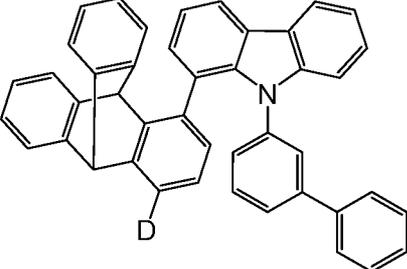
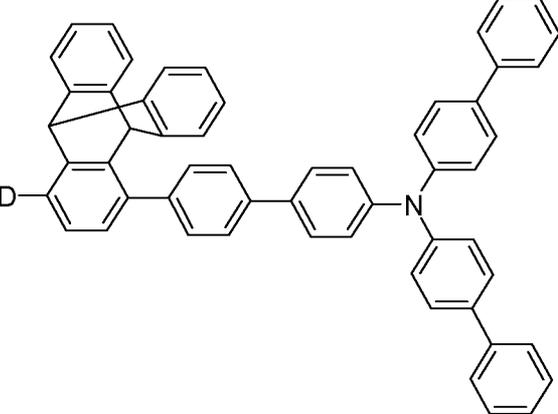
15

20

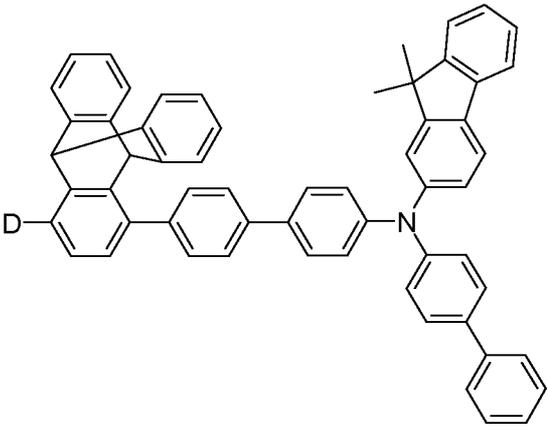
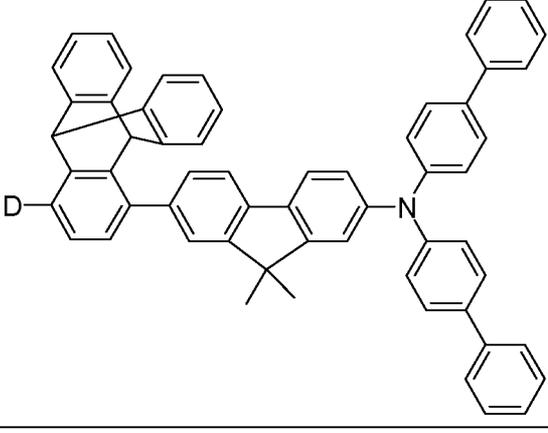
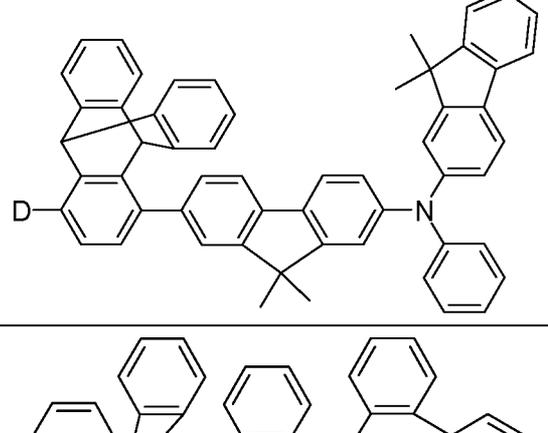
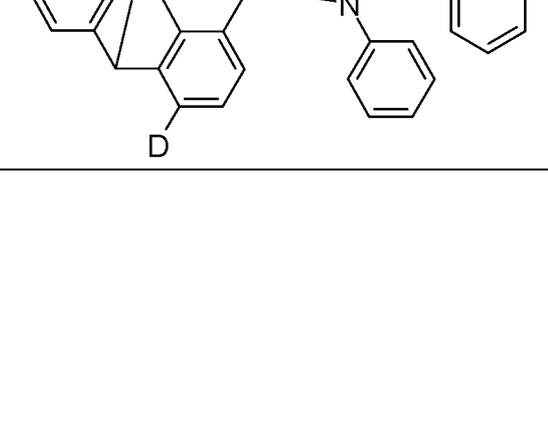
25

30

35

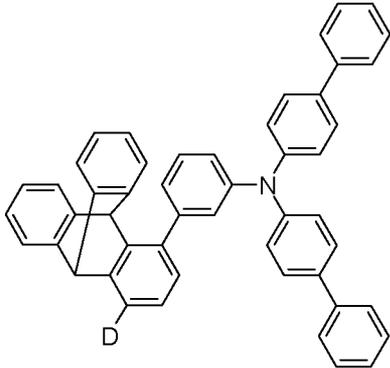
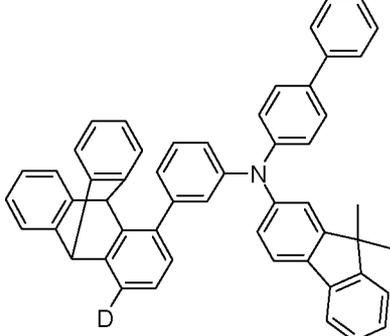
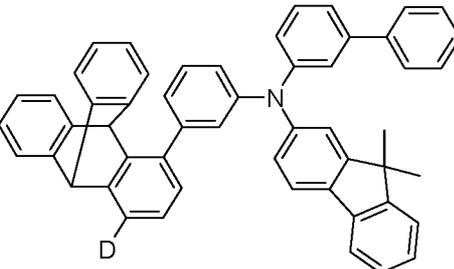
<p>A38</p>	<p>S90</p>		<p>81 %</p>
<p>A39</p>	<p>S91</p>		<p>82 %</p>
<p>A40</p>	<p>S92</p>		<p>70 %</p>
<p>A41</p>	<p>S93</p>		<p>86 %</p>

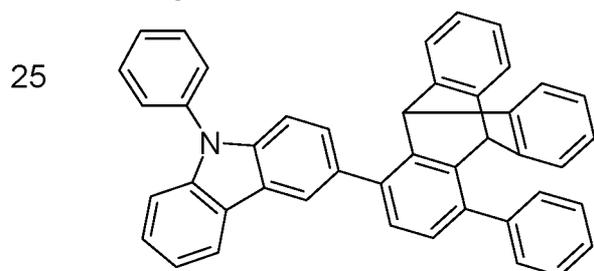
- 121 -

5	A42	S94		82 %
10	A43	S95		77 %
15	A44	S96		79 %
20	A45	S97		83 %

35

- 122 -

5	A46	S98		80 %
10	A47	S99		81 %
15	A48	S100		78 %

Beispiel A100:

30 Ein gut gerührtes Gemisch aus 47.9 g (100 mmol) S1, 31.6 g (110 mmol) 9-Phenyl-carbazol-3-yl-boronsäure [854952-58-2], 25.5 g (110 mmol) Trikaliumphosphat-Monohydrat, 1.16 (1 mmol) Tetrakis-triphenylphosphino-

35 Erkalten, dekantiert von den Glaskugeln ab, entfernt das DMSO

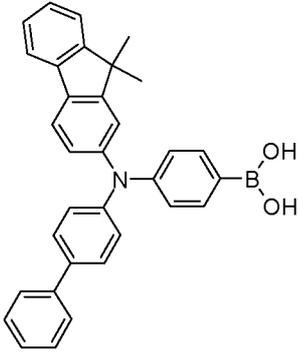
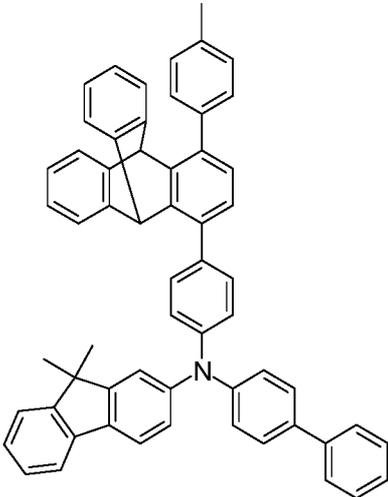
- 123 -

weitgehend im Vakuum, versetzt den Rückstand mit 300 ml Methanol und 200 ml Wasser, saugt vom Rohprodukt ab, wäscht dieses zweimal mit je 200 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Man nimmt das Rohprodukt in 300 ml DCM auf, filtriert über ein mit DCM vorgeschlämmtes Kieselgel-Bett ab, engt das Filtrat zur Trockene ein, rührt den Rückstand mit 200 ml

5 Methanol heiß aus, filtriert das Rohprodukt ab, wäscht dieses zweimal mit je 50 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Die weitere Reinigung erfolgt durch wiederholte Heiextraktionskristallisation (bliche org. Lösungsmittel bzw. deren Kombinationen, bevorzugt Acetonitril-DCM, 1:3 bis 3:1 vv) oder Chromatographie und fraktionierte Sublimation bzw. Tempern im

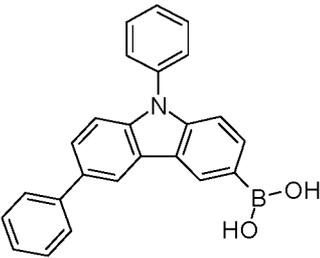
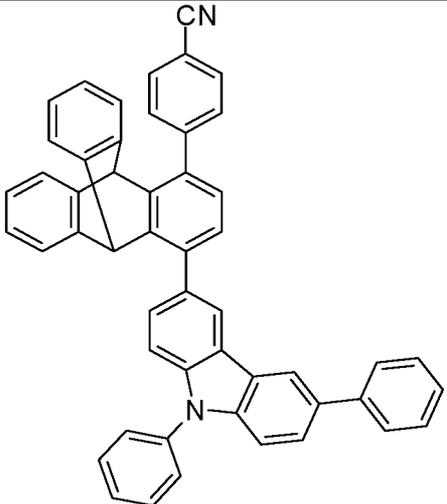
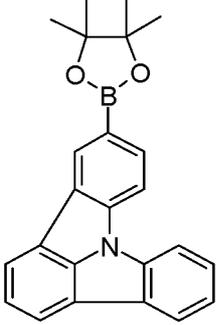
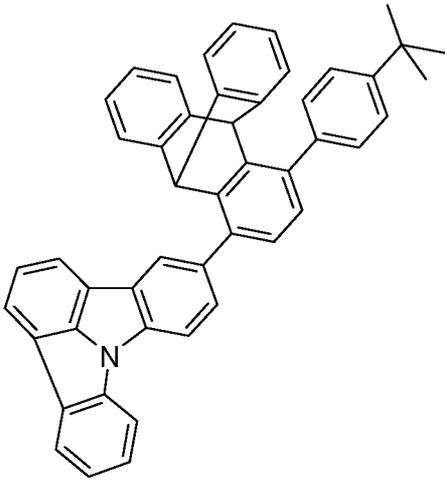
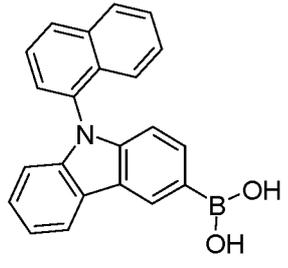
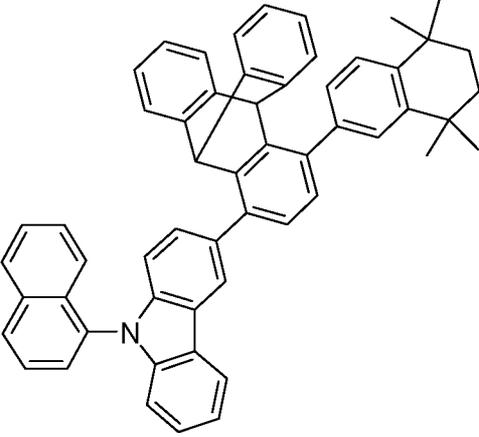
10 Hochvakuum. Ausbeute: 35.2 g (71 mmol) 71 %; Reinheit: ca. 99.9 % ig n. HPLC.

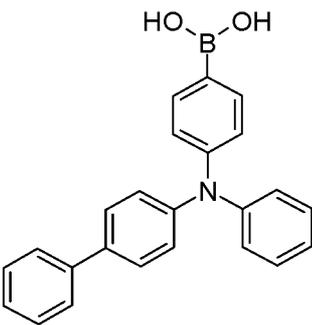
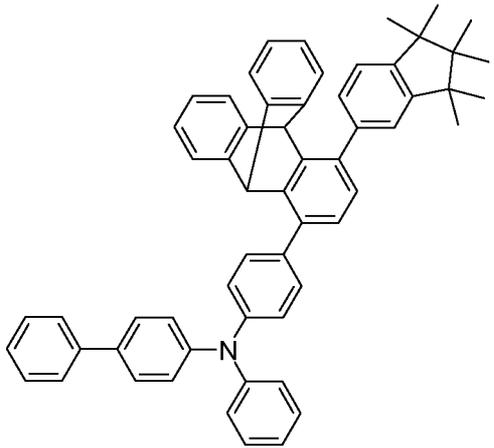
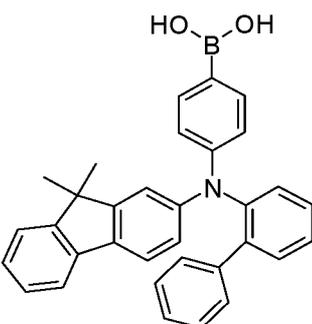
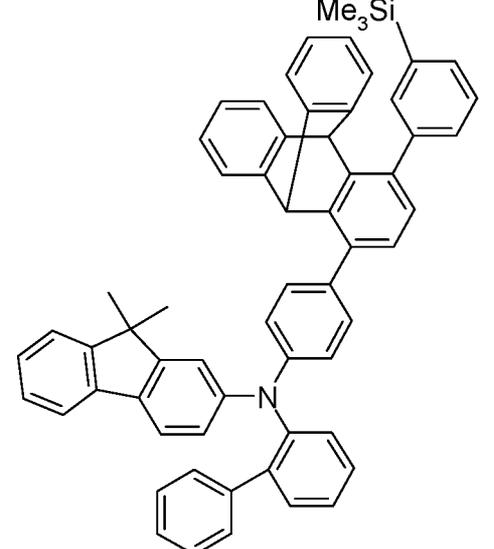
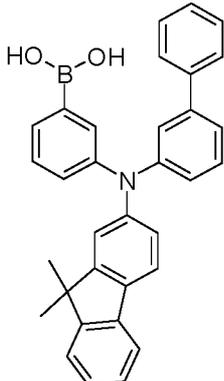
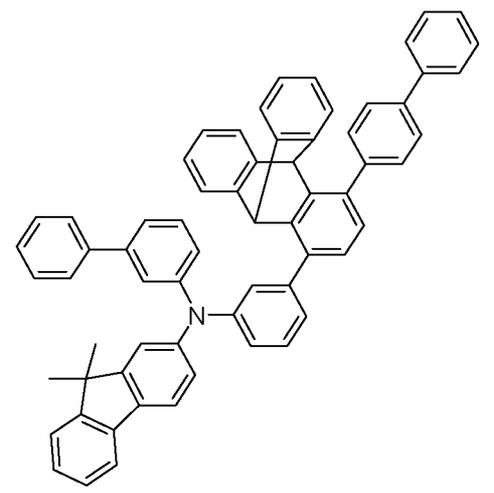
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

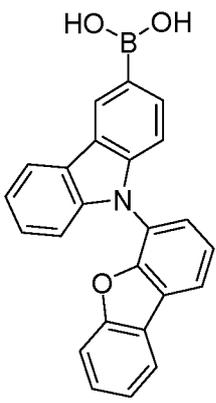
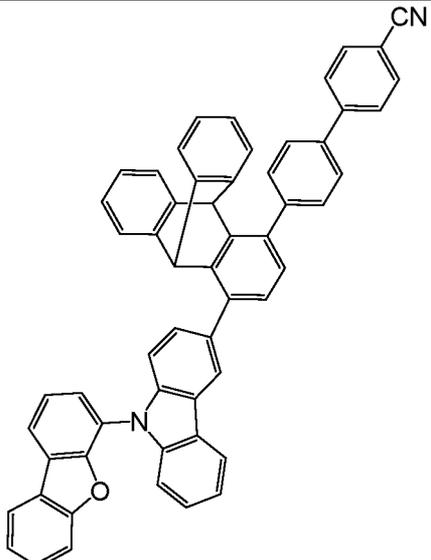
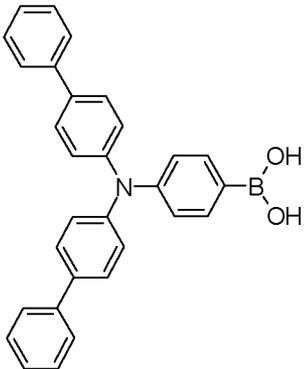
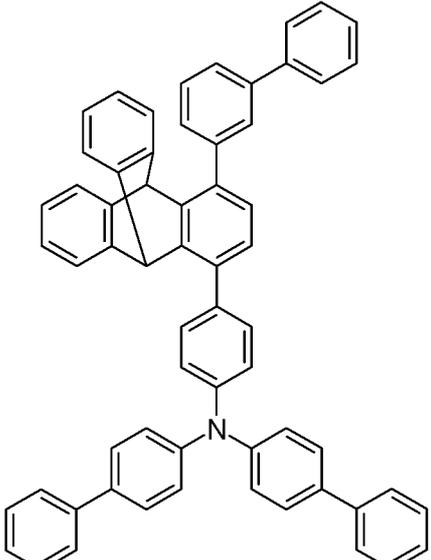
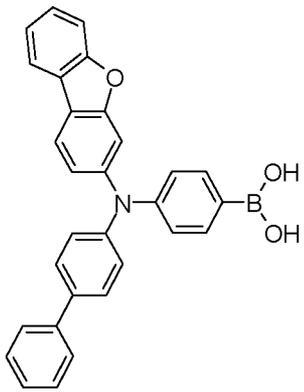
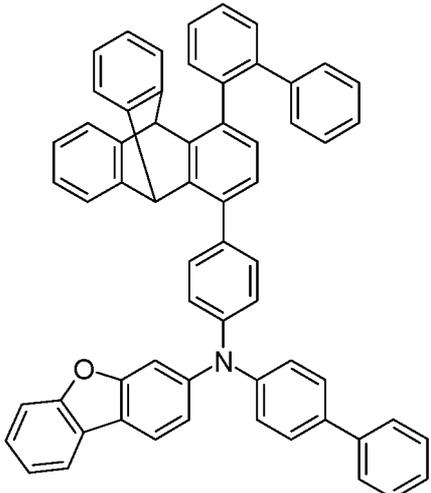
Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
A101	<p data-bbox="555 1039 600 1070">S2</p>  <p data-bbox="480 1487 683 1518">1265177-27-2</p>		83 %

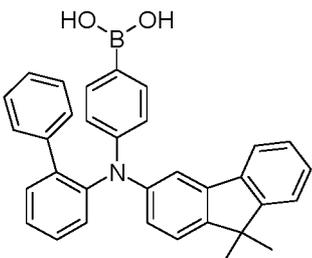
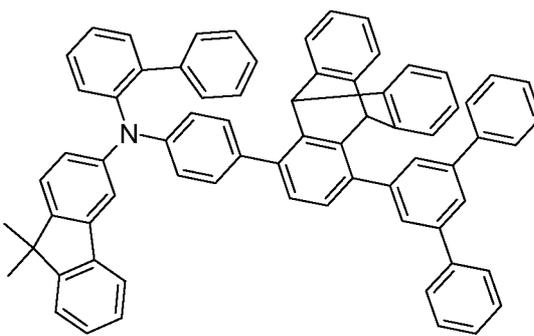
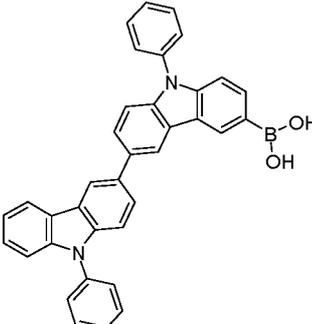
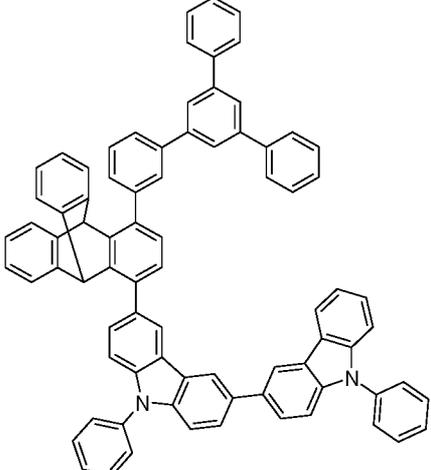
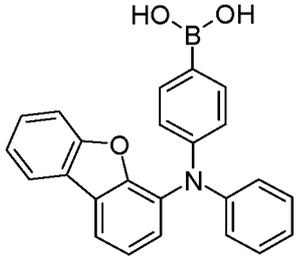
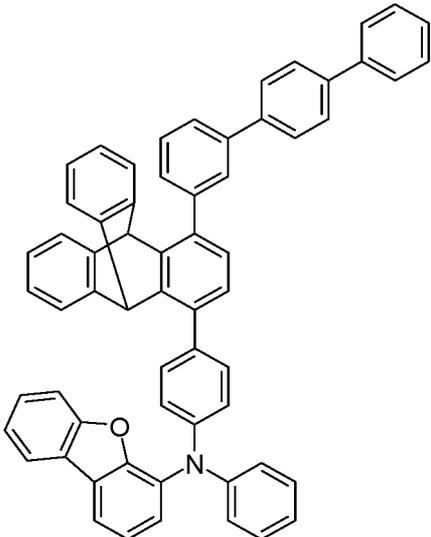
30

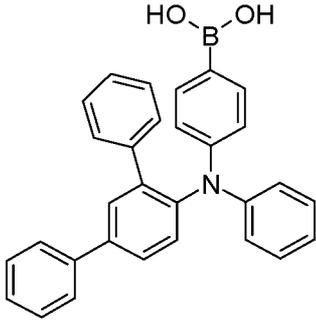
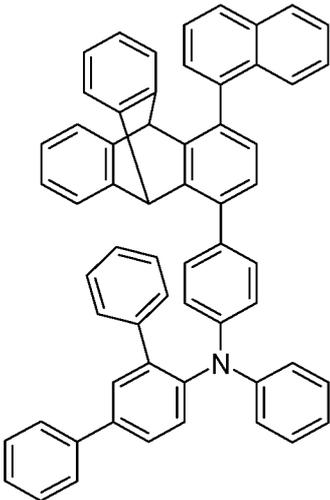
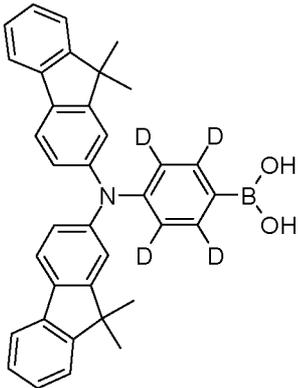
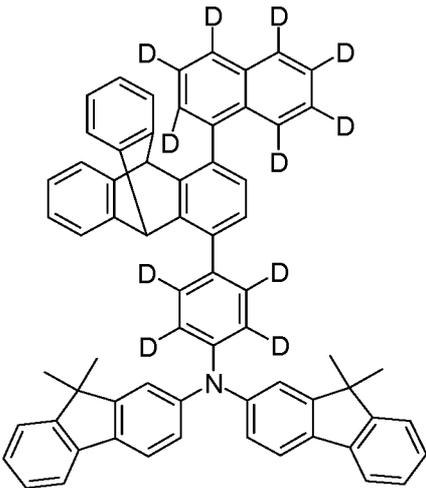
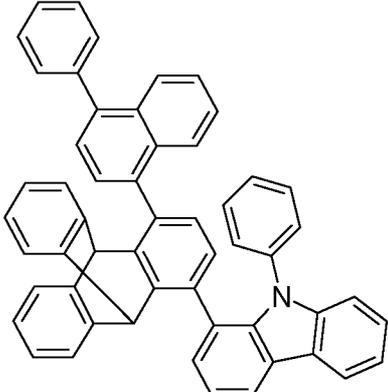
35

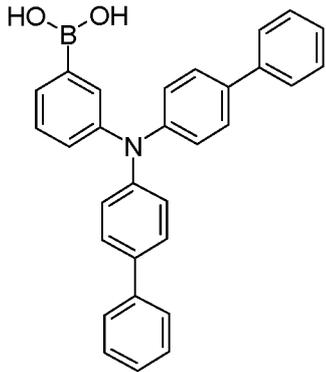
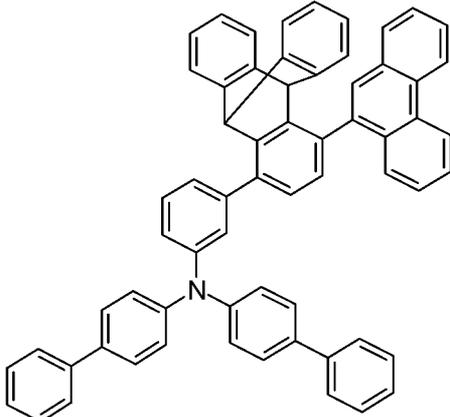
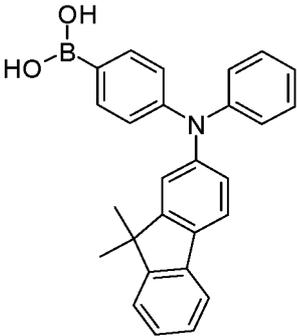
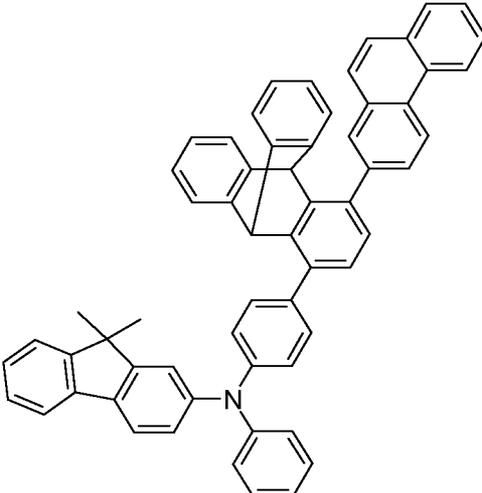
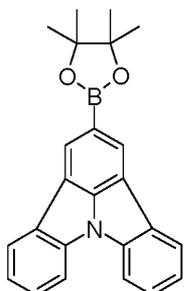
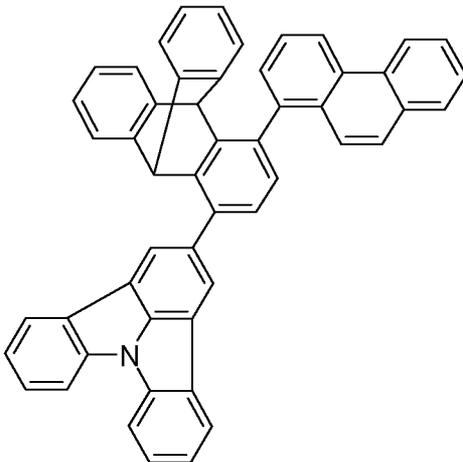
<p>5</p> <p>A102</p> <p>10</p>	<p>S3</p>  <p>81359833-28-5</p>		<p>73 %</p>
<p>15</p> <p>A103</p> <p>20</p>	<p>S4</p>  <p>1454807-26-1</p>		<p>69 %</p>
<p>25</p> <p>A104</p> <p>30</p>	<p>S5</p>  <p>1133057-97-2</p>		<p>75 %</p>

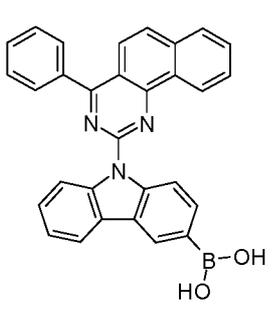
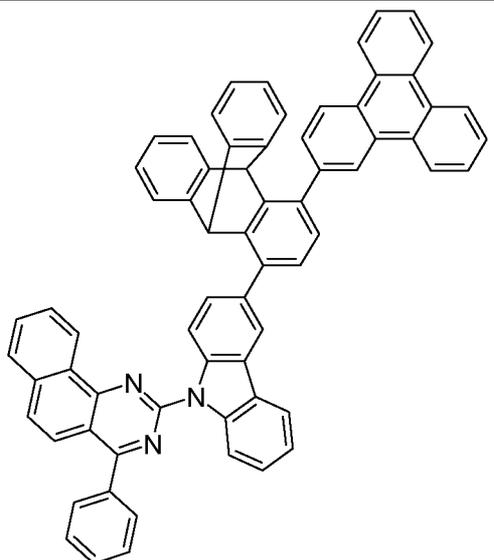
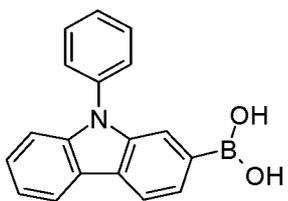
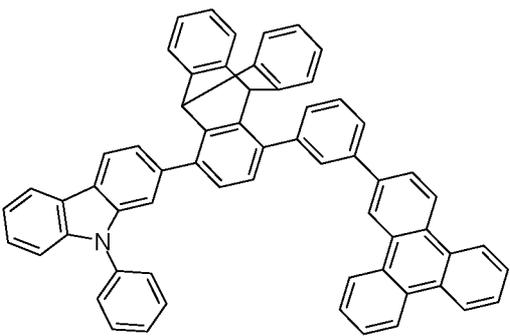
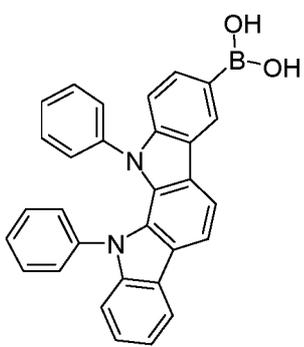
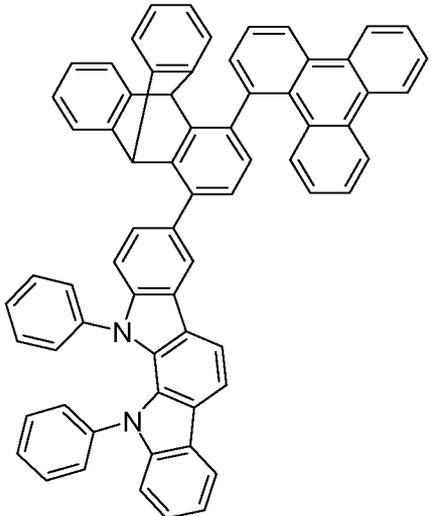
<p>5</p>	<p>S6</p>  <p>1084334-86-0</p>		<p>76 %</p>
<p>10</p> <p>15</p> <p>20</p>	<p>S7</p>  <p>1959599-90-6</p>		<p>65 %</p>
<p>25</p> <p>30</p>	<p>S8</p>  <p>2334467-29-5</p>		<p>77 %</p>

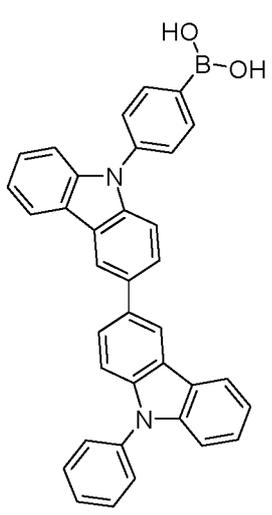
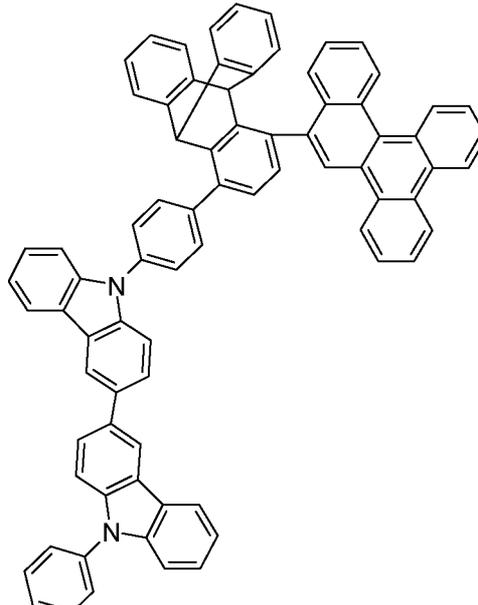
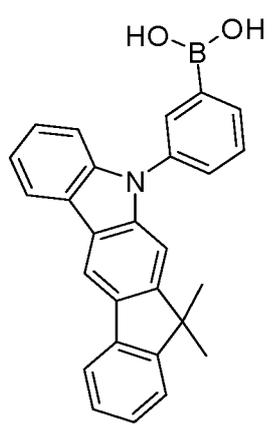
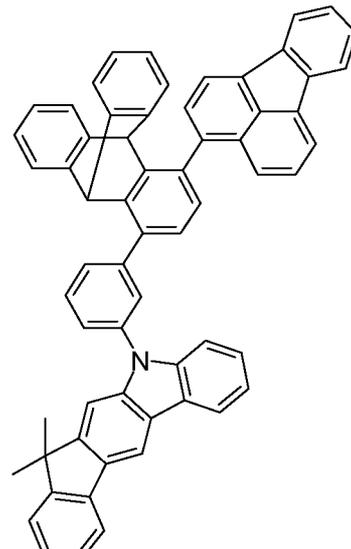
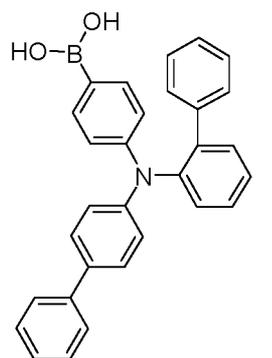
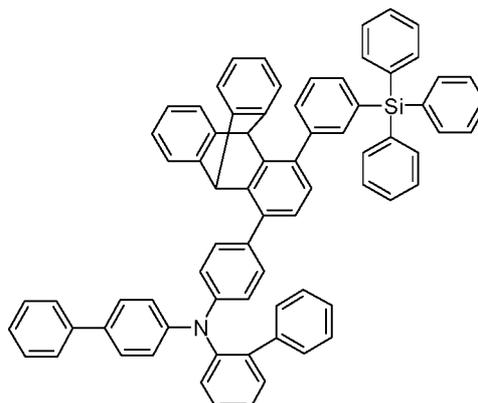
<p>5</p> <p>A108</p> <p>10</p>	<p>S9</p>  <p>1547397-15-8</p>		<p>70 %</p>
<p>15</p> <p>A109</p> <p>20</p>	<p>S10</p>  <p>943836-24-6</p>		<p>80 %</p>
<p>25</p> <p>A110</p> <p>30</p> <p>35</p>	<p>S11</p>  <p>1960443-69-9</p>		<p>78 %</p>

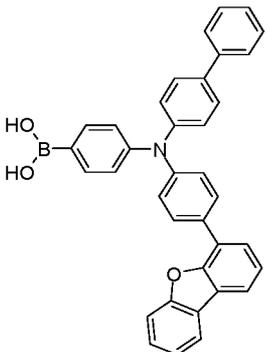
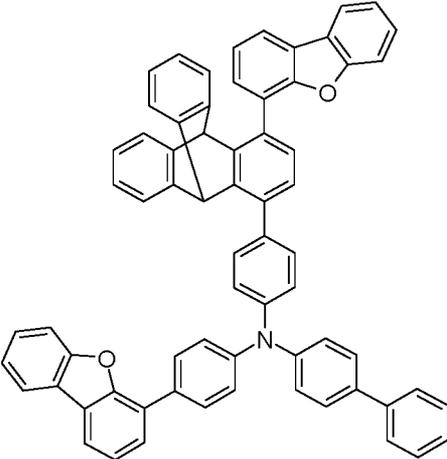
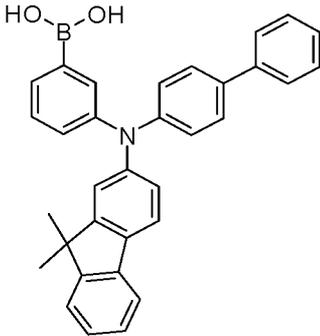
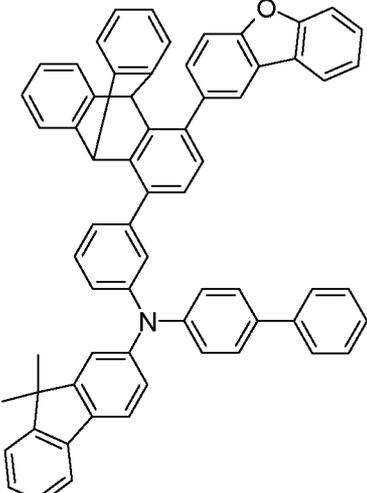
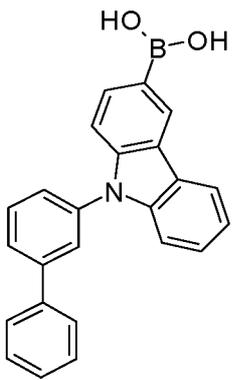
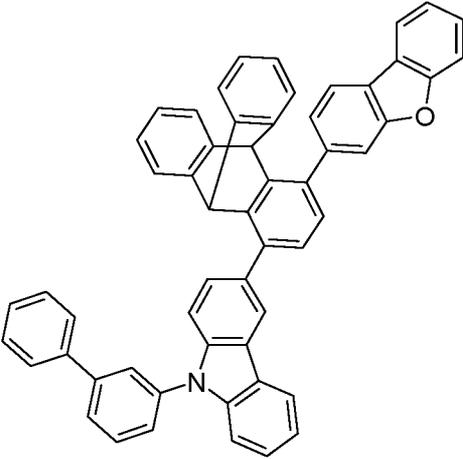
<p>5</p>	<p style="text-align: center;">S12</p>  <p style="text-align: center;">2609773-06-8</p>		<p style="text-align: right;">80 %</p>
<p>10</p> <p>15</p>	<p style="text-align: center;">S13</p>  <p style="text-align: center;">918137-86-7</p>		<p style="text-align: right;">78 %</p>
<p>20</p> <p>25</p> <p>30</p>	<p style="text-align: center;">S14</p>  <p style="text-align: center;">1428329-78-5</p>		<p style="text-align: right;">81 %</p>

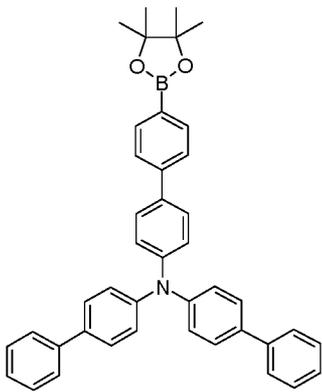
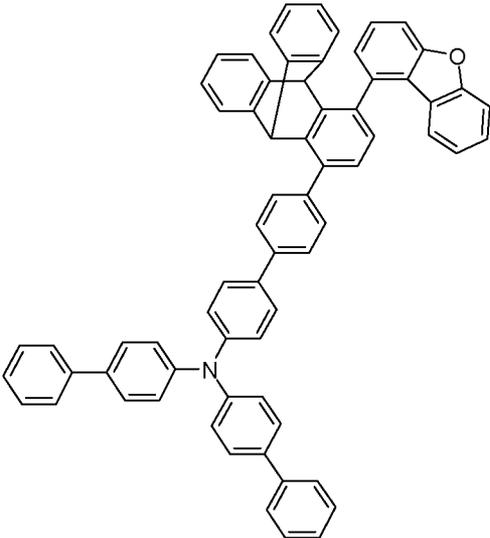
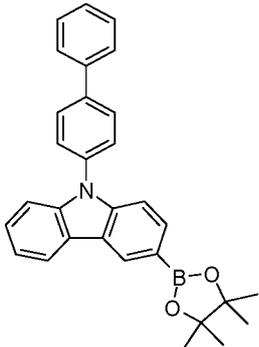
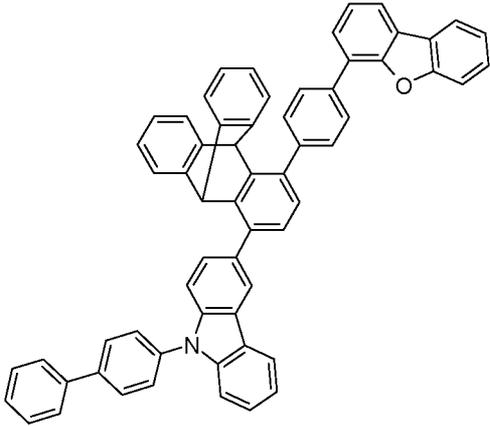
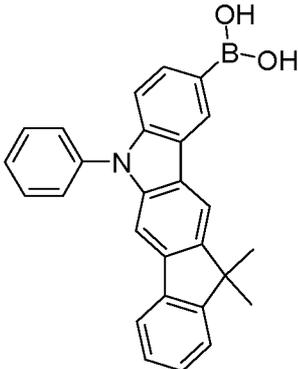
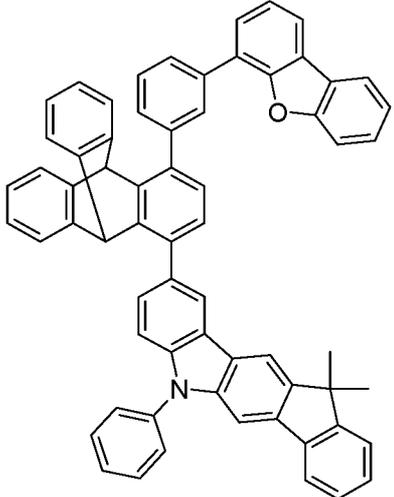
<p>5</p> <p>A114</p> <p>10</p>	<p>S15</p>  <p>1417334-02-1</p>		<p>72 %</p>
<p>15</p> <p>A115</p> <p>20</p>	<p>S16</p>  <p>1648570-88-0</p>		<p>75 %</p>
<p>25</p> <p>A116</p> <p>30</p>	<p>S17</p>  <p>1333002-41-7</p>		<p>77 %</p>

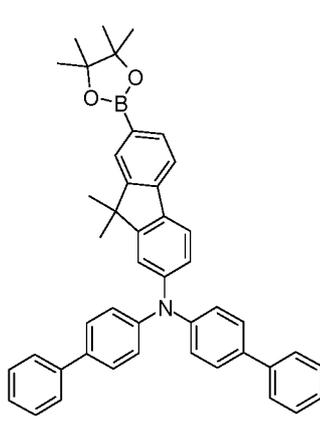
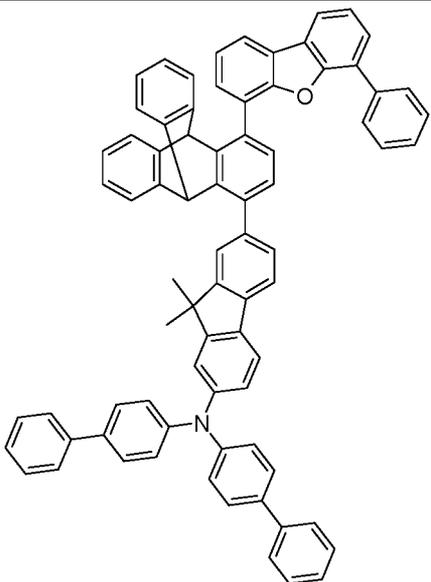
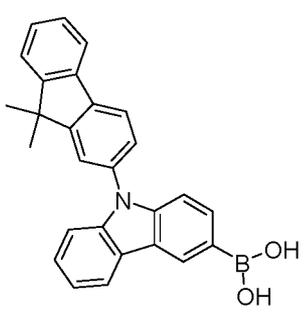
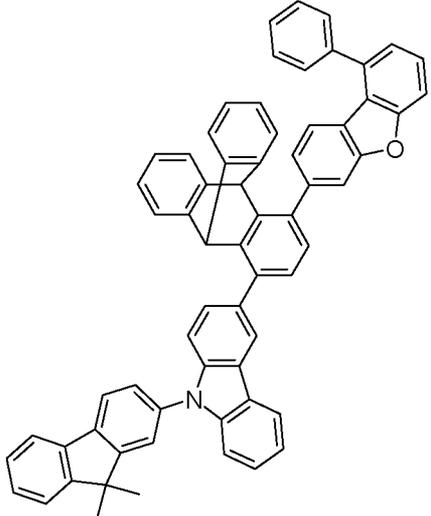
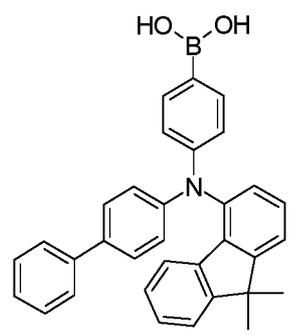
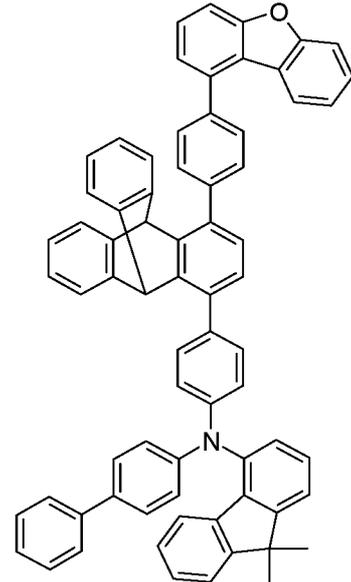
<p>5</p> <p>A117</p> <p>10</p>	<p>S18</p>  <p>1776936-65-2</p>		<p>75 %</p>
<p>15</p> <p>A118</p> <p>20</p>	<p>S19</p>  <p>950986-07-9</p>		<p>77 %</p>
<p>25</p> <p>A119</p> <p>30</p>	<p>S20</p>  <p>1369369-44-7</p>		<p>79 %</p>

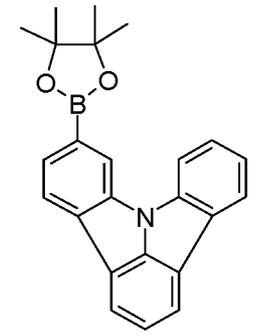
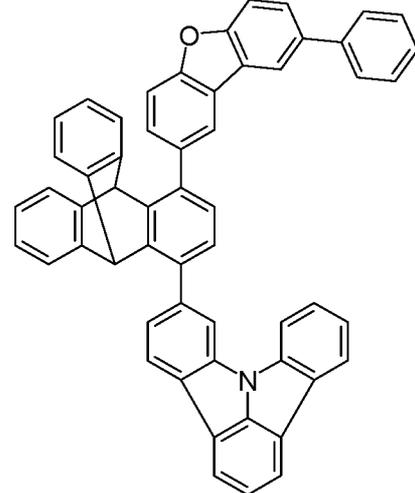
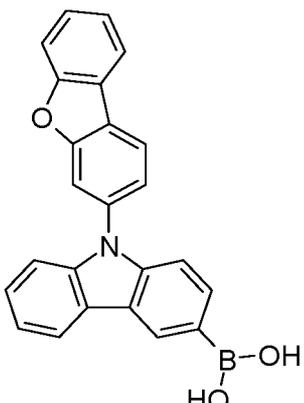
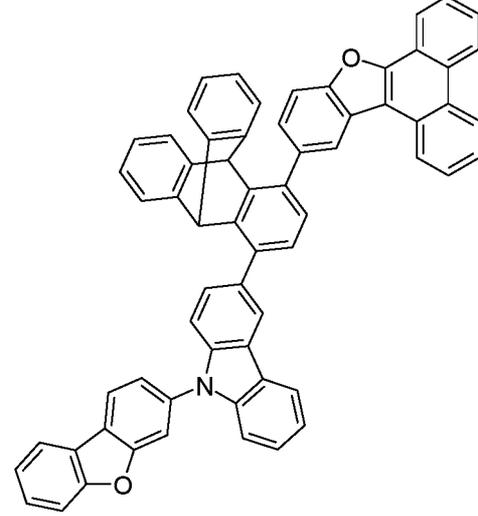
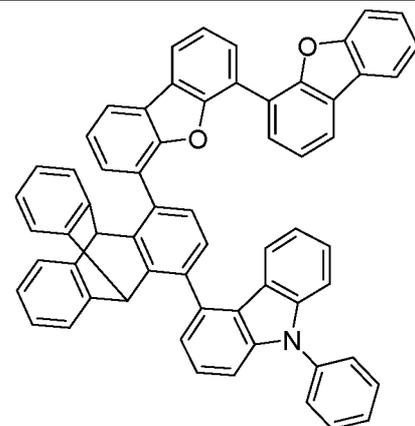
<p>5</p> <p>A120</p> <p>10</p>	<p>S21</p>  <p>1813537-15-3</p>		<p>63 %</p>
<p>15</p> <p>A121</p> <p>20</p>	<p>S22</p>  <p>1001911-63-2</p>		<p>75 %</p>
<p>25</p> <p>A122</p> <p>30</p>	<p>S23</p>  <p>1373359-67-1</p>		<p>73 %</p>

<p>5</p> <p>A123</p> <p>10</p>	<p>S24</p>  <p>1398394-82-5</p>		<p>70 %</p>
<p>15</p> <p>A124</p> <p>20</p> <p>25</p>	<p>S25</p>  <p>1369587-64-3</p>		<p>74 %</p>
<p>30</p> <p>A125</p> <p>35</p>	<p>S26</p>  <p>1608462-54-9</p>		<p>55 %</p>

<p>5</p> <p>A126</p> <p>10</p>	<p>S27</p>  <p>2126887-02-1</p>		<p>76 %</p>
<p>15</p> <p>A127</p> <p>20</p>	<p>S28</p>  <p>1610950-84-9</p>		<p>80 %</p>
<p>25</p> <p>A128</p> <p>30</p>	<p>S29</p>  <p>1416814-68-0</p>		<p>75 %</p>

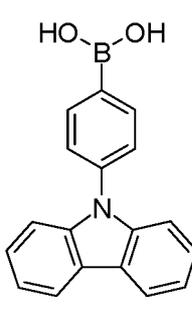
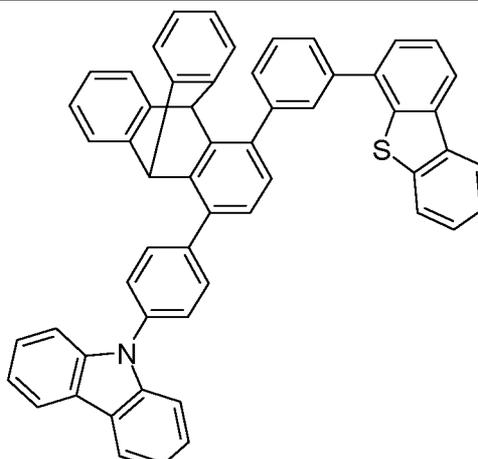
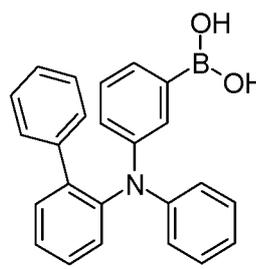
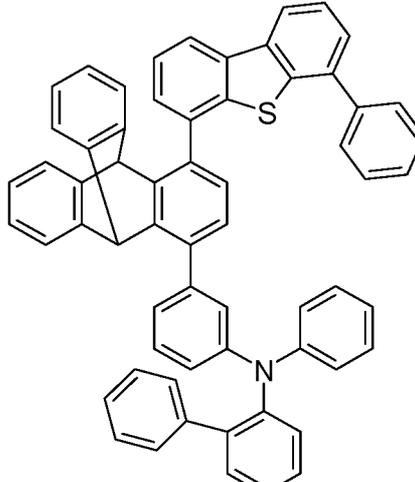
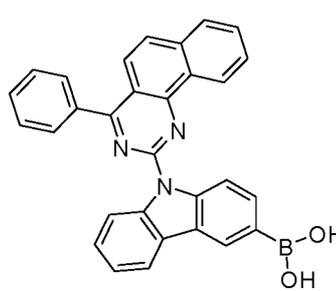
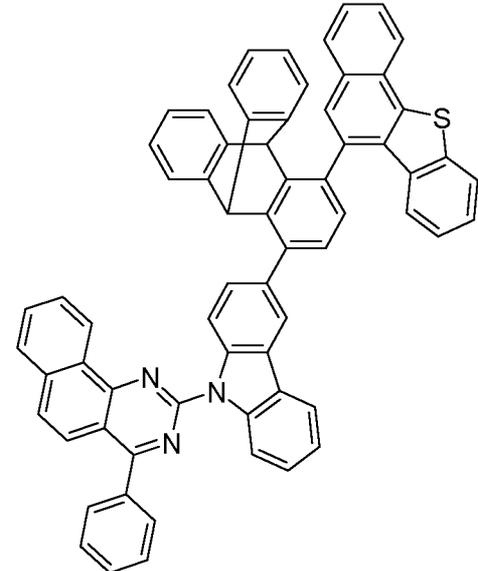
<p>5</p> <p>A129</p> <p>10</p>	<p>S30</p>  <p>1421701-43-0</p>	 <p>79 %</p>
<p>15</p> <p>A130</p> <p>20</p>	<p>S31</p>  <p>1391729-66-0</p>	 <p>74 %</p>
<p>25</p> <p>A131</p> <p>30</p> <p>35</p>	<p>S32</p>  <p>1373359-70-6</p>	 <p>78 %</p>

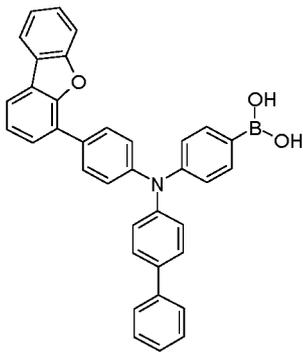
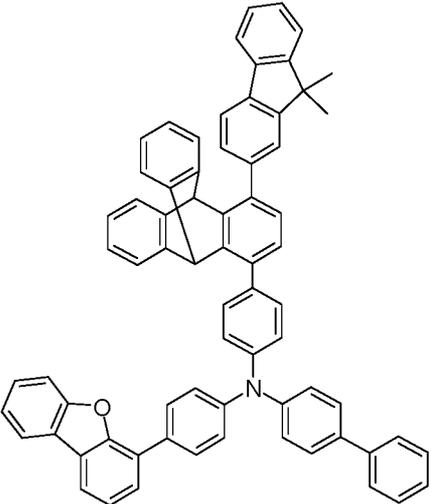
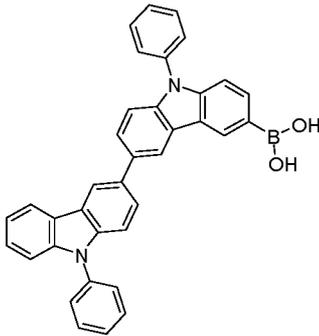
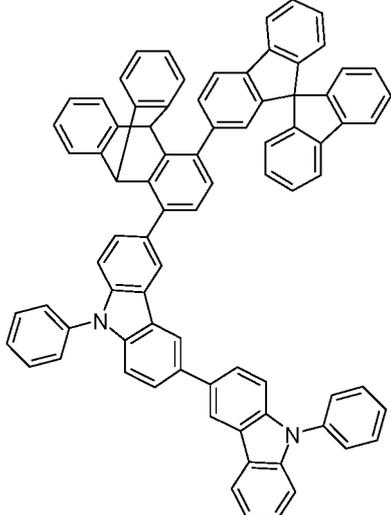
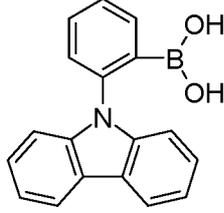
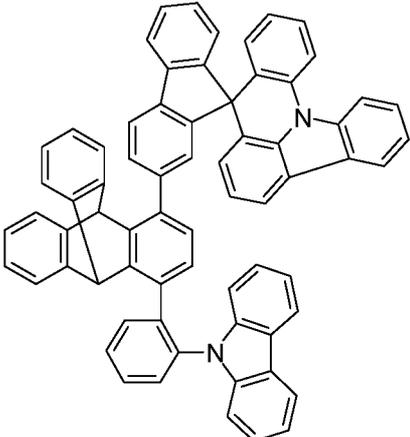
<p>5</p> <p>A132</p> <p>10</p>	<p>S33</p>  <p>1620895-07-9</p>		<p>78 %</p>
<p>15</p> <p>A133</p> <p>20</p>	<p>S34</p>  <p>1316311-17-7</p>		<p>80 %</p>
<p>25</p> <p>A134</p> <p>30</p> <p>35</p>	<p>S35</p>  <p>2410401-87-3</p>		<p>76 %</p>

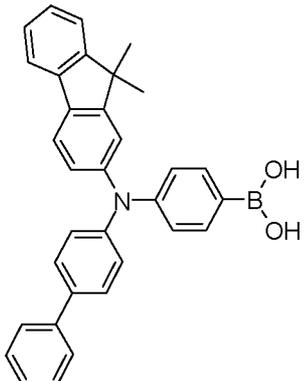
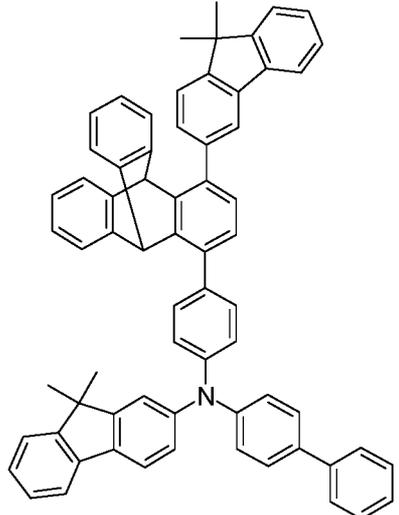
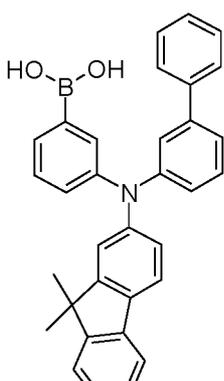
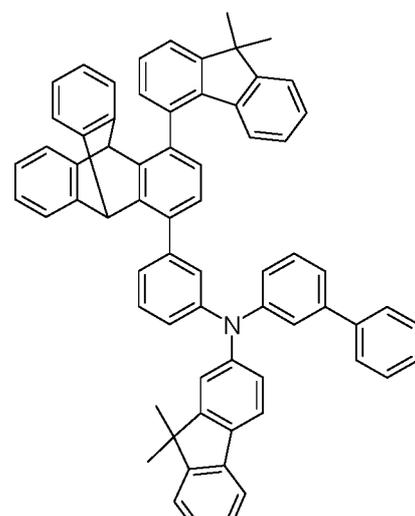
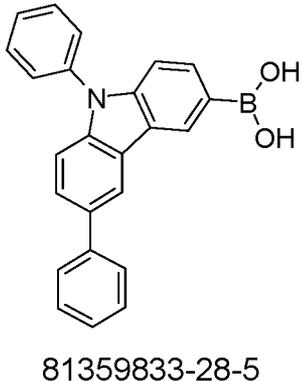
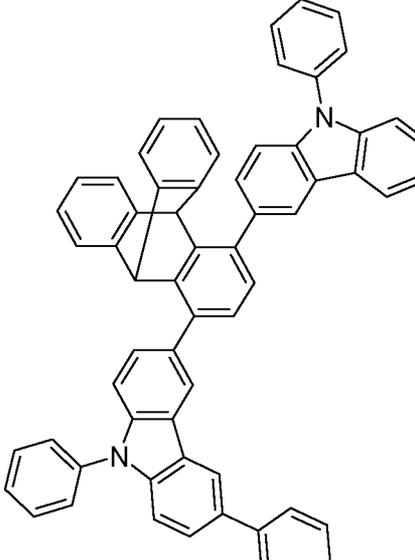
<p>5</p> <p>A135</p> <p>10</p>	<p>S36</p>  <p>2068731-68-8</p>	 <p>80 %</p>
<p>15</p> <p>A136</p> <p>20</p>	<p>S37</p>  <p>1637323-05-7</p>	 <p>78 %</p>
<p>25</p> <p>A137</p> <p>30</p>	<p>S38</p>  <p>1370555-65-9</p>	 <p>77 %</p>

- 136 -

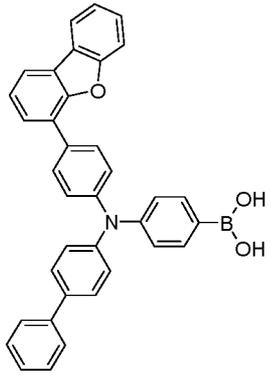
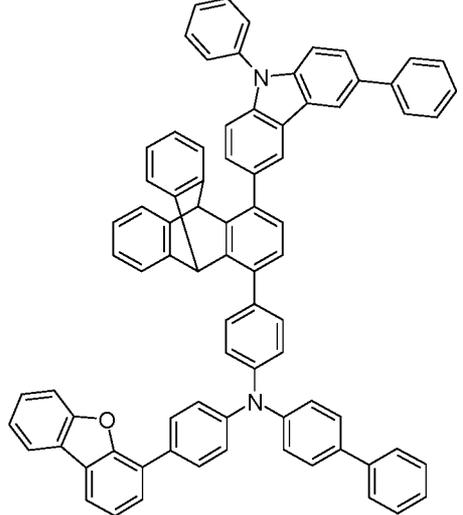
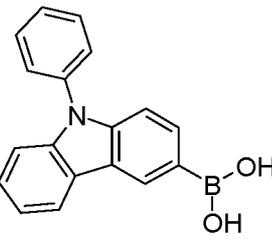
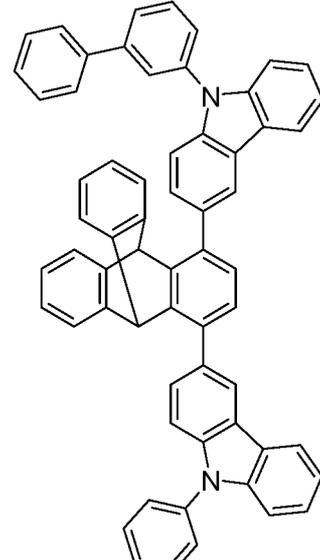
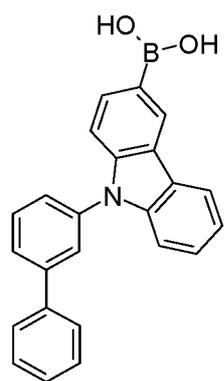
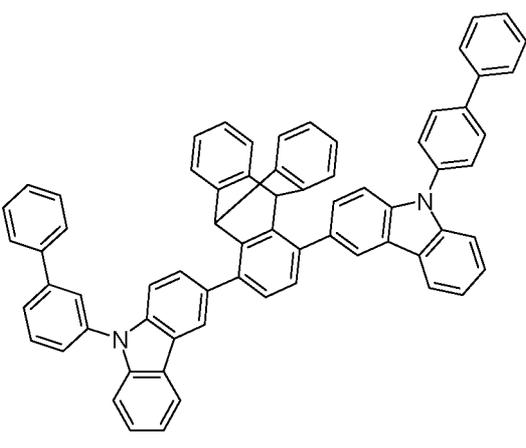
5 A138	<p>S39</p> <p>1246021-67-9</p>		73 %
15 A139	<p>S40</p> <p>1960443-69-9</p>		81 %
30 A140	<p>S41</p> <p>2410401-87-3</p>		75 %

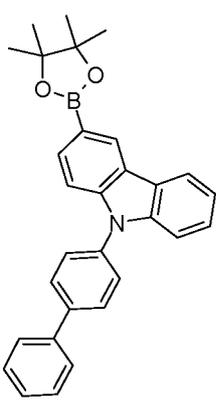
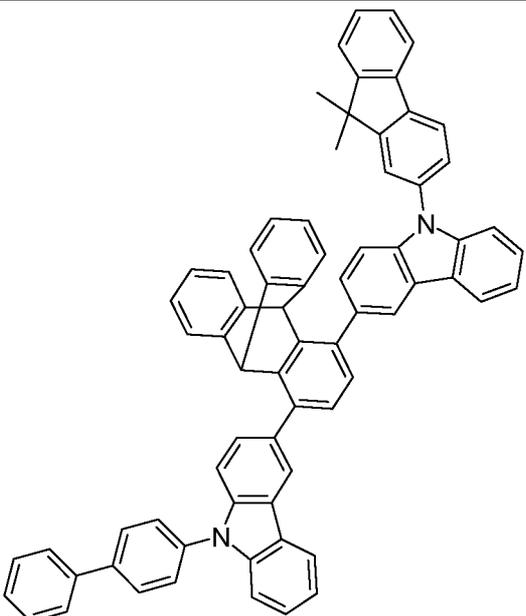
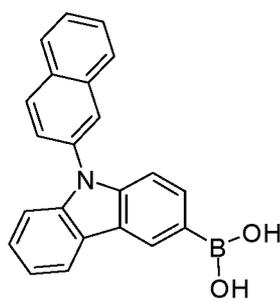
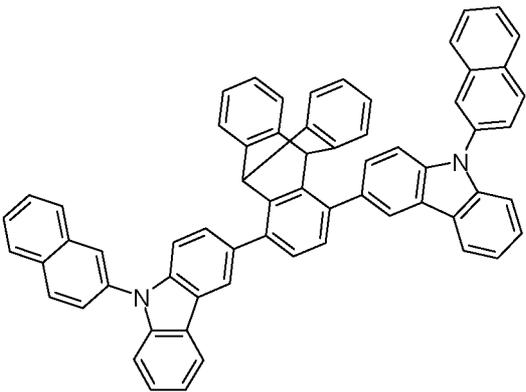
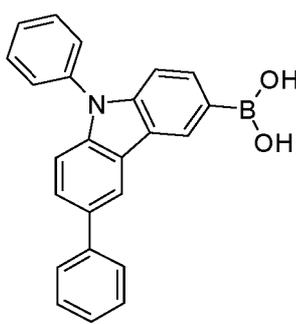
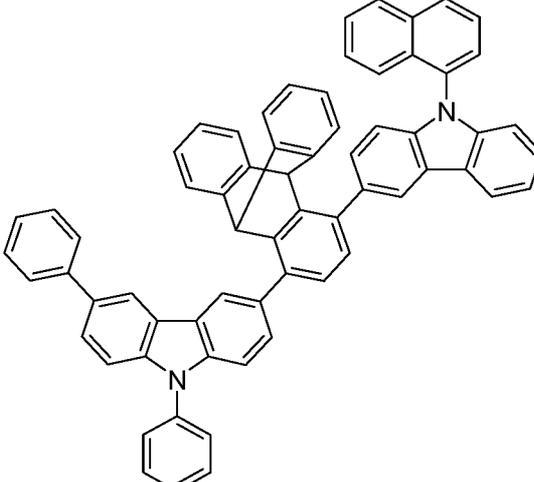
<p>5</p>	<p>S42</p>  <p>419536-33-7</p>		<p>80 %</p>
<p>10</p> <p>15</p> <p>20</p>	<p>S43</p>  <p>1776936-42-5</p>		<p>74 %</p>
<p>25</p> <p>30</p>	<p>S44</p>  <p>1813537-15-3</p>		<p>66 %</p>

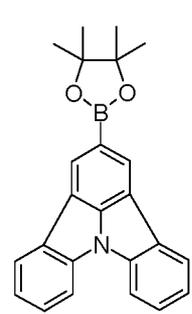
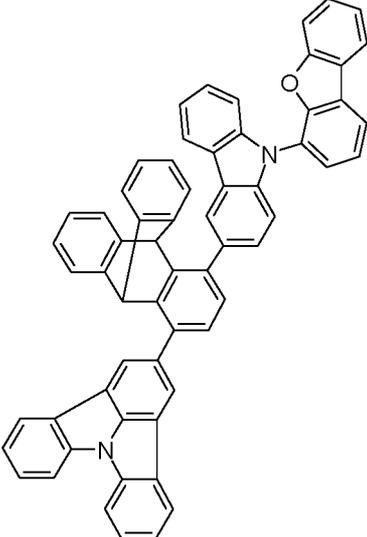
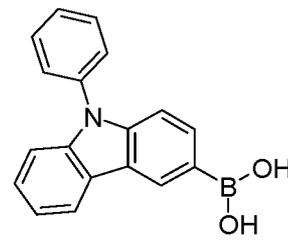
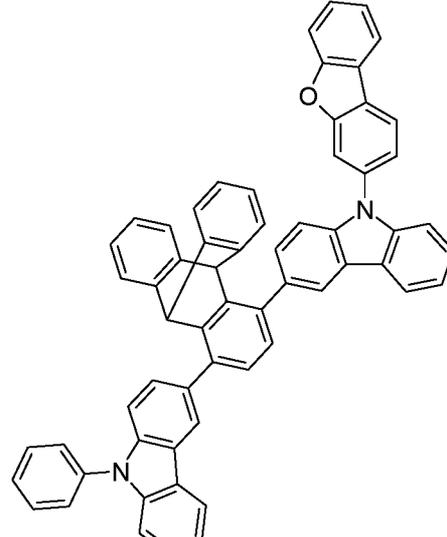
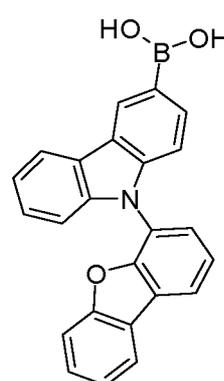
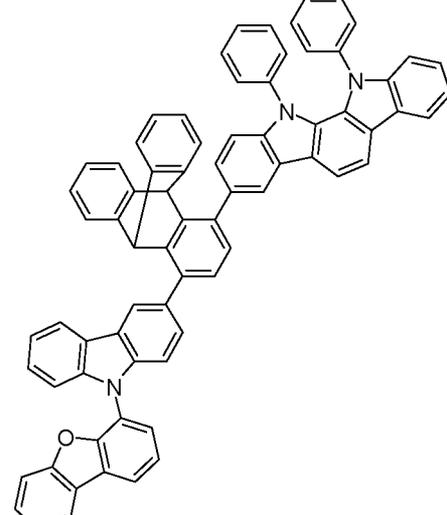
<p>5</p> <p>A144</p> <p>10</p>	<p>S45</p>  <p>2126887-02-1</p>		<p>82 %</p>
<p>15</p> <p>A145</p> <p>20</p>	<p>S46</p>  <p>918137-86-7</p>		<p>78 %</p>
<p>25</p> <p>A146</p> <p>30</p>	<p>S47</p>  <p>1189047-28-6</p>		<p>69 %</p>

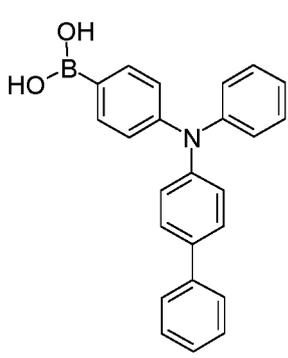
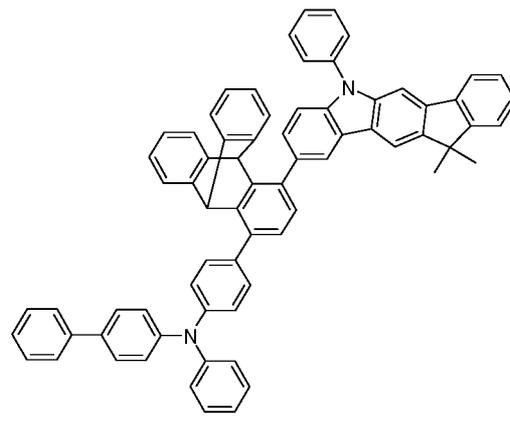
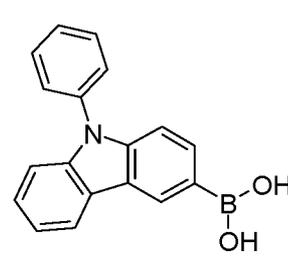
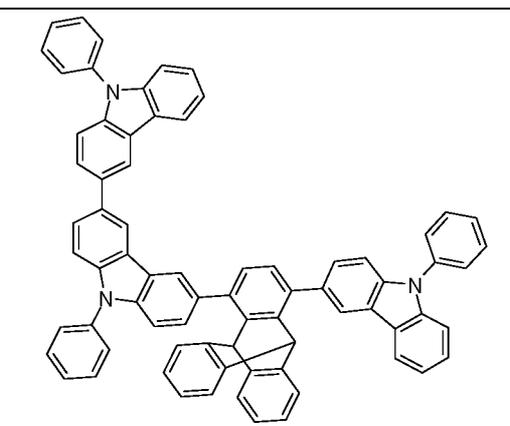
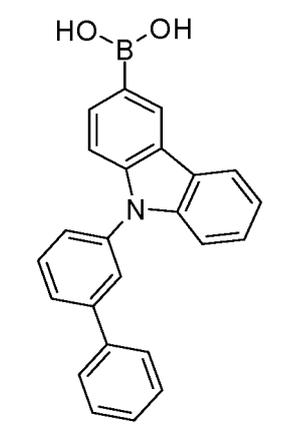
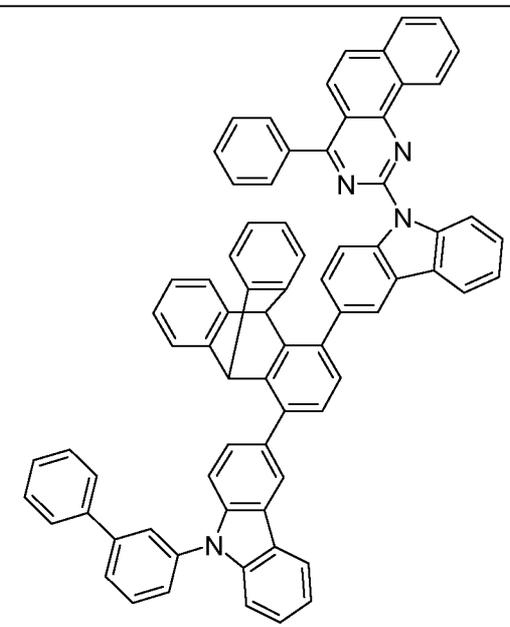
<p>5</p> <p>A147</p> <p>10</p>	<p>S48</p>  <p>1265177-27-2</p>		<p>82 %</p>
<p>15</p> <p>A148</p> <p>20</p>	<p>S49</p>  <p>2334467-29-5</p>		<p>80 %</p>
<p>25</p> <p>A149</p> <p>30</p> <p>35</p>	<p>S50</p>  <p>81359833-28-5</p>		<p>77 %</p>

5
10
15
20
25
30
35

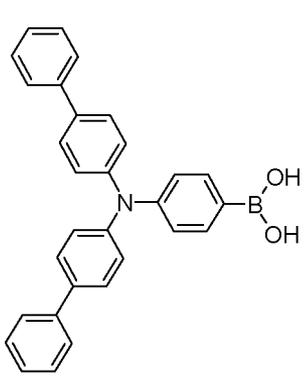
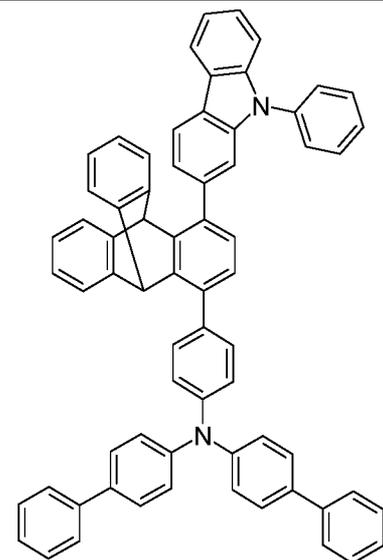
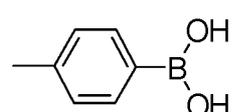
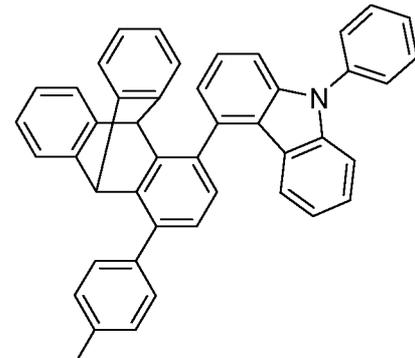
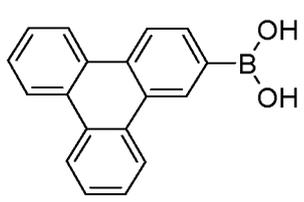
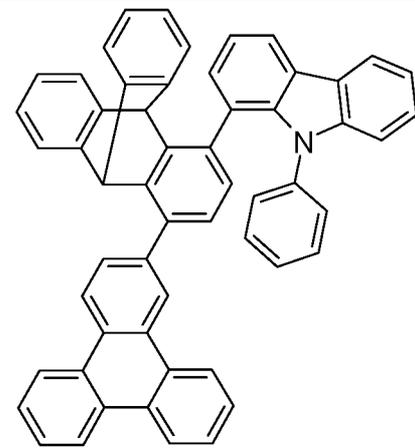
<p>A150</p>	<p>S51</p>  <p>2126887-02-1</p>		<p>80 %</p>
<p>A151</p>	<p>S52</p>  <p>854952-58-2</p>		<p>73 %</p>
<p>A152</p>	<p>S53</p>  <p>1416814-68-0</p>		<p>70 %</p>

<p>5</p> <p>A153</p> <p>10</p>	<p>S54</p>  <p>1391729-66-0</p>		<p>73 %</p>
<p>15</p> <p>A154</p> <p>20</p>	<p>S55</p>  <p>1133057-98-3</p>		<p>75 %</p>
<p>25</p> <p>A155</p> <p>30</p>	<p>S56</p>  <p>81359833-28-5</p>		<p>76 %</p>

<p>5</p> <p>A156</p> <p>10</p>	<p>S57</p>  <p>1369369-44-7</p>		<p>67 %</p>
<p>15</p> <p>A157</p> <p>20</p>	<p>S58</p>  <p>854952-58-2</p>		<p>80 %</p>
<p>25</p> <p>A158</p> <p>30</p> <p>35</p>	<p>S59</p>  <p>1547397-15-8</p>		<p>76 %</p>

<p>5</p> <p>A159</p>	<p>S60</p>  <p>1084334-86-0</p>		<p>79 %</p>
<p>10</p> <p>A160</p> <p>15</p>	<p>S61</p>  <p>854952-58-2</p>		<p>82 %</p>
<p>20</p> <p>A161</p> <p>25</p> <p>30</p>	<p>S62</p>  <p>1416814-68-0</p>		<p>69 %</p>

5
10
15
20
25
30
35

<p>A162</p>	<p>S63</p>  <p>943836-24-6</p>		<p>76 %</p>
<p>A163</p>	<p>S64</p>  <p>5720-05-8</p>		<p>80 %</p>
<p>A164</p>	<p>S65</p>  <p>654664-63-8</p>		<p>78 %</p>

5

10

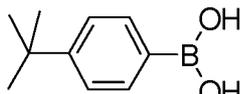
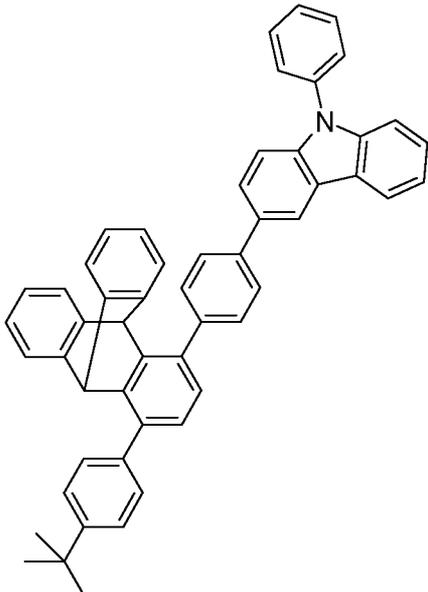
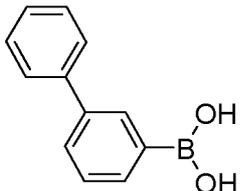
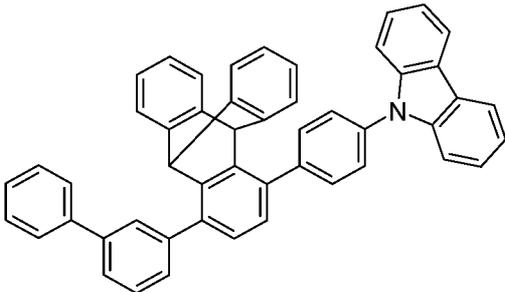
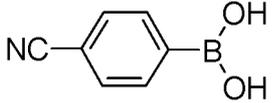
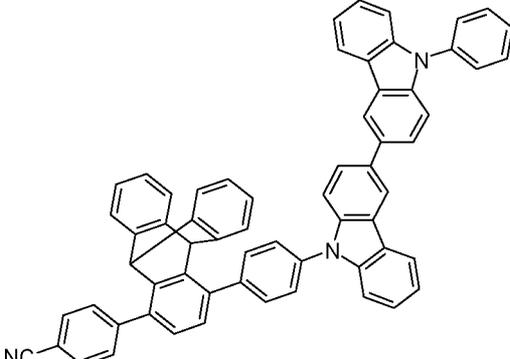
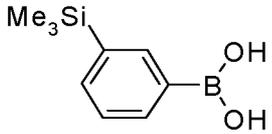
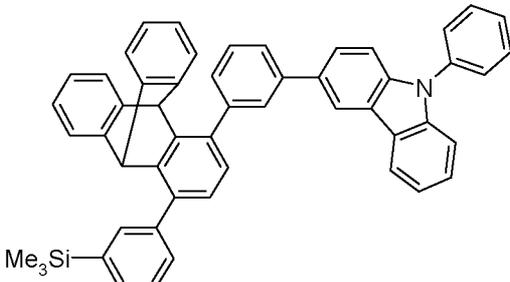
15

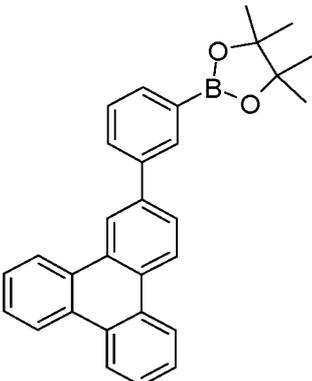
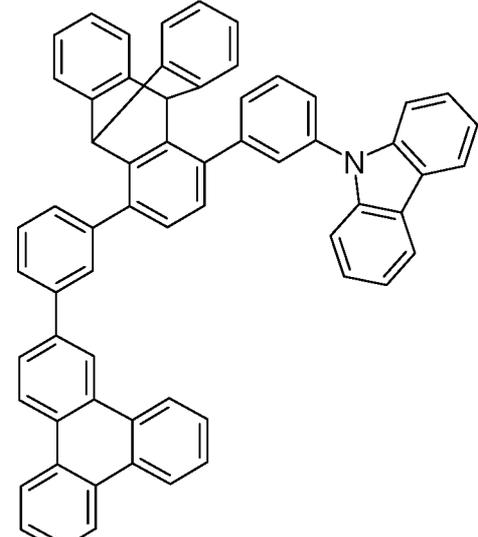
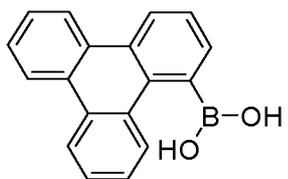
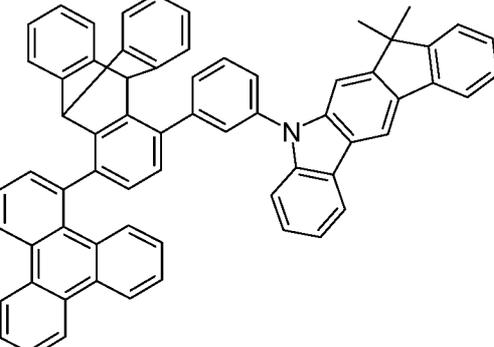
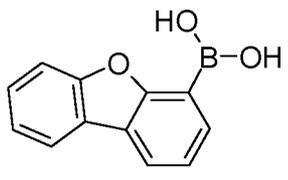
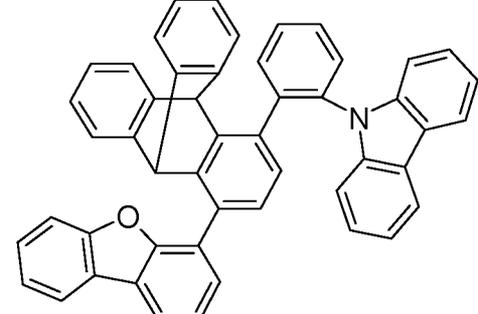
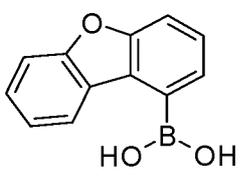
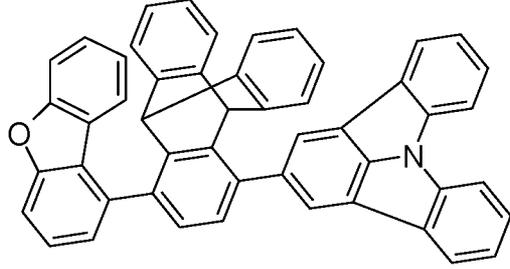
20

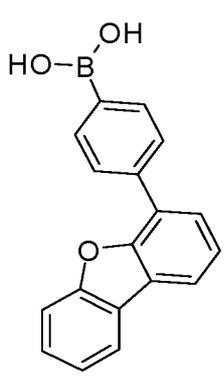
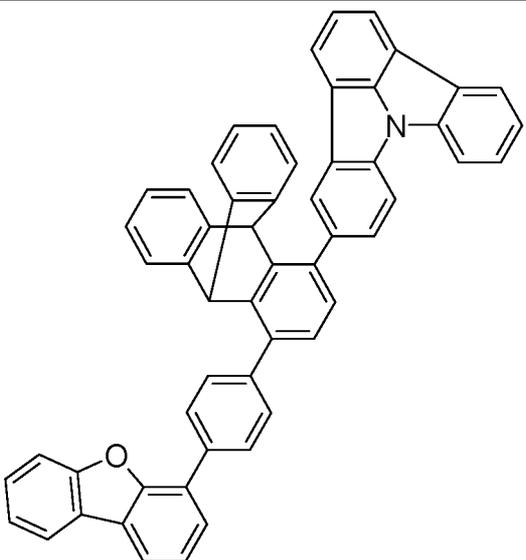
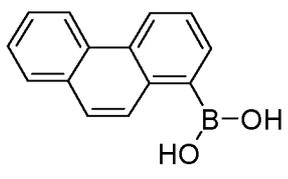
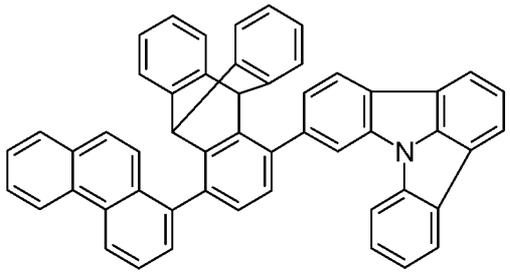
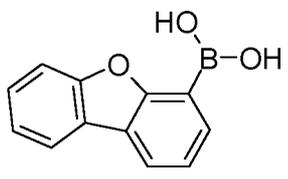
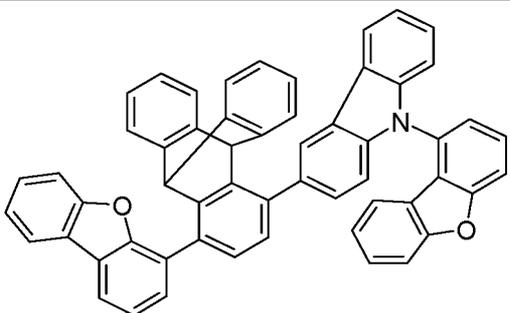
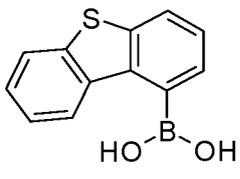
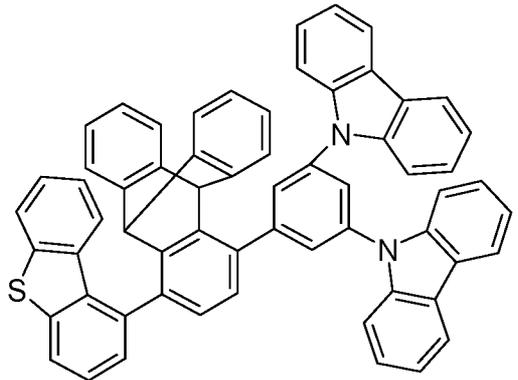
25

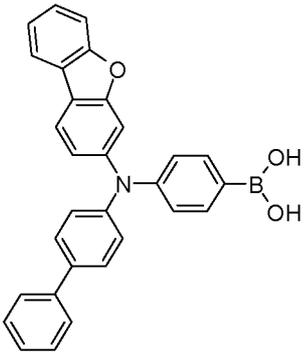
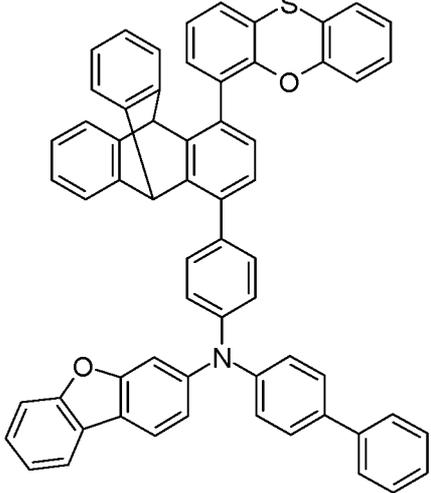
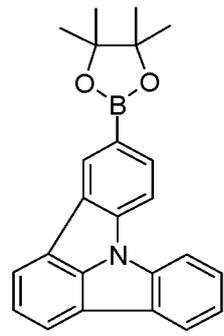
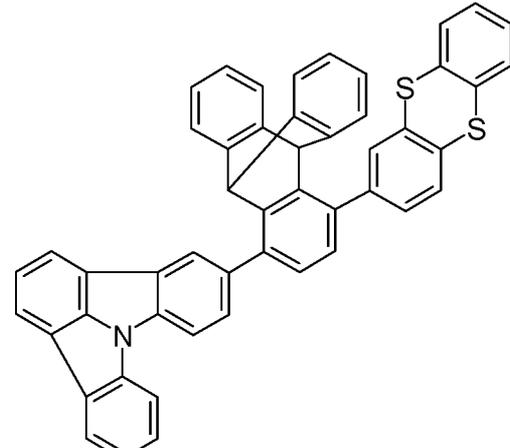
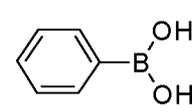
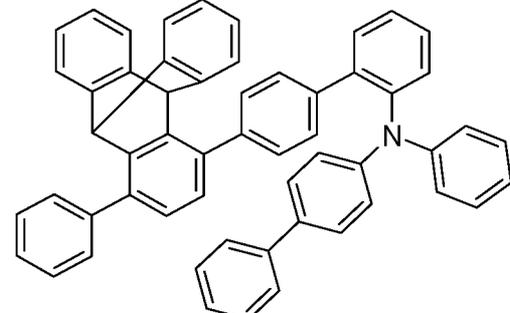
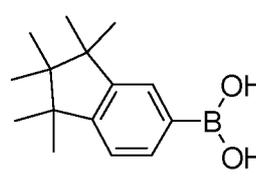
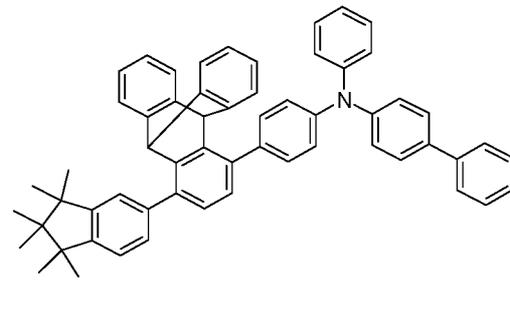
30

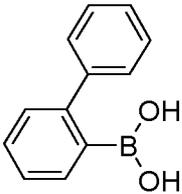
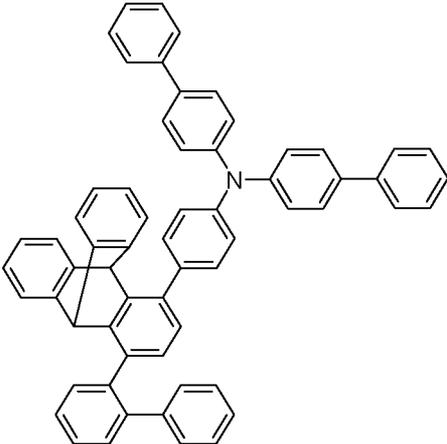
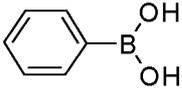
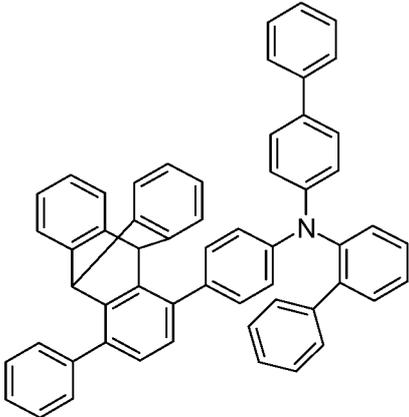
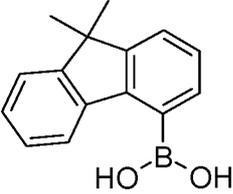
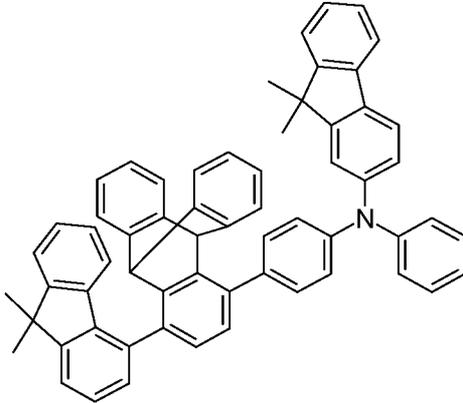
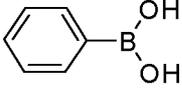
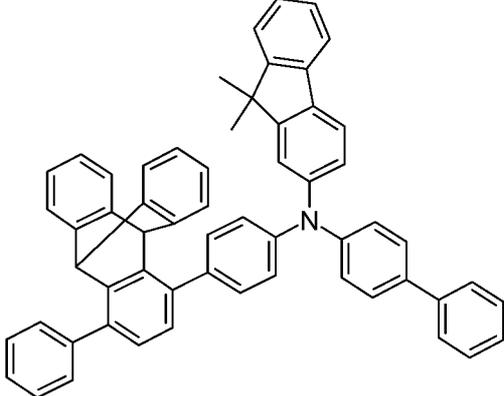
35

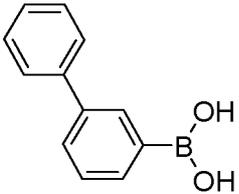
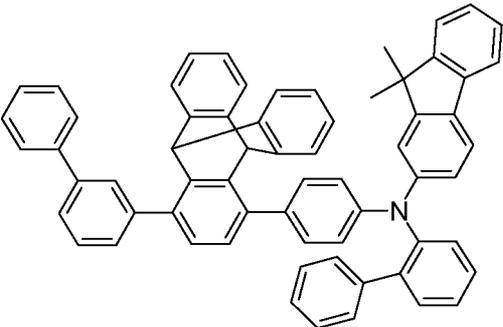
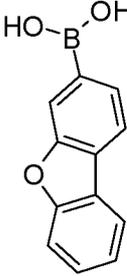
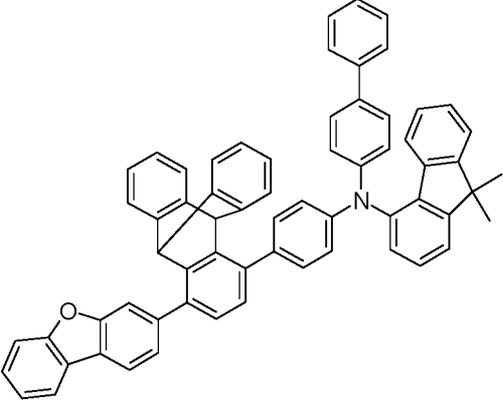
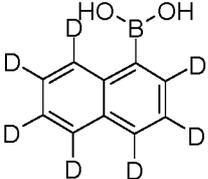
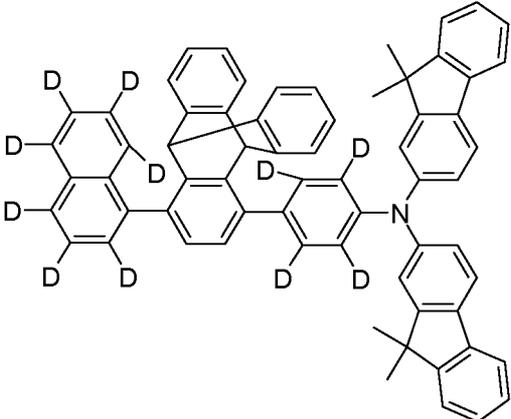
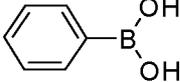
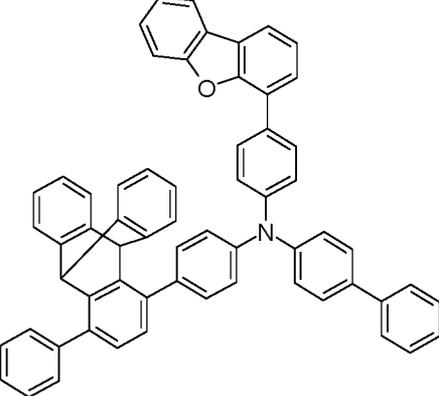
<p>A165</p>	<p>S66</p>  <p>123324-71-0</p>		<p>80 %</p>
<p>A166</p>	<p>S67</p>  <p>5122-95-2</p>		<p>76 %</p>
<p>A167</p>	<p>S68</p>  <p>126747-14-6</p>		<p>79 %</p>
<p>A168</p>	<p>S69</p>  <p>177171-16-3</p>		<p>60 %</p>

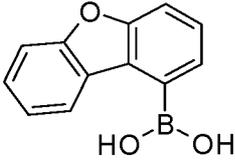
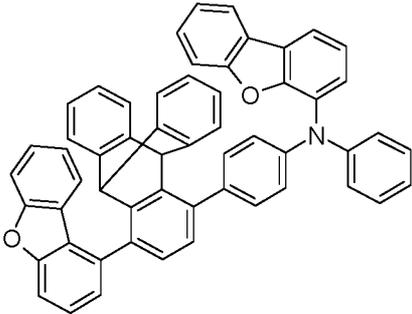
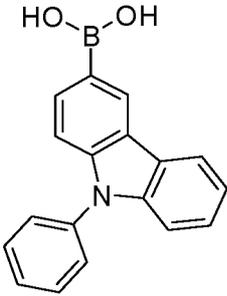
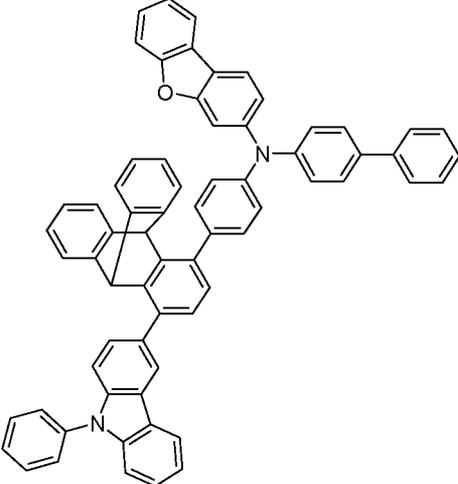
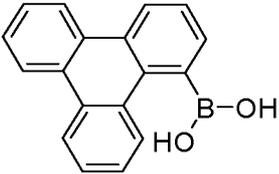
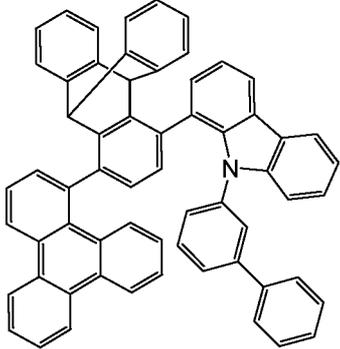
<p>5</p> <p>A169</p> <p>10</p>	<p>S70</p>  <p>1115639-92-3</p>		<p>73 %</p>
<p>15</p> <p>A170</p> <p>20</p>	<p>S71</p>  <p>1430392-46-3</p>		<p>73 %</p>
<p>25</p> <p>A171</p>	<p>S72</p>  <p>100124-06-9</p>		<p>76 %</p>
<p>30</p> <p>A172</p>	<p>S73</p>  <p>162607-19-4</p>		<p>80 %</p>

<p>5</p> <p>A173</p> <p>10</p>	<p>S74</p>  <p>796071-96-0</p>		<p>78 %</p>
<p>15</p> <p>A174</p>	<p>S75</p>  <p>146746-63-6</p>		<p>74 %</p>
<p>20</p> <p>A175</p> <p>25</p>	<p>S76</p>  <p>100124-06-9</p>		<p>75 %</p>
<p>30</p> <p>A176</p>	<p>S77</p>  <p>1245943-60-5</p>		<p>79 %</p>

<p>5</p> <p>A177</p> <p>10</p>	<p>S78</p>  <p>1960443-69-9</p>		<p>81 %</p>
<p>15</p> <p>A178</p> <p>20</p>	<p>S79</p>  <p>1454807-26-1</p>		<p>74 %</p>
<p>25</p> <p>A179</p>	<p>S80</p>  <p>98-80-6</p>		<p>85 %</p>
<p>30</p> <p>A180</p> <p>35</p>	<p>S81</p>  <p>1562418-16-9</p>		<p>82 %</p>

<p>5</p>	<p>A181</p>	<p>S82</p>  <p>914675-52-8</p>		<p>81 %</p>
<p>10</p>	<p>A182</p>	<p>S83</p>  <p>98-80-6</p>		<p>73 %</p>
<p>20</p>	<p>A183</p>	<p>S84</p>  <p>1246022-50-3</p>		<p>74 %</p>
<p>30</p>	<p>A184</p>	<p>S85</p>  <p>98-80-6</p>		<p>74 %</p>

<p>5</p>	<p>S86</p>  <p>5122-95-2</p>		<p>73 %</p>
<p>10</p> <p>15</p>	<p>S87</p>  <p>395087-89-5</p>		<p>77 %</p>
<p>20</p> <p>25</p>	<p>S88</p>  <p>1280709-91-2</p>		<p>80 %</p>
<p>30</p>	<p>S89</p>  <p>98-80-6</p>		<p>80 %</p>

<p>5</p> <p>A189</p>	<p>S90</p>  <p>162607-19-4</p>		<p>76 %</p>
<p>10</p> <p>A190</p> <p>15</p>	<p>S91</p>  <p>854952-58-2</p>		<p>78 %</p>
<p>20</p> <p>A191</p> <p>25</p>	<p>S92</p>  <p>1430392-46-3</p>		<p>73 %</p>

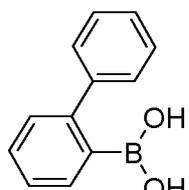
30

35

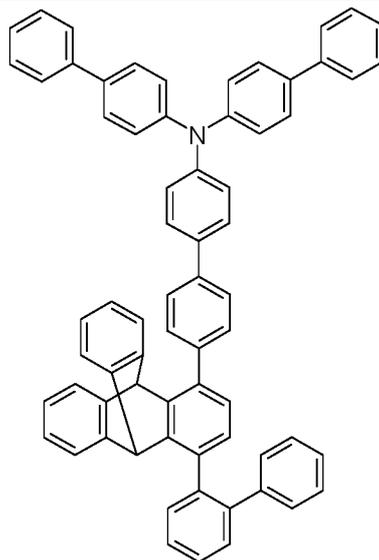
5

A192

S93



914675-52-8



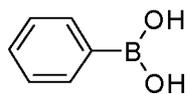
70 %

10

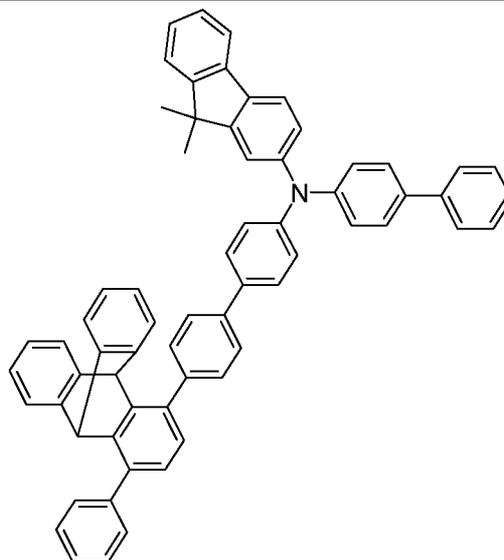
15

A193

S94



98-80-6



80 %

20

25

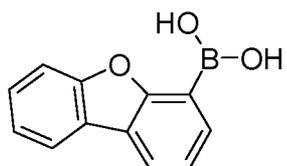
30

35

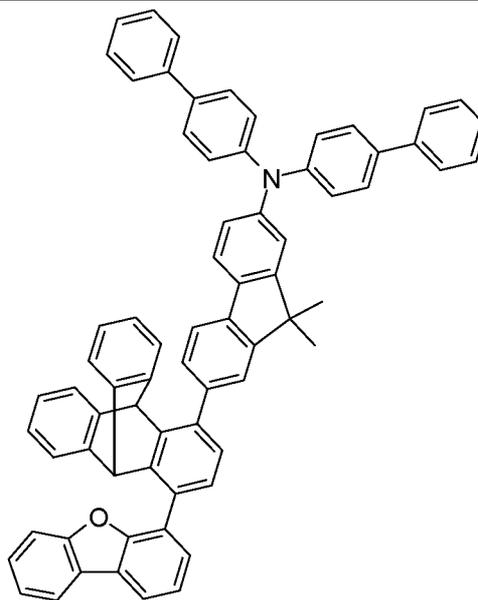
5

A194

S95



100124-06-9



76 %

10

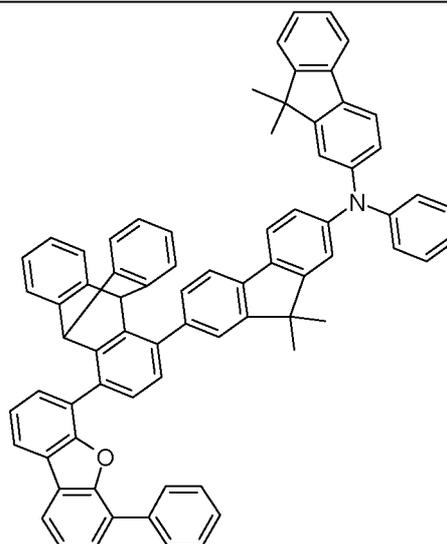
15

A195

S96



1010068-85-5



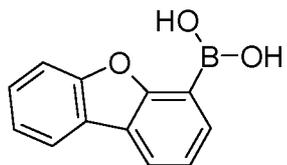
69 %

20

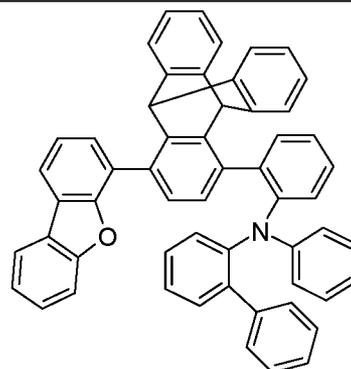
25

A196

S97



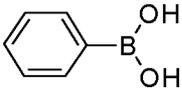
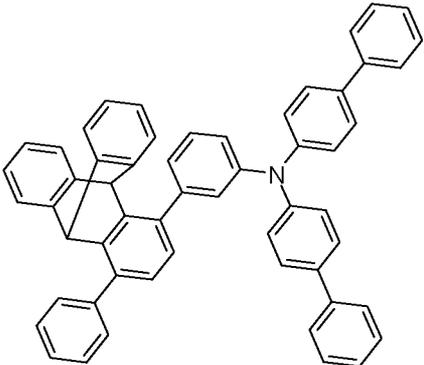
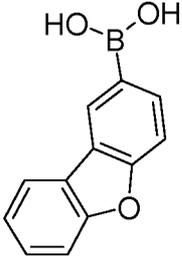
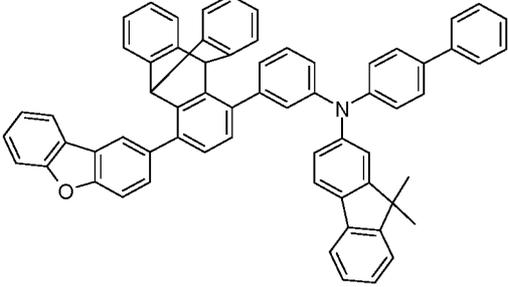
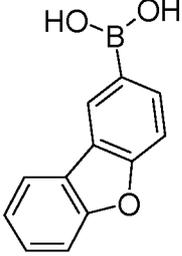
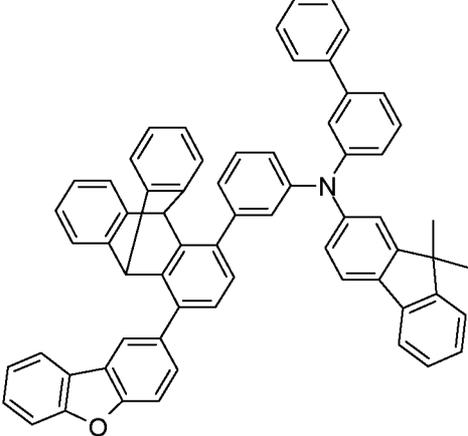
100124-06-9



82 %

30

35

<p>5</p>	<p>A197</p> <p>S98</p>  <p>98-80-6</p>		<p>80 %</p>
<p>10</p> <p>15</p>	<p>A198</p> <p>S99</p>  <p>402936-15-6</p>		<p>81 %</p>
<p>20</p> <p>25</p>	<p>A199</p> <p>S100</p>  <p>402936-15-6</p>		

30

35

5

10

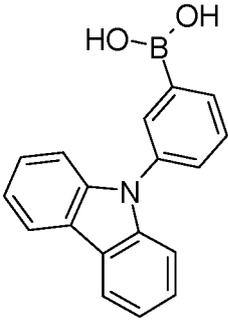
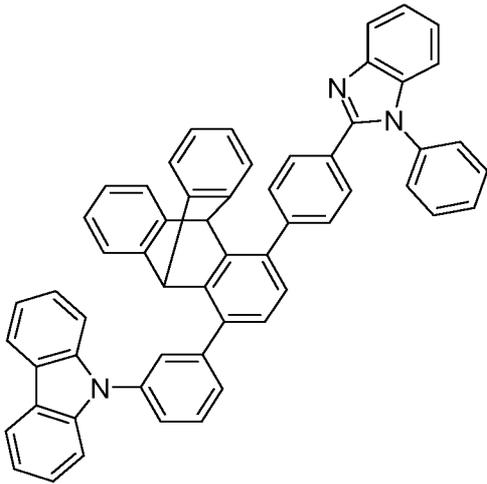
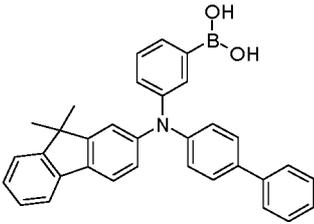
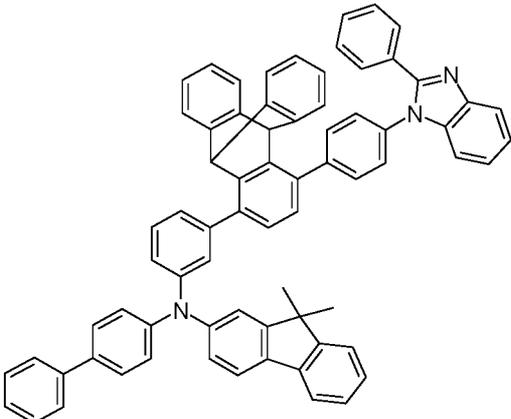
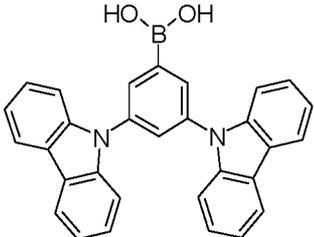
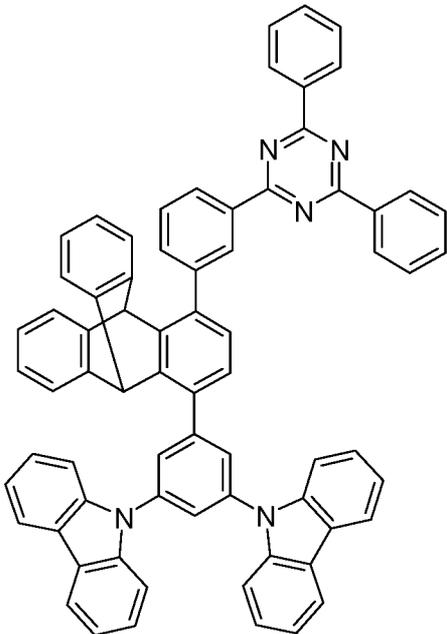
15

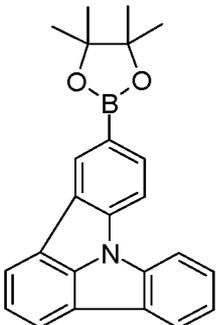
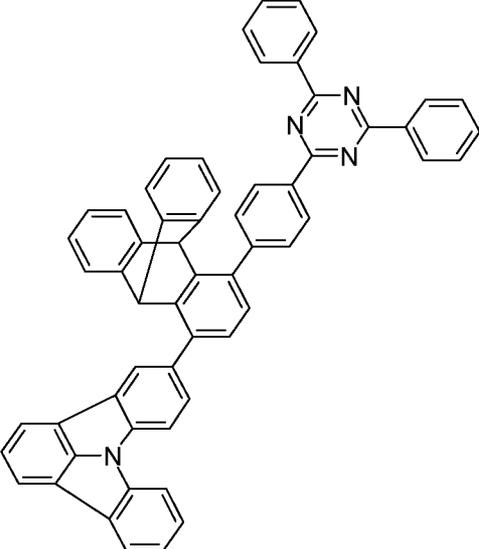
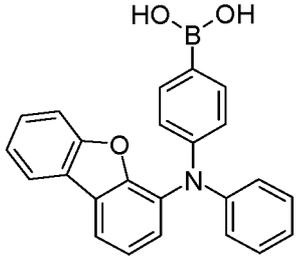
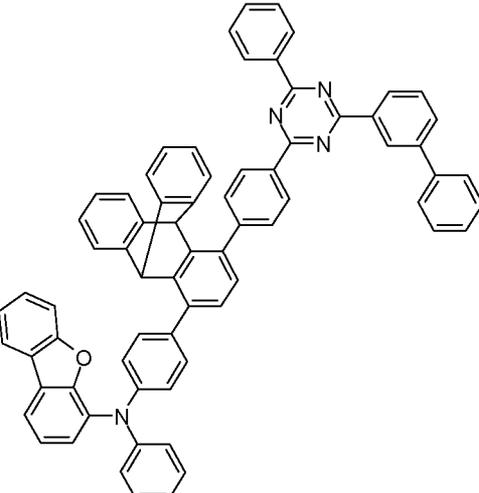
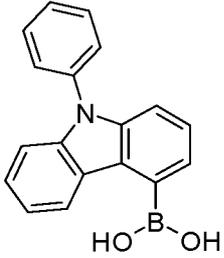
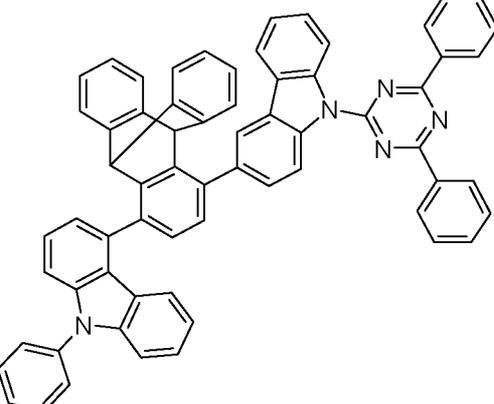
20

25

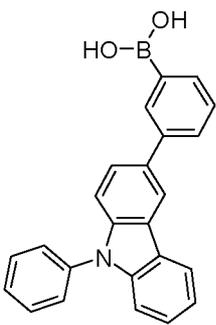
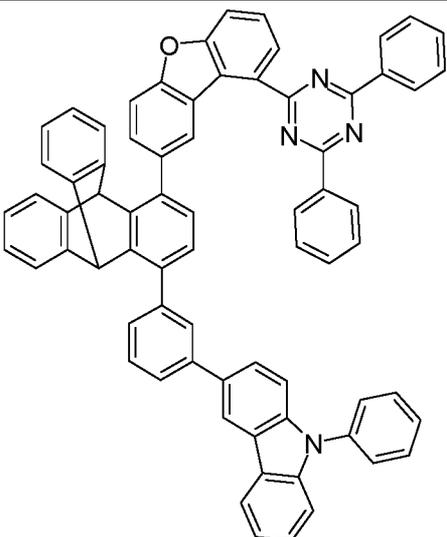
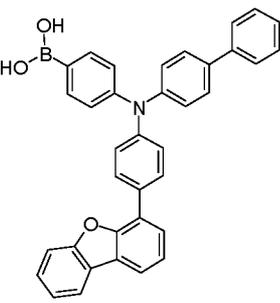
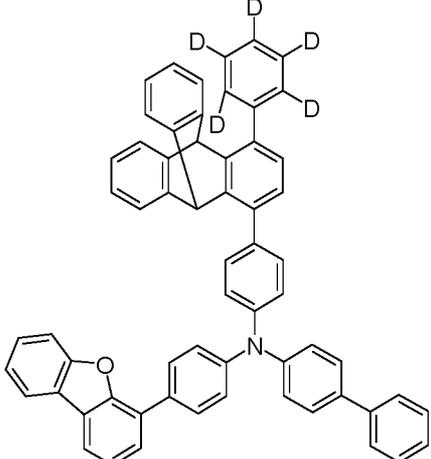
30

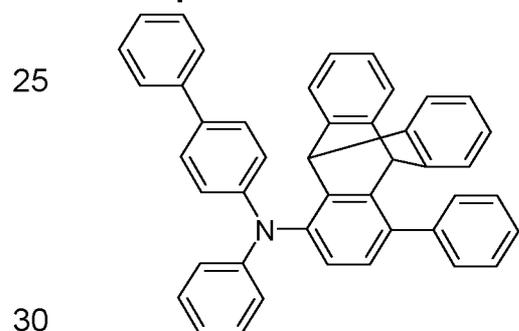
35

<p>A200</p>	<p>S101</p>  <p>864377-33-3</p>		<p>73 %</p>
<p>A201</p>	<p>S102</p>  <p>1610950-84-9</p>		<p>75 %</p>
<p>A202</p>	<p>S103</p>  <p>854952-51-5</p>		<p>79 %</p>

<p>5</p> <p>A203</p> <p>10</p>	<p>S104</p>  <p>1454807-26-1</p>		<p>69 %</p>
<p>15</p> <p>A204</p> <p>20</p>	<p>S105</p>  <p>1428329-78-5</p>		<p>70 %</p>
<p>25</p> <p>A205</p> <p>30</p>	<p>S106</p>  <p>1370555-65-9</p>		<p>63 %</p>

- 157 -

5 A206	<p style="text-align: center;">S107</p>  <p style="text-align: center;">854952-60-6</p>		72 %
15 A207	<p style="text-align: center;">S108</p>  <p style="text-align: center;">2126887-02-1</p>		78 %

Beispiel A300:

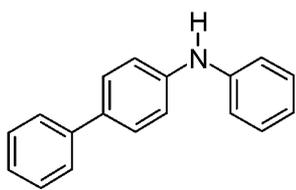
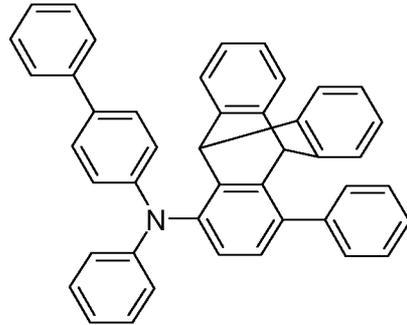
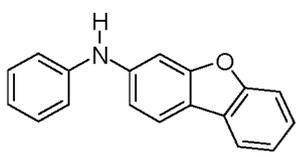
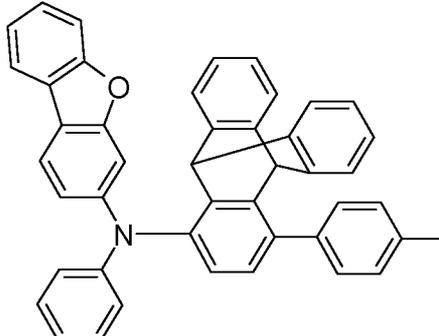
Ein gut gerührtes Gemisch aus 40.9 g (100 mmol) S200, 27.0 g (110 mmol) 4-Biphenyl-phenylamin [32228-99-2], 19.2 g (200 mmol) Natrium-tert-butanolat, 304 mg (1.5 mmol) Tri-tert-butylphosphin [13716-12-6] (alternativ können andere Phosphine verwendet werden, z.B. Tricyclohexylphosphin, Bis(tert-butyl)-2-biphenylphosphin, S-Phos, X-Phos, AmPhos, RuPhos, rac-

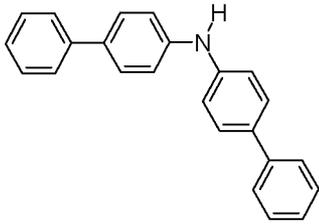
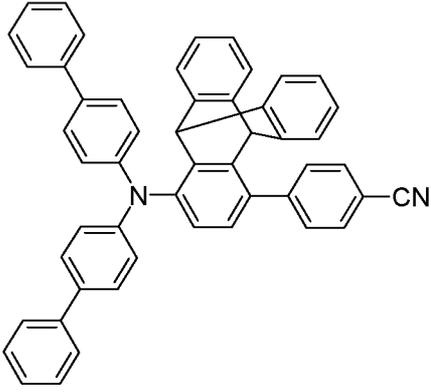
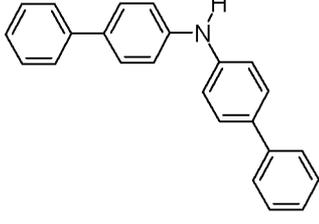
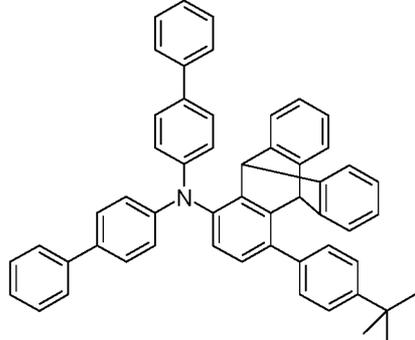
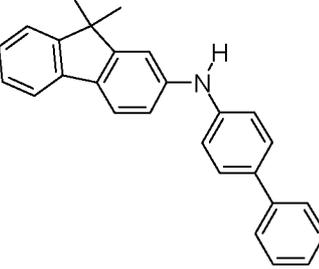
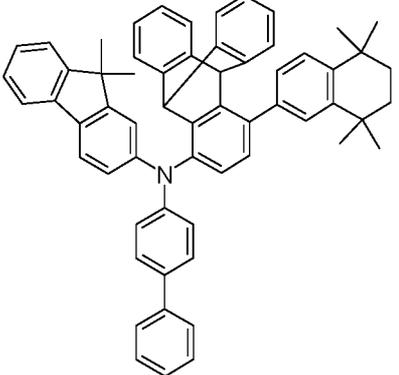
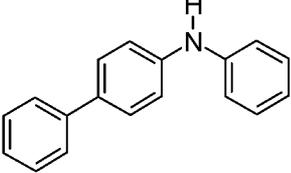
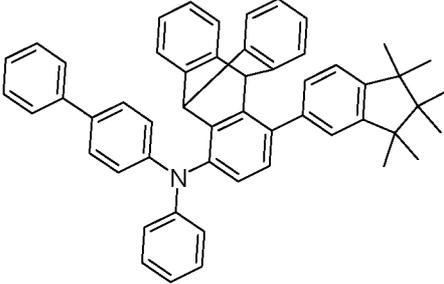
35

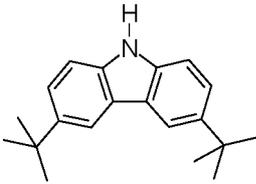
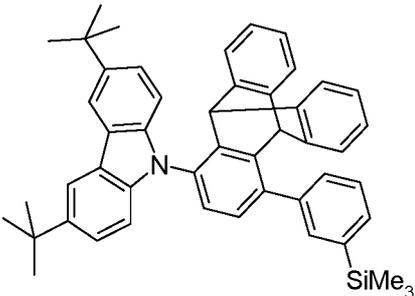
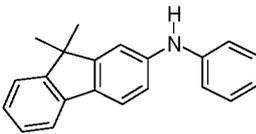
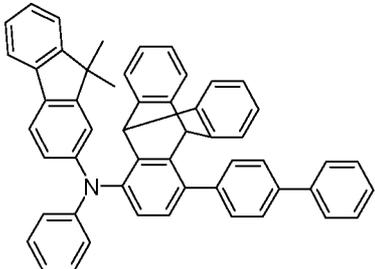
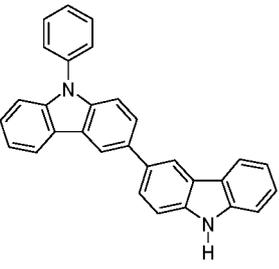
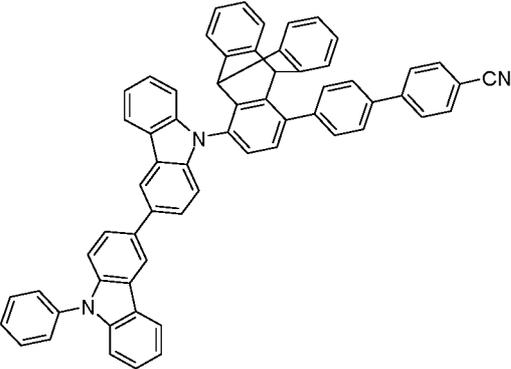
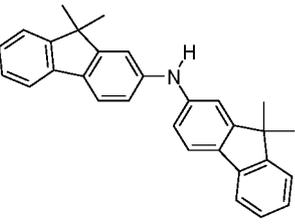
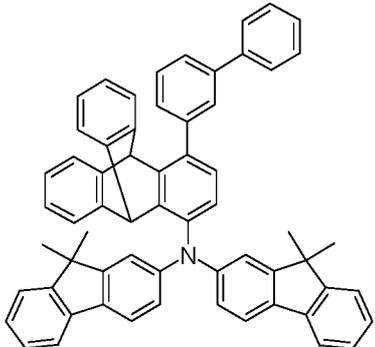
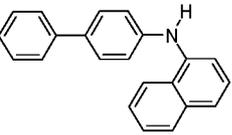
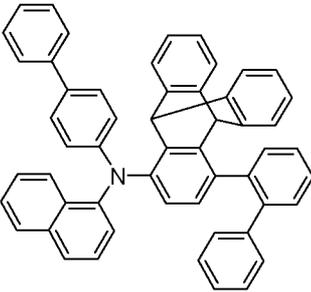
- 158 -

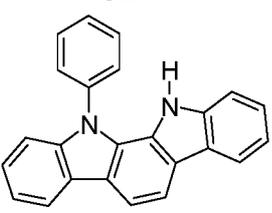
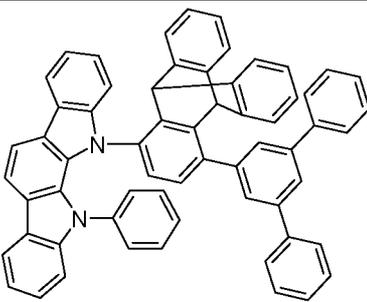
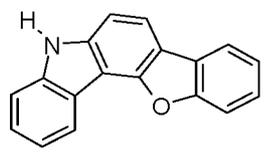
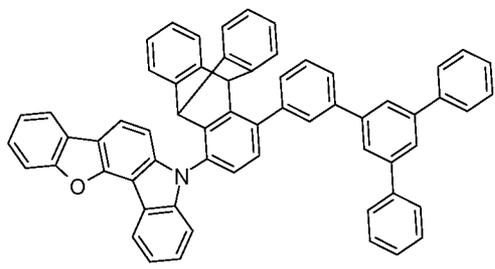
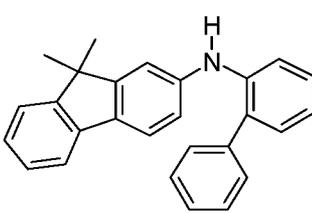
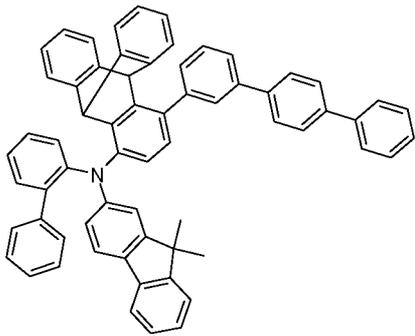
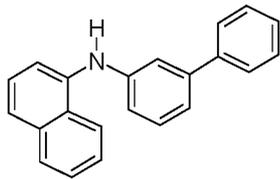
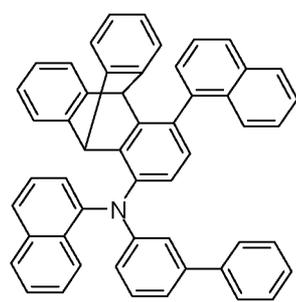
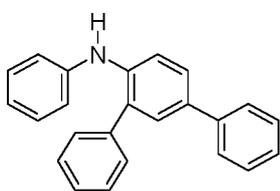
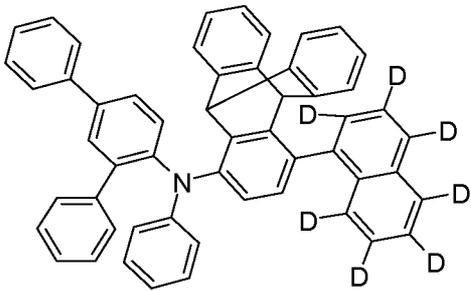
BiNap, BrettPhos, AdBrettPhos etc.) und 224 mg, (1 mmol) Palladium(II)acetat und 500 ml Toluol wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Carbazole können analog umgesetzt werden, als Base wird z.B. bevorzugt Cs₂CO₃ anstelle von Na-O-t-Bu verwendet, als Lösungsmittel, o-Xylol bei 135 °C, als Katalysator z.B. bevorzugt XanthPhos 2 mol % : Palladium(II)-acetat 1 mol %. Nach vollständigem Umsatz lässt man auf ca. 80 °C erkalten, fügt 300 ml Wasser zu, trennt die org. Phase ab, wäscht diese zweimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 200 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel über ein mit Toluol vorgeschlämmtes Kieselgel-Bett ab, wäscht mit etwas Toluol nach, engt das Filtrat zur Trockene ein, rührt den Rückstand mit 200 ml Methanol heiß aus, filtriert das Rohprodukt ab, wäscht dieses zweimal mit je 50 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Die weitere Reinigung erfolgt durch wiederholte Heißeextraktionskristallisation (übliche org. Lösungsmittel bzw. deren Kombinationen, bevorzugt Acetonitril-DCM, 1:3 bis 3:1 vv) oder Chromatographie und fraktionierte Sublimation bzw. Tempern im Hochvakuum. Ausbeute: 34.8 g (70 mmol) 70 %; Reinheit: ca. 99.9 % ig n. HPLC.

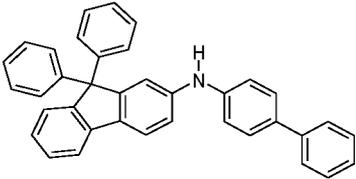
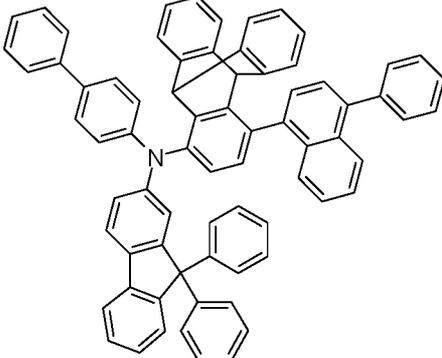
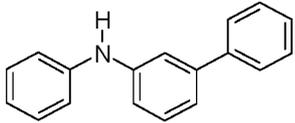
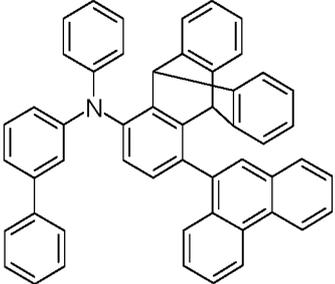
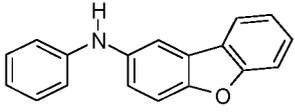
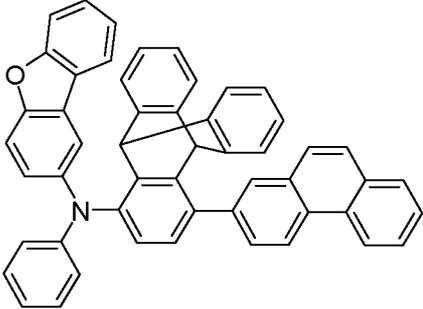
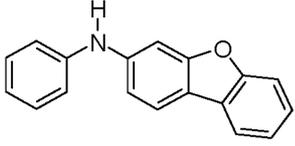
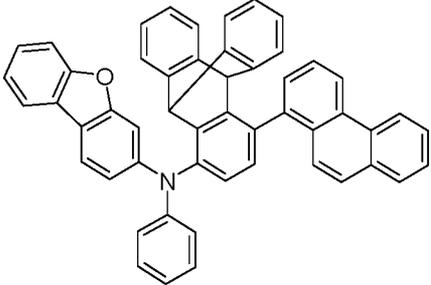
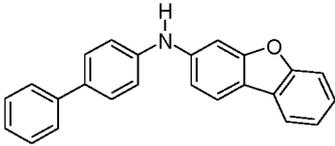
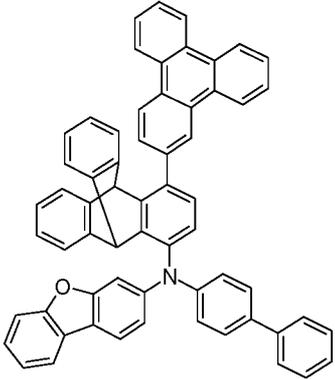
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

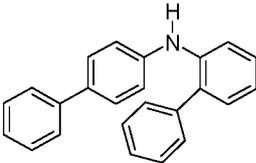
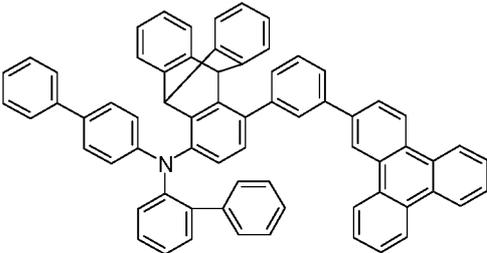
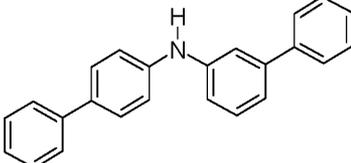
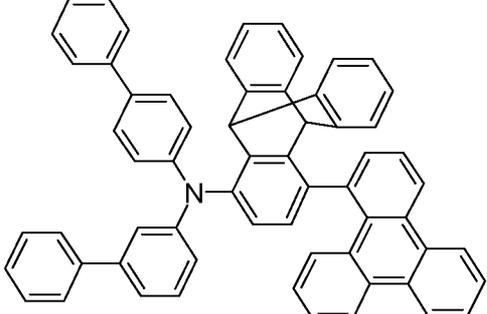
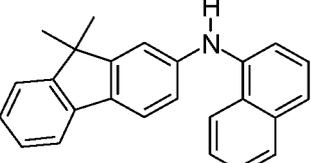
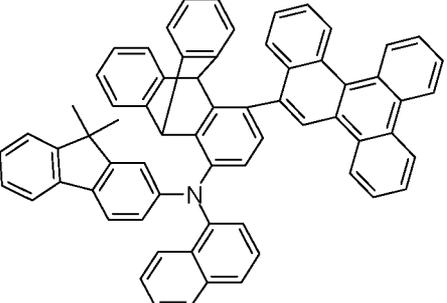
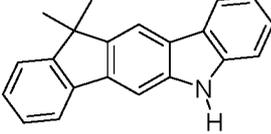
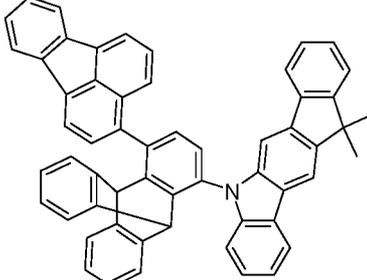
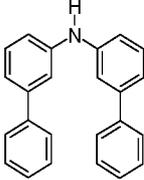
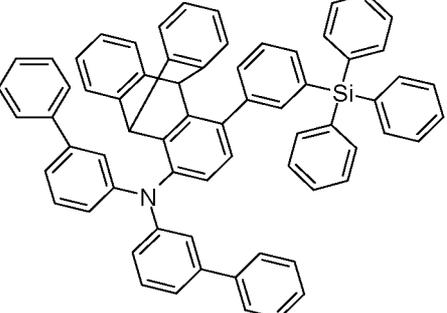
Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
A300	<p>S1</p>  <p>32228-99-2</p>		41 %
A301	<p>S201</p>  <p>406488-21-9</p>		78 %

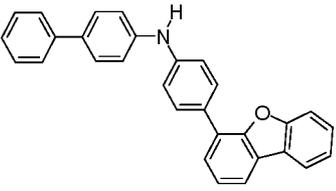
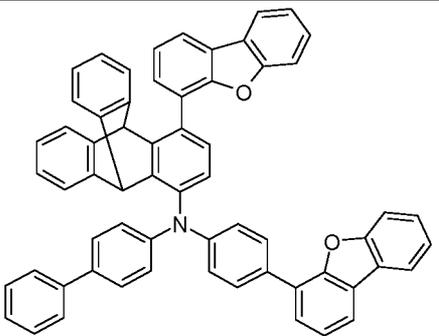
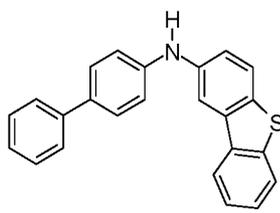
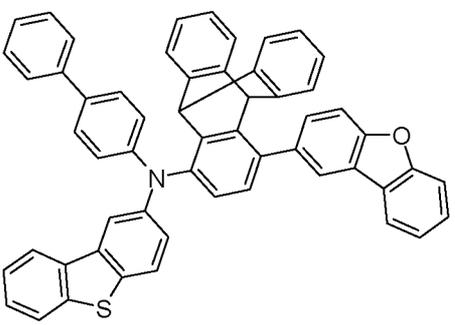
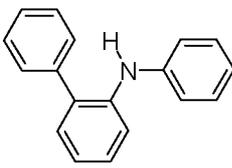
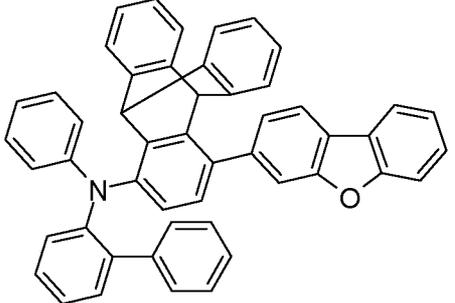
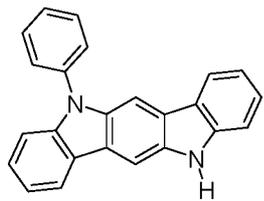
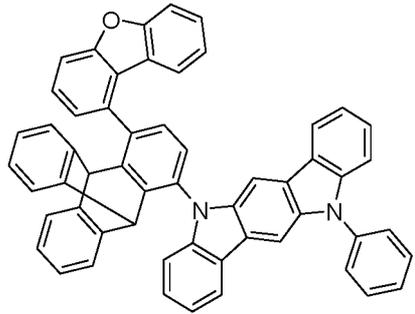
<p>5</p>	<p>A302</p> <p>S202</p>  <p>102113-98-4 110 ml NaO-t-Bu</p>	 <p>61 %</p>
<p>10</p> <p>15</p>	<p>A303</p> <p>S203</p>  <p>102113-98-4</p>	 <p>73 %</p>
<p>20</p> <p>25</p>	<p>A304</p> <p>S204</p>  <p>897671-69-1</p>	 <p>71 %</p>
<p>30</p> <p>35</p>	<p>A305</p> <p>S205</p>  <p>32228-99-2</p>	 <p>69 %</p>

<p>5</p>	<p>S206</p>  <p>37500-95-1</p>		<p>45 %</p>
<p>10</p>	<p>S207</p>  <p>355832-04-1</p>		<p>82 %</p>
<p>15</p> <p>20</p>	<p>S208</p>  <p>1060735-14-9</p>		<p>67 %</p>
<p>25</p>	<p>S209</p>  <p>500717-23-7</p>		<p>78 %</p>
<p>30</p> <p>35</p>	<p>S210</p>  <p>446242-37-1</p>		<p>76 %</p>

<p>5</p> <p>A311</p>	<p>S211</p>  <p>1024598-06-8</p>		<p>53 %</p>
<p>10</p> <p>A312</p>	<p>S212</p>  <p>1199616-66-4</p>		<p>75 %</p>
<p>15</p> <p>A313</p>	<p>S213</p>  <p>1198395-24-2</p>		<p>77 %</p>
<p>20</p> <p>A314</p>	<p>S214</p>  <p>59994-77-3</p>		<p>73 %</p>
<p>30</p> <p>A315</p>	<p>S215</p>  <p>1417334-01-0</p>		<p>65 %</p>

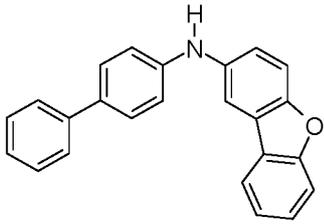
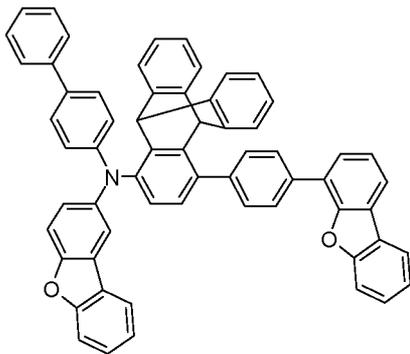
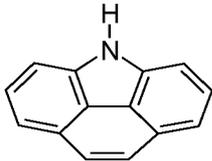
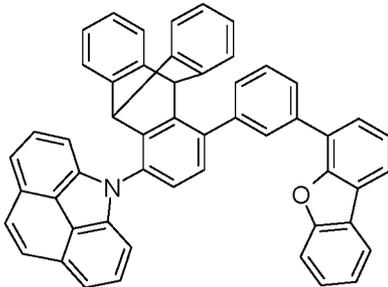
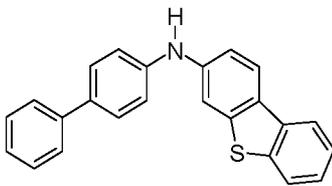
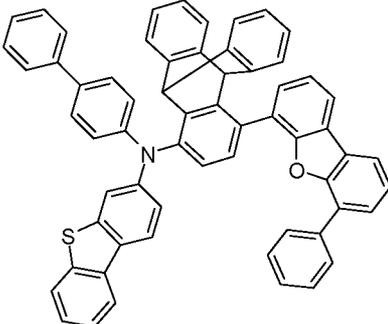
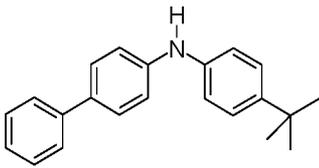
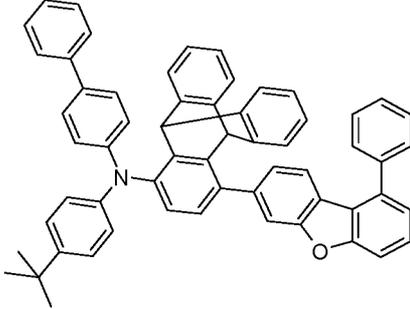
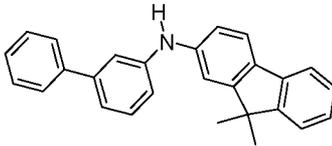
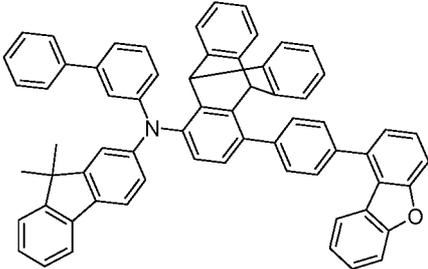
5	<p style="text-align: center;">S216</p>  <p style="text-align: center;">1268520-04-2</p>		70 %
10	<p style="text-align: center;">S217</p>  <p style="text-align: center;">198275-79-5</p>		76 %
15	<p style="text-align: center;">S218</p>  <p style="text-align: center;">861317-95-5</p>		78 %
20	<p style="text-align: center;">S219</p>  <p style="text-align: center;">406488-21-9</p>		78 %
30	<p style="text-align: center;">S220</p>  <p style="text-align: center;">1290039-85-8</p>		82 %
35			

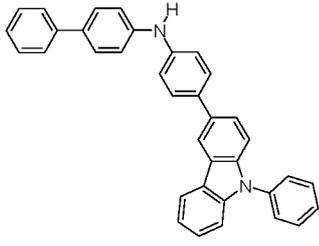
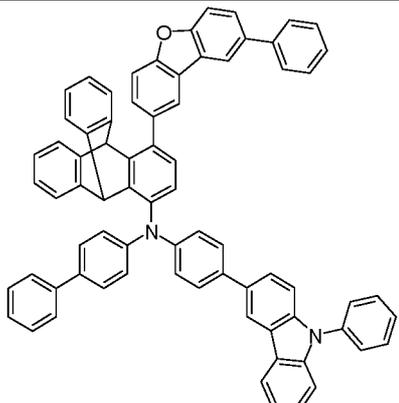
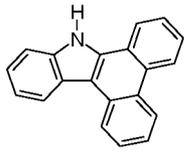
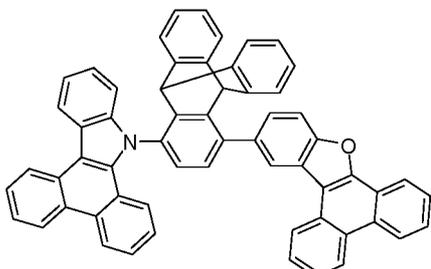
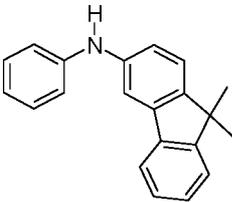
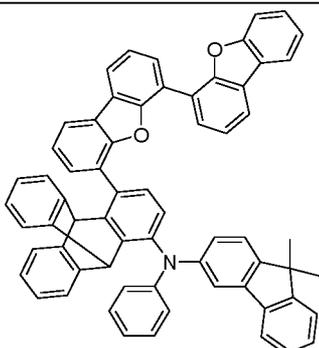
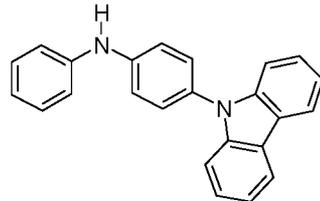
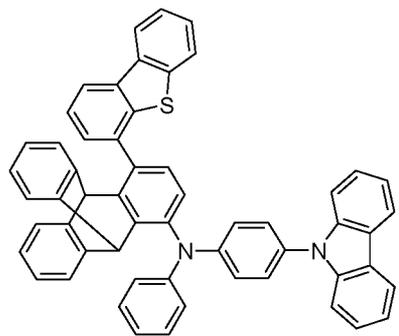
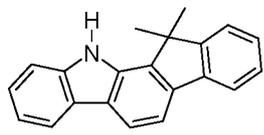
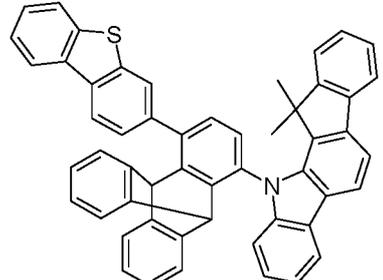
<p>5</p> <p>A321</p>	<p>S221</p>  <p>1372775-52-4</p>		<p>80 %</p>
<p>10</p> <p>A322</p>	<p>S222</p>  <p>570391-47-8</p>		<p>79 %</p>
<p>15</p> <p>A323</p> <p>20</p>	<p>S223</p>  <p>672289-02-0</p>		<p>74 %</p>
<p>25</p> <p>A324</p>	<p>S224</p>  <p>1260228-95-2</p>		<p>75 %</p>
<p>30</p> <p>A325</p> <p>35</p>	<p>S225</p>  <p>169224-65-1</p>		<p>57 %</p>

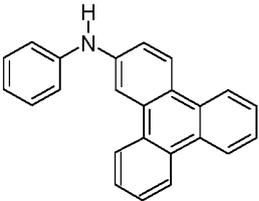
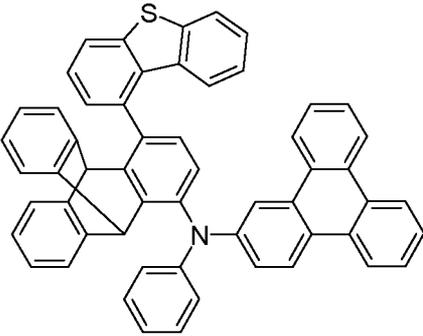
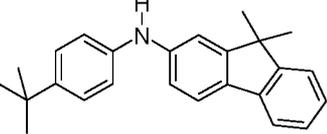
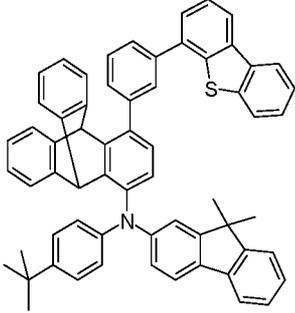
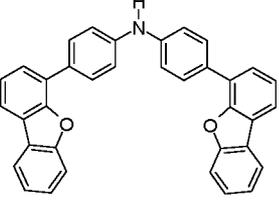
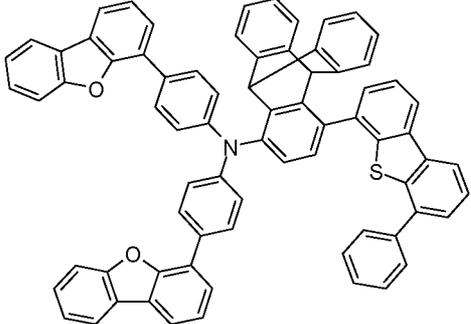
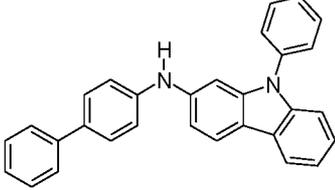
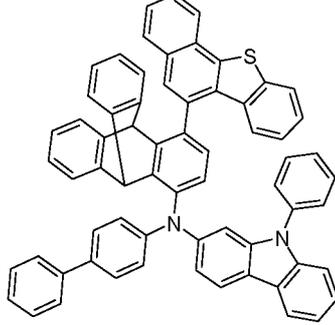
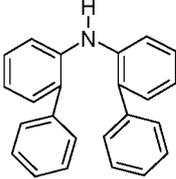
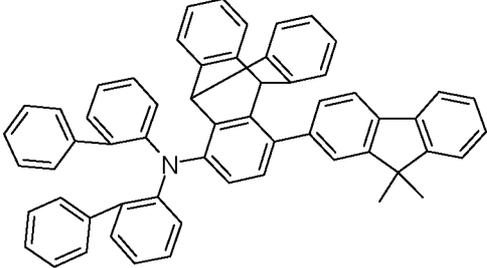
<p>5</p> <p>A326</p>	<p>S226</p>  <p>955959-89-4</p>		<p>80 %</p>
<p>10</p> <p>A327</p>	<p>S227</p>  <p>1300028-93-6</p>		<p>76 %</p>
<p>15</p> <p>A328</p> <p>20</p>	<p>S228</p>  <p>35887-50-4</p>		<p>74 %</p>
<p>25</p> <p>A329</p> <p>30</p>	<p>S229</p>  <p>1316311-27-9</p>		<p>72 %</p>

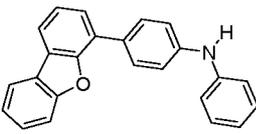
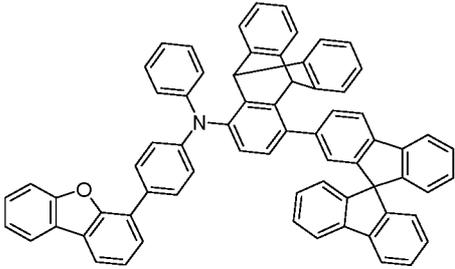
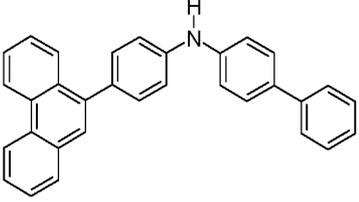
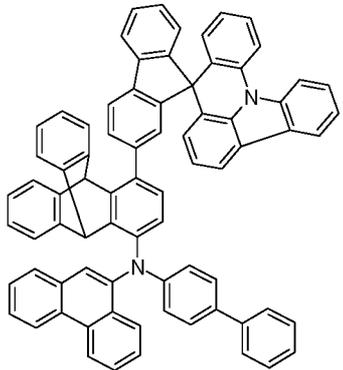
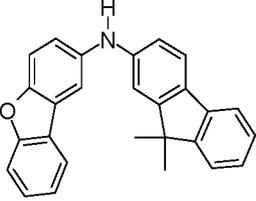
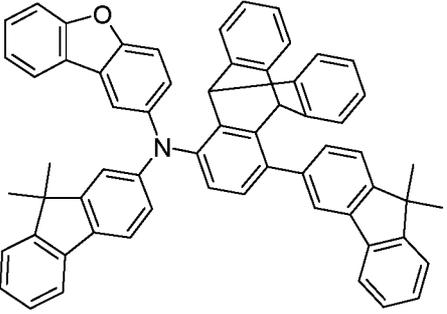
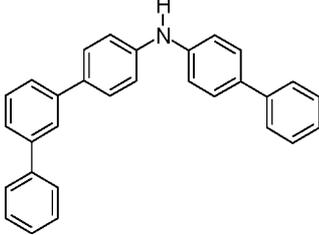
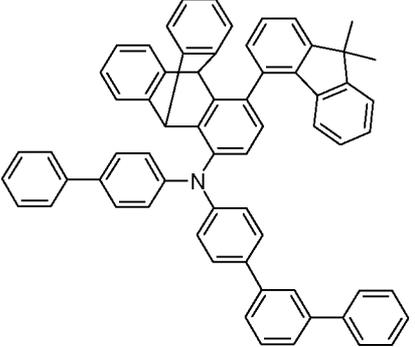
30

35

5	<p style="text-align: center;">S230</p>  <p style="text-align: center;">1300028-94-7</p>		80 %
10	<p style="text-align: center;">S231</p>  <p style="text-align: center;">203-65-6</p>		74 %
15	<p style="text-align: center;">S232</p>  <p style="text-align: center;">1290039-87-0</p>		79 %
25	<p style="text-align: center;">S233</p>  <p style="text-align: center;">950917-84-7</p>		75 %
30	<p style="text-align: center;">S234</p>  <p style="text-align: center;">1372778-66-9</p>		73 %

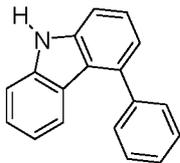
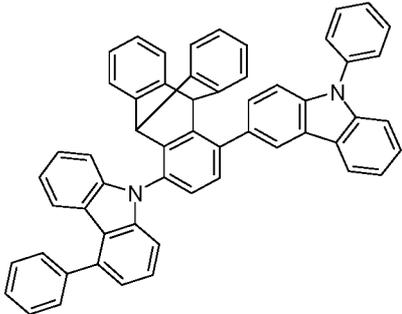
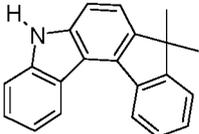
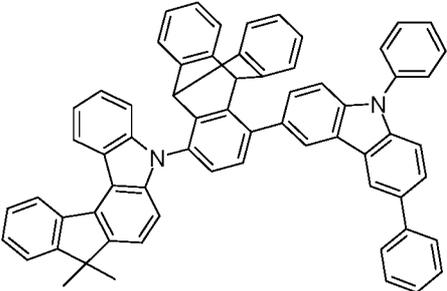
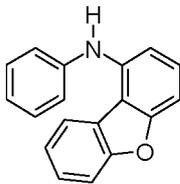
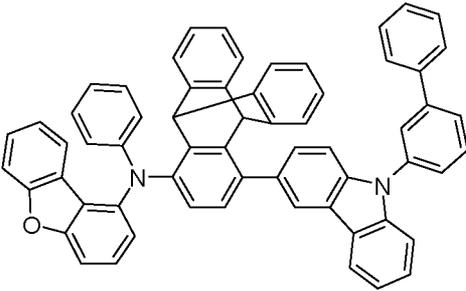
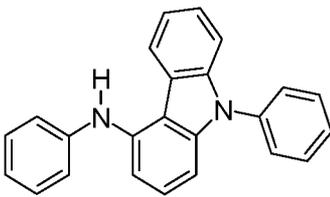
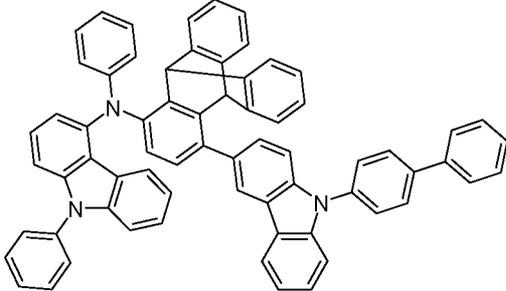
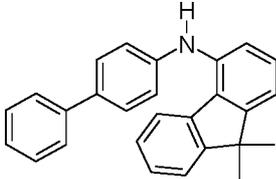
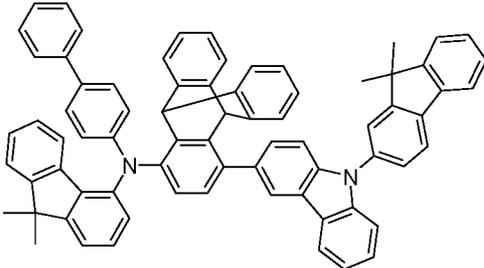
<p>5</p> <p>A335</p>	<p>S235</p>  <p>1160294-96-1</p>		<p>75 %</p>
<p>10</p> <p>A336</p>	<p>S236</p>  <p>201-67-2</p>		<p>80 %</p>
<p>15</p> <p>A337</p> <p>20</p>	<p>S237</p>  <p>850181-65-6</p>		<p>71 %</p>
<p>25</p> <p>A338</p> <p>30</p>	<p>S238</p>  <p>858641-06-2</p>		<p>68 %</p>
<p>35</p> <p>A339</p>	<p>S239</p>  <p>1329054-41-2</p>		<p>70 %</p>

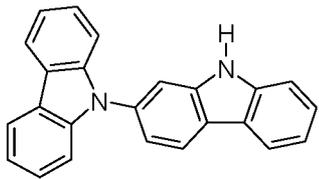
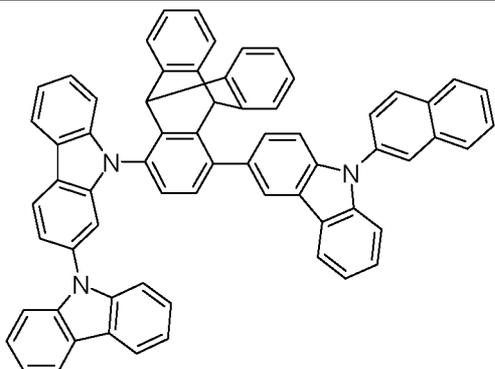
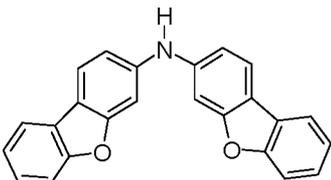
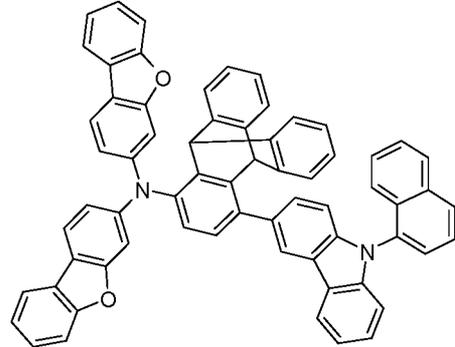
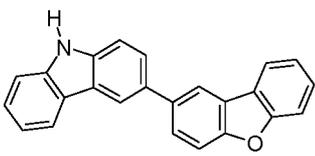
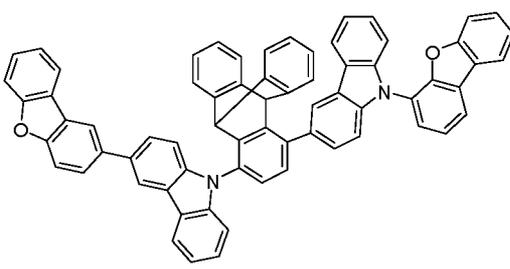
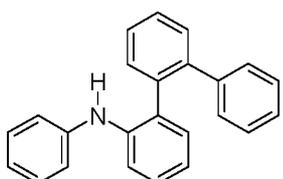
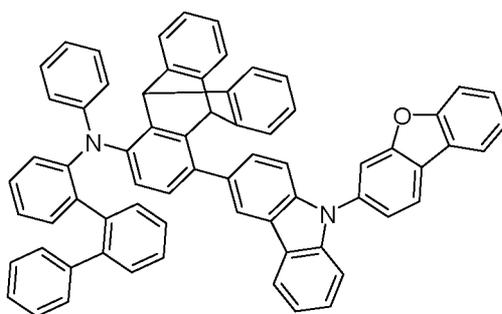
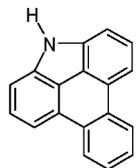
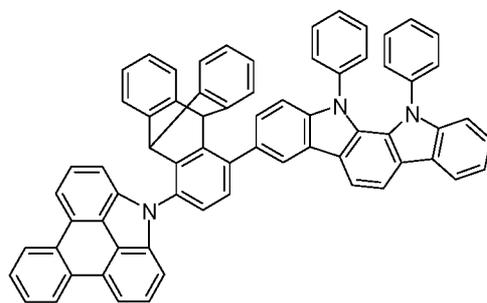
<p>5</p>	<p>S240</p>  <p>1203922-52-4</p>		<p>77 %</p>
<p>10</p>	<p>S241</p>  <p>944418-46-6</p>		<p>78 %</p>
<p>15</p> <p>20</p>	<p>S242</p>  <p>955959-91-8</p>		<p>74 %</p>
<p>25</p>	<p>S243</p>  <p>1427316-58-2</p>		<p>75 %</p>
<p>30</p> <p>35</p>	<p>S244</p>  <p>91923-32-9</p>		<p>65 %</p>

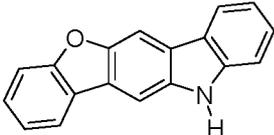
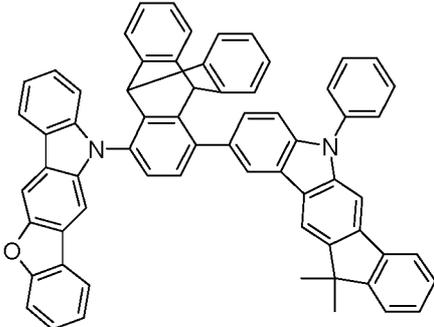
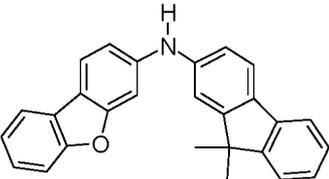
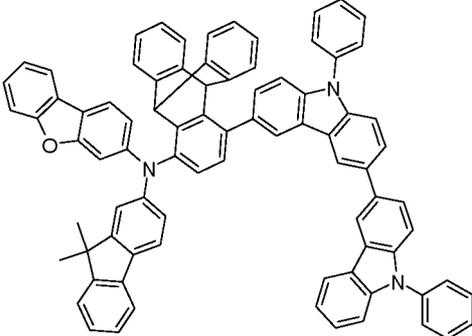
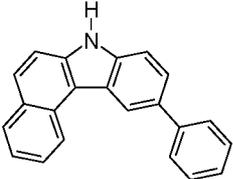
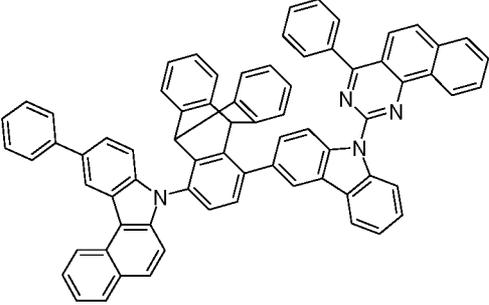
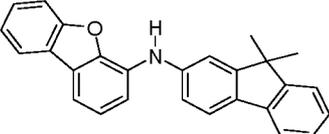
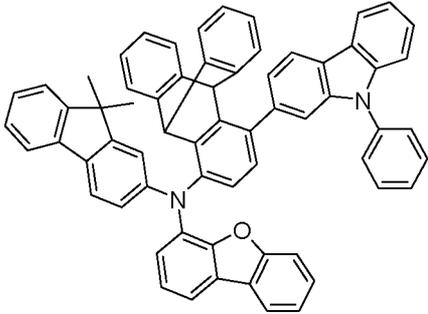
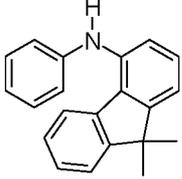
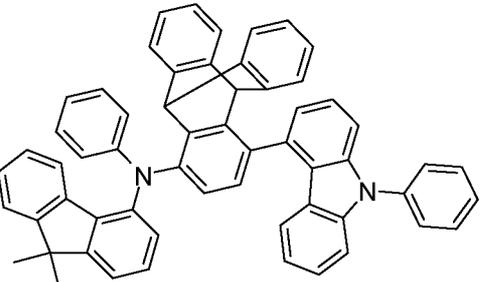
5	<p style="text-align: center;">S245</p>  <p style="text-align: center;">955959-87-2</p>		70 %
10	<p style="text-align: center;">S246</p>  <p style="text-align: center;">443965-64-8</p>		68 %
15	<p style="text-align: center;">S247</p>  <p style="text-align: center;">1359833-89-8</p>		80 %
25	<p style="text-align: center;">S248</p>  <p style="text-align: center;">1222633-96-6</p>		80 %

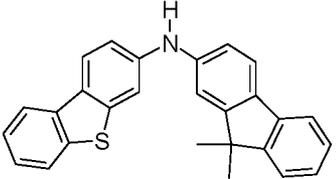
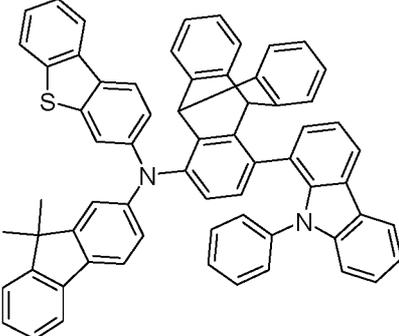
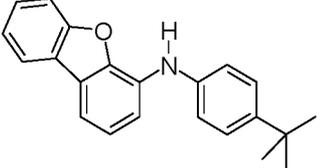
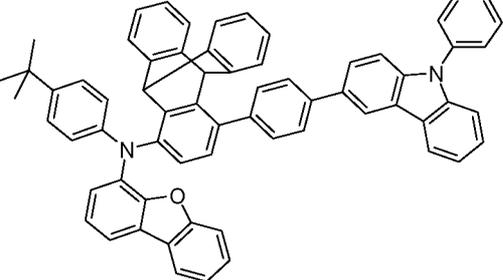
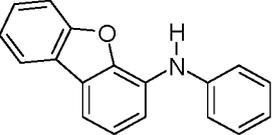
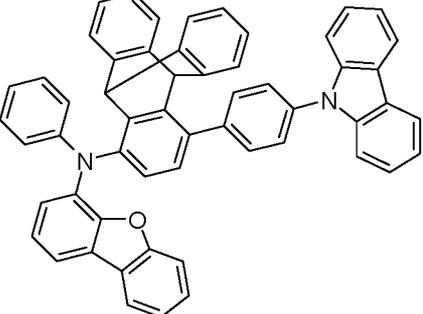
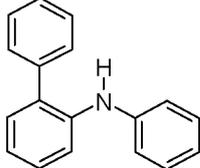
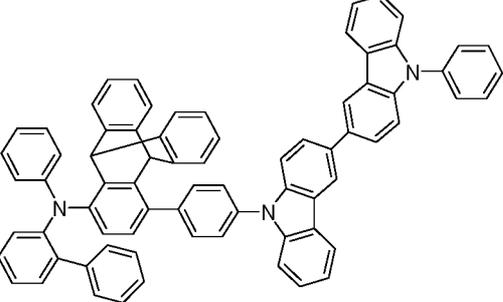
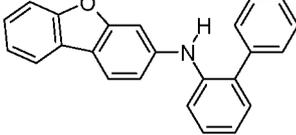
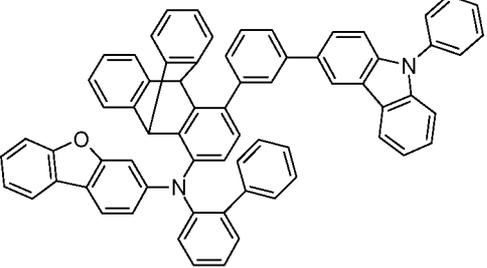
30

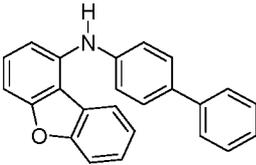
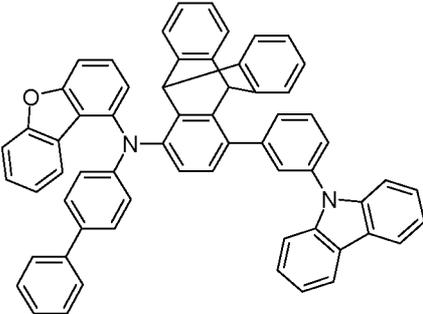
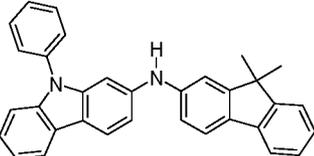
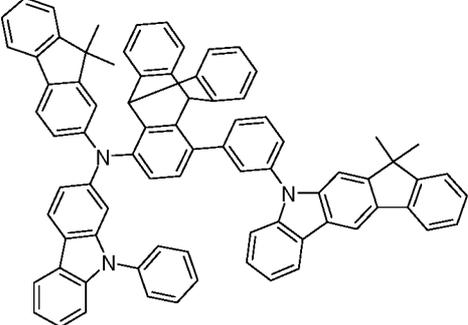
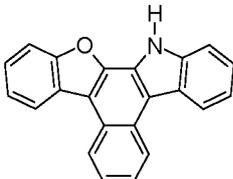
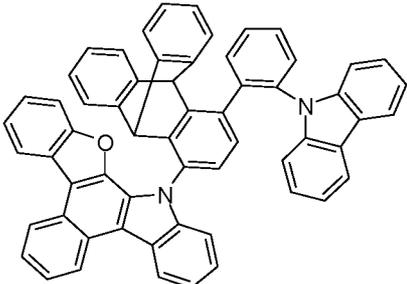
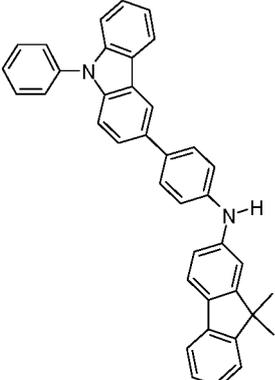
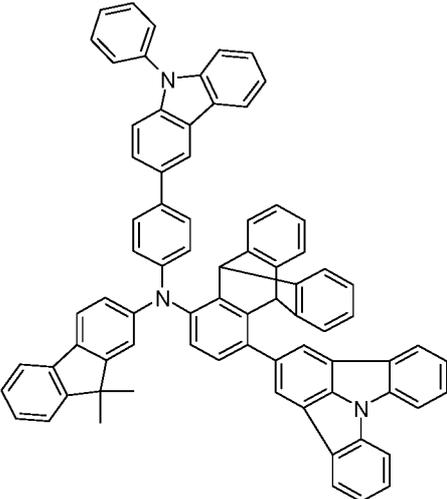
35

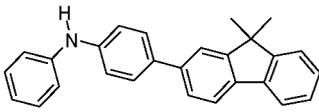
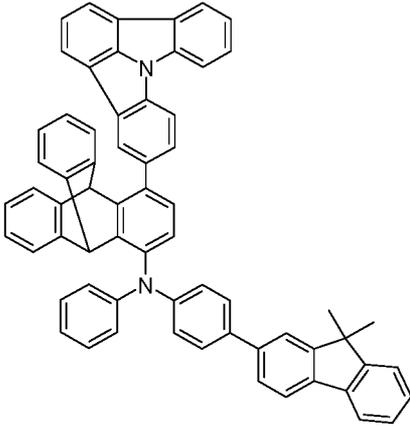
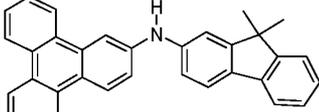
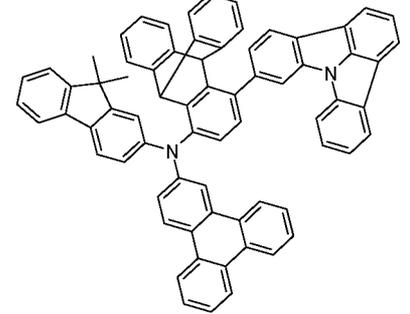
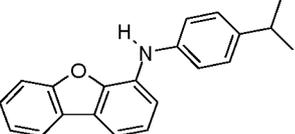
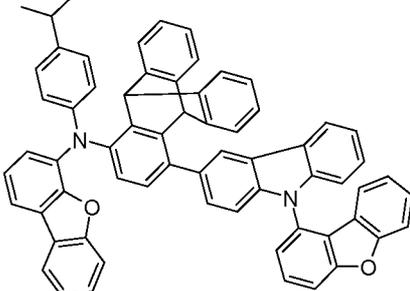
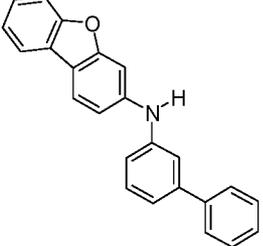
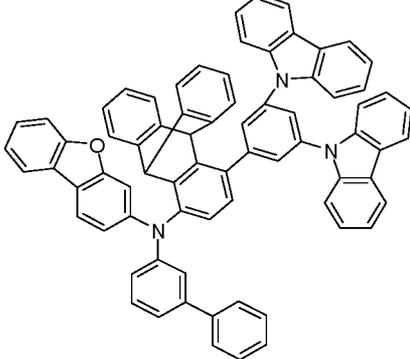
<p>5</p> <p>A349</p>	<p>S249</p>  <p>1201561-34-3</p>		<p>78 %</p>
<p>10</p> <p>A350</p>	<p>S250</p>  <p>1623813-70-6</p>		<p>78 %</p>
<p>15</p> <p>A351</p> <p>20</p>	<p>S251</p>  <p>1325195-27-4</p>		<p>74 %</p>
<p>25</p> <p>A352</p>	<p>S252</p>  <p>1607445-46-4</p>		<p>59 %</p>
<p>30</p> <p>A353</p> <p>35</p>	<p>S253</p>  <p>1421789-16-3</p>		<p>74 %</p>

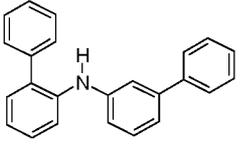
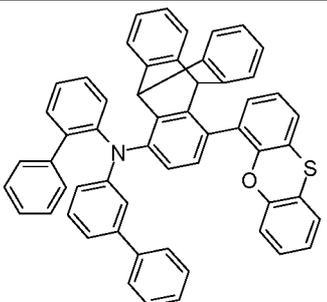
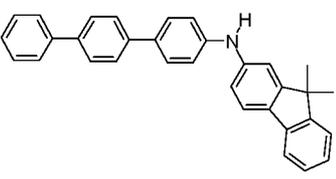
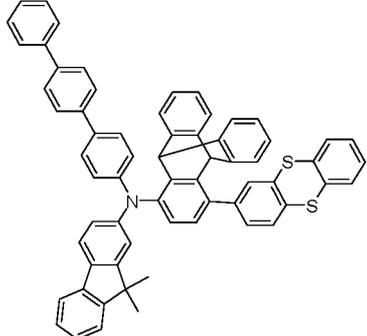
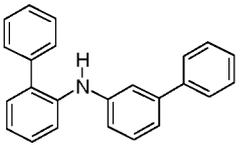
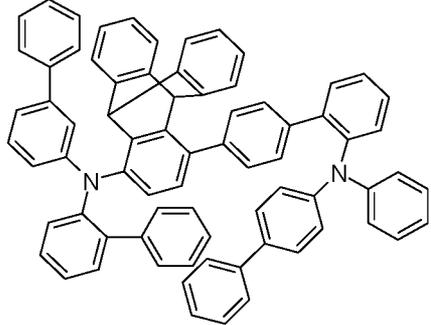
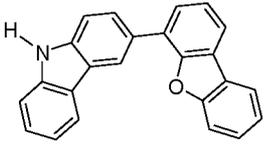
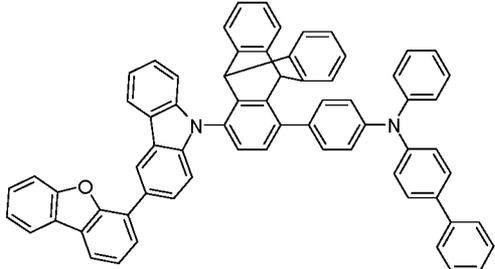
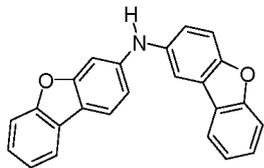
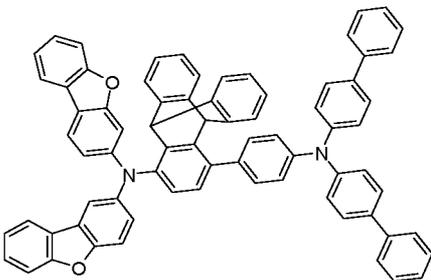
<p>5</p> <p>A354</p>	<p>S254</p>  <p>1226810-15-6</p>		<p>73 %</p>
<p>10</p> <p>A355</p> <p>15</p>	<p>S255</p>  <p>1705595-86-3</p>		<p>73 %</p>
<p>20</p> <p>A356</p>	<p>S256</p>  <p>953805-18-0</p>		<p>75 %</p>
<p>25</p> <p>A357</p>	<p>S257</p>  <p>1776936-11-8</p>		<p>64 %</p>
<p>30</p> <p>A358</p> <p>35</p>	<p>S258</p>  <p>109606-75-9</p>		<p>69 %</p>

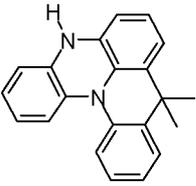
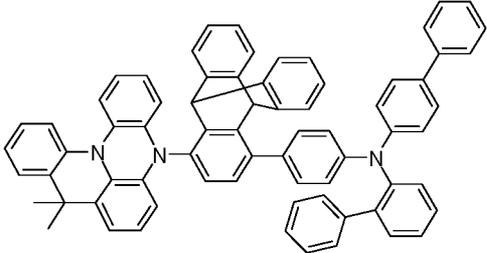
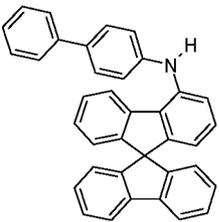
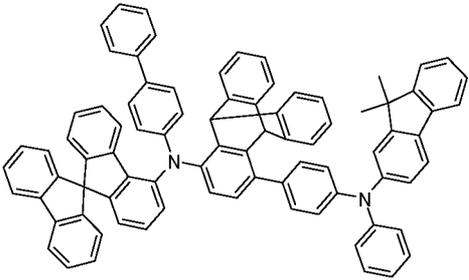
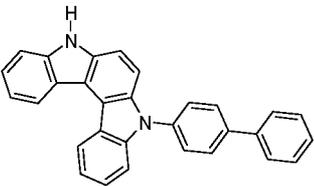
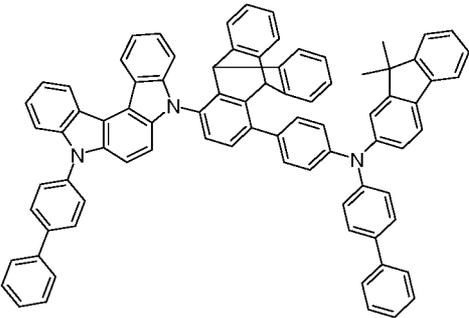
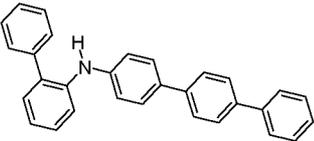
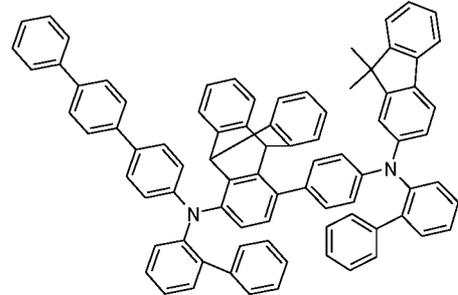
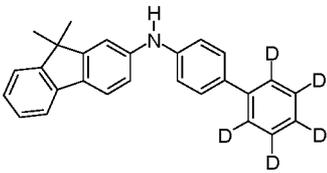
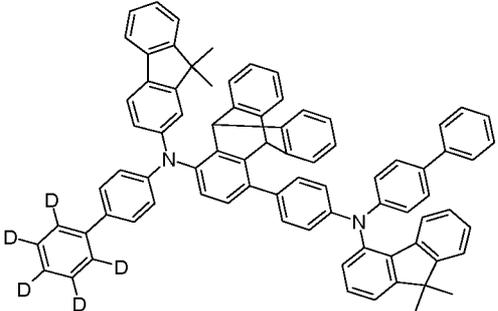
<p>5</p> <p>A359</p>	<p>S259</p>  <p>1199350-22-5</p>		<p>71 %</p>
<p>10</p> <p>A360</p>	<p>S260</p>  <p>1427556-50-0</p>		<p>70 %</p>
<p>15</p> <p>A361</p> <p>20</p>	<p>S261</p>  <p>756822-84-1</p>		<p>67 %</p>
<p>25</p> <p>A362</p>	<p>S262</p>  <p>1426933-82-5</p>		<p>70 %</p>
<p>30</p> <p>A363</p> <p>35</p>	<p>S263</p>  <p>1776969-70-0</p>		<p>70 %</p>

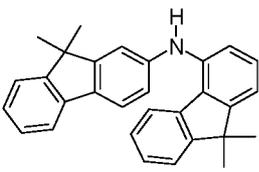
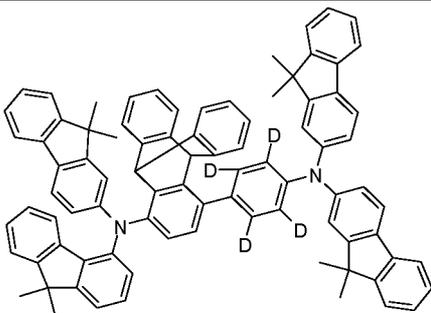
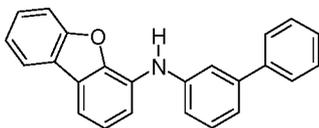
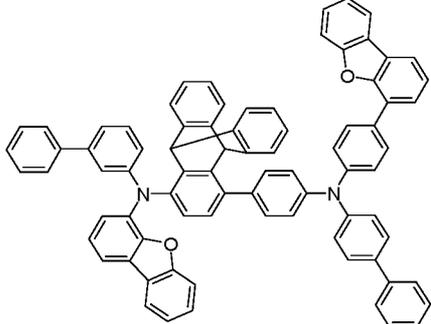
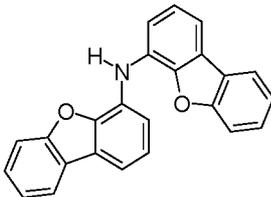
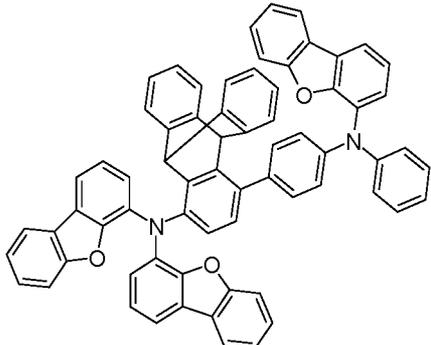
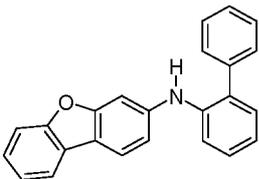
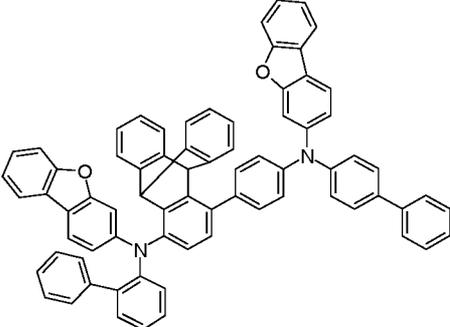
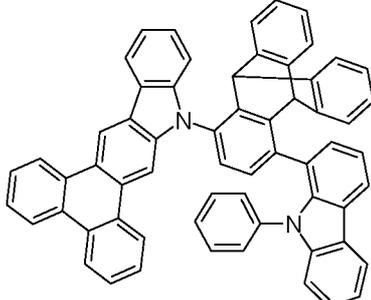
<p>5</p>	<p>A364</p> <p>S264</p>  <p>1922191-51-4</p>		<p>68 %</p>
<p>10</p>	<p>A365</p> <p>S265</p>  <p>1438401-13-8</p>		<p>79 %</p>
<p>15</p> <p>20</p>	<p>A366</p> <p>S266</p>  <p>743453-07-8</p>		<p>81 %</p>
<p>25</p>	<p>A367</p> <p>S267</p>  <p>35887-50-4</p>		<p>73 %</p>
<p>30</p> <p>35</p>	<p>A368</p> <p>S268</p>  <p>1427556-44-2</p>		<p>75 %</p>

<p>5</p> <p>A369</p>	<p>S269</p>  <p>1776057-10-3</p>		<p>71 %</p>
<p>10</p> <p>A370</p>	<p>S270</p>  <p>1456702-57-0</p>		<p>69 %</p>
<p>15</p> <p>A371</p> <p>20</p>	<p>S271</p>  <p>1678511-52-8</p>		<p>80 %</p>
<p>25</p> <p>A372</p> <p>30</p>	<p>S272</p>  <p>1354653-33-0</p>		<p>74 %</p>

<p>5</p>	<p>A373</p> <p>S273</p>  <p>1159425-90-7</p>		<p>70 %</p>
<p>10</p> <p>15</p>	<p>A374</p> <p>S274</p>  <p>1430393-63-7</p>		<p>76 %</p>
<p>20</p>	<p>A375</p> <p>S275</p>  <p>1252914-26-3</p>		<p>70 %</p>
<p>25</p> <p>30</p>	<p>A376</p> <p>S276</p>  <p>1427556-45-3</p>		<p>65 %</p>

<p>5</p> <p>A377</p>	<p>S277</p>  <p>1258515-01-3</p>		<p>69 %</p>
<p>10</p> <p>A378</p>	<p>S278</p>  <p>1179529-07-7</p>		<p>77 %</p>
<p>15</p> <p>A379</p> <p>20</p>	<p>S279</p>  <p>1258515-01-3</p>		<p>65 %</p>
<p>25</p> <p>A380</p>	<p>S280</p>  <p>1346669-46-2</p>		<p>76 %</p>
<p>30</p> <p>A381</p> <p>35</p>	<p>S281</p>  <p>1923735-83-4</p>		<p>80 %</p>

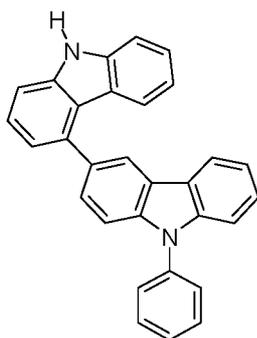
<p>5</p> <p>A382</p>	<p>S282</p>  <p>2032395-59-6</p>		<p>67 %</p>
<p>10</p> <p>A383</p>	<p>S283</p>  <p>1421789-18-5</p>		<p>70 %</p>
<p>15</p> <p>A384</p> <p>20</p>	<p>S284</p>  <p>2071630-78-7</p>		<p>70 %</p>
<p>25</p> <p>A385</p>	<p>S285</p>  <p>1401351-59-4</p>		<p>78 %</p>
<p>30</p> <p>A386</p> <p>35</p>	<p>S286</p>  <p>1359833-90-1</p>		<p>74 %</p>

<p>5</p> <p>A387</p>	<p>S287</p>  <p>1644054-07-8</p>		<p>75 %</p>
<p>10</p> <p>A388</p>	<p>S288</p>  <p>1426933-79-0</p>		<p>77 %</p>
<p>15</p> <p>A389</p> <p>20</p>	<p>S289</p>  <p>1252914-32-1</p>		<p>73 %</p>
<p>25</p> <p>A390</p>	<p>S290</p>  <p>1427556-44-2</p>		<p>78 %</p>
<p>30</p> <p>A391</p> <p>35</p>	<p>S291</p>  <p>1374446-05-5</p>		<p>79 %</p>

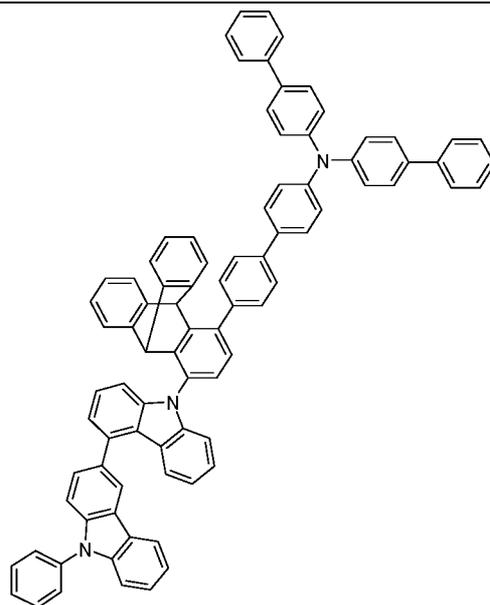
5

A392

S292



1407183-66-7



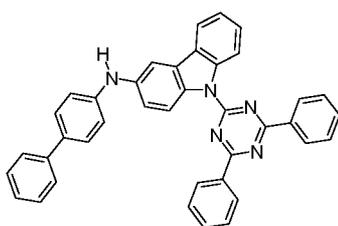
75 %

10

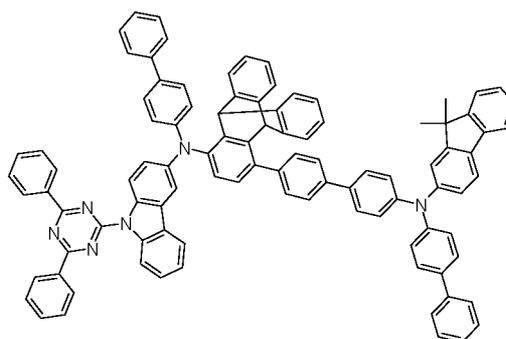
15

A393

S293



1807712-50-0



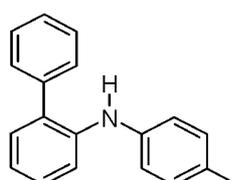
71 %

20

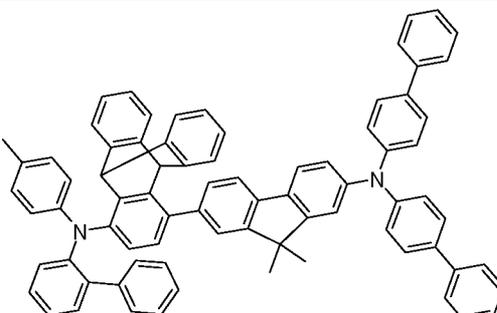
25

A394

S294



118987-69-2

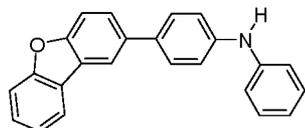


78 %

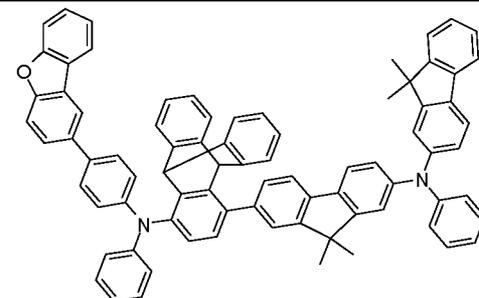
30

A395

S295

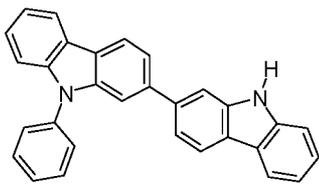
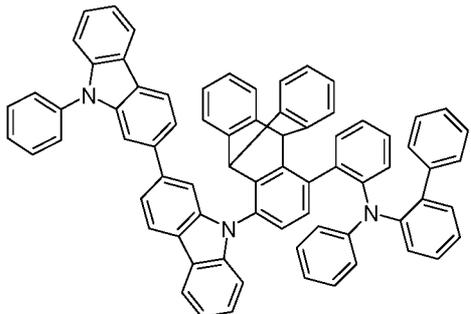
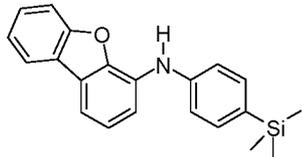
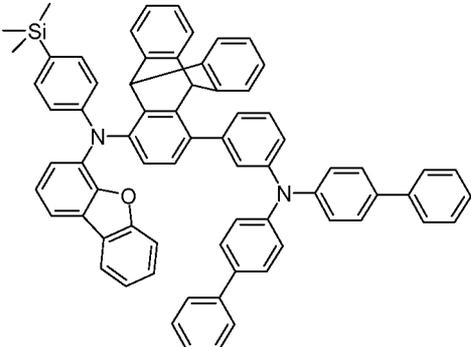
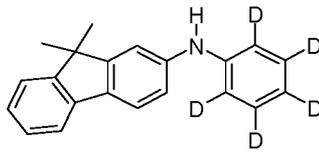
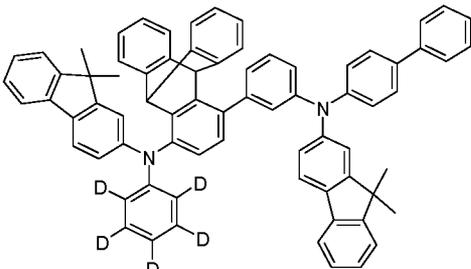
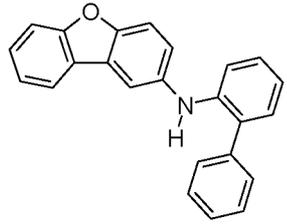
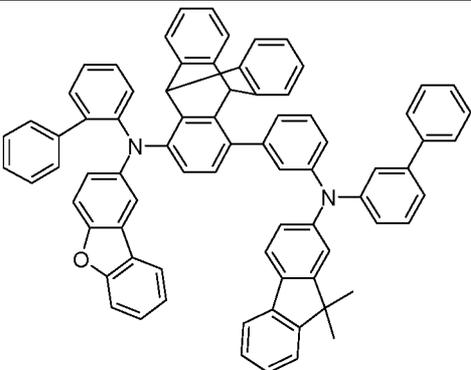


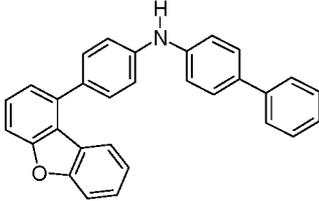
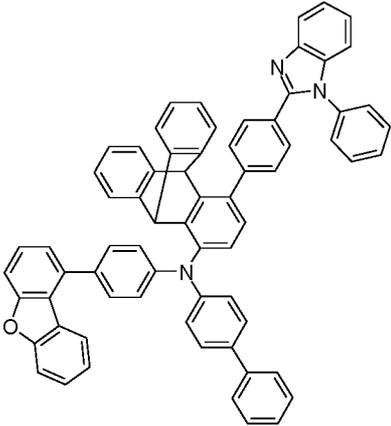
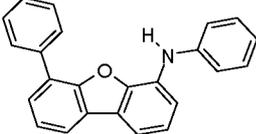
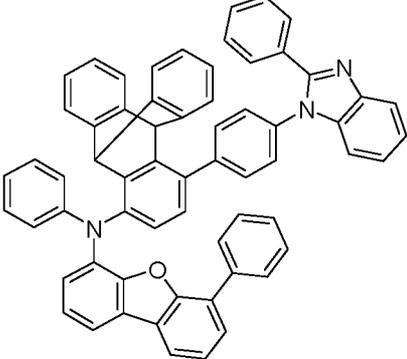
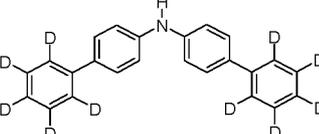
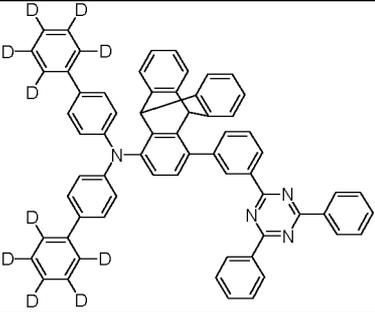
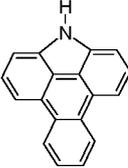
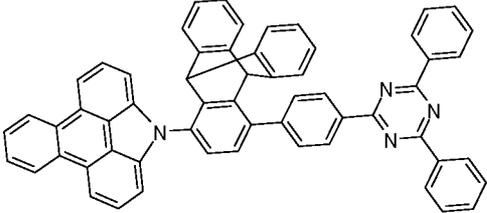
1381976-37-9



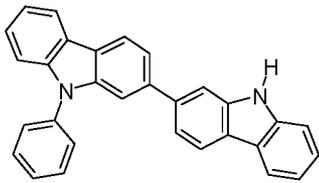
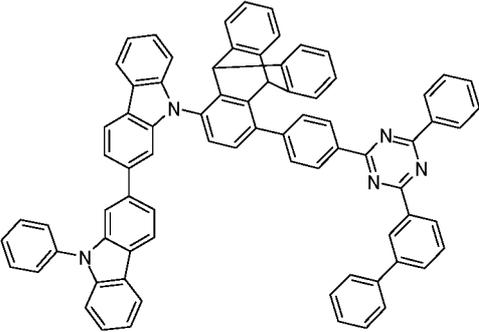
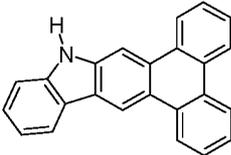
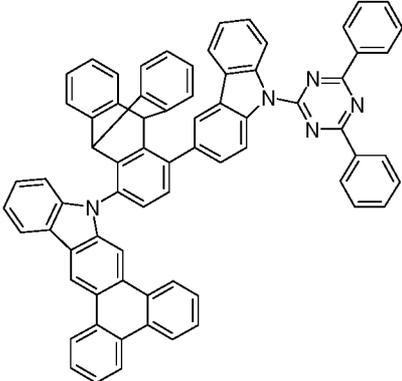
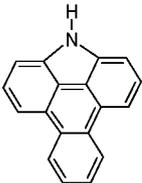
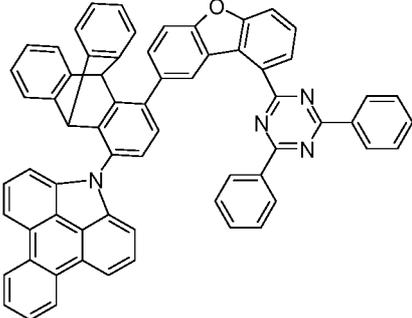
70 %

35

<p>5</p> <p>A396</p>	<p>S296</p>  <p>1422959-15-6</p>		<p>69 %</p>
<p>10</p> <p>A397</p>	<p>S297</p>  <p>1252914-28-5</p>		<p>61 %</p>
<p>15</p> <p>A398</p> <p>20</p>	<p>S298</p>  <p>1359833-31-0</p>		<p>74 %</p>
<p>25</p> <p>A399</p> <p>30</p> <p>35</p>	<p>S299</p>  <p>1698041-64-3</p>		<p>70 %</p>

5	<p style="text-align: center;">S300</p>  <p style="text-align: center;">1922919-50-3</p>		72 %
10 15	<p style="text-align: center;">S301</p>  <p style="text-align: center;">1438401-26-3</p>		70 %
20	<p style="text-align: center;">S302</p>  <p style="text-align: center;">1322090-89-0</p>		73 %
25 30	<p style="text-align: center;">S303</p>  <p style="text-align: center;">109606-75-9</p>		76 %

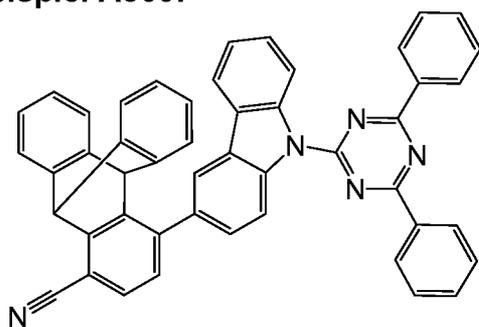
- 181 -

5	<p>A404</p> <p>S304</p>  <p>1422959-15-6</p>	 <p>75 %</p>
10	<p>A405</p> <p>S305</p>  <p>1374446-05-5</p>	 <p>80 %</p>
15	<p>A406</p> <p>S306</p>  <p>109606-75-9</p>	 <p>78 %</p>

Beispiel A500:

25

30



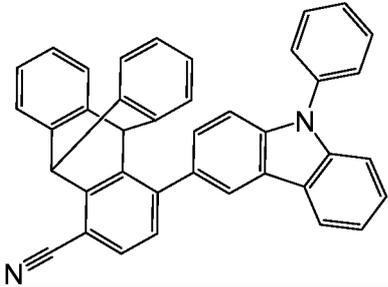
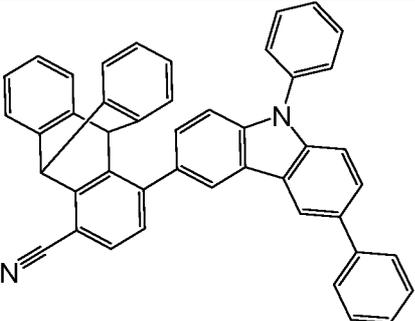
35

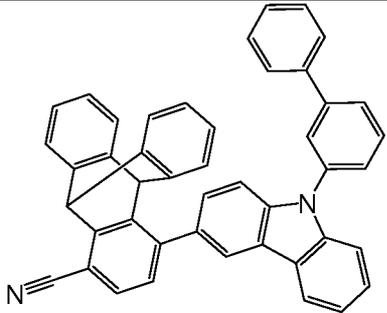
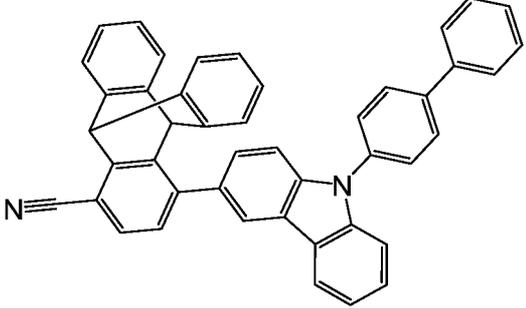
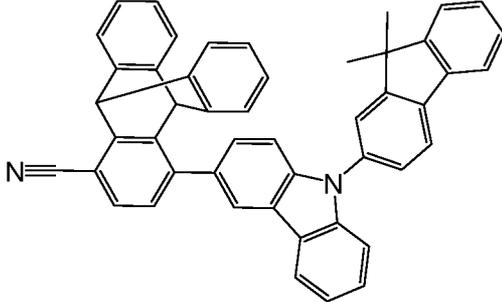
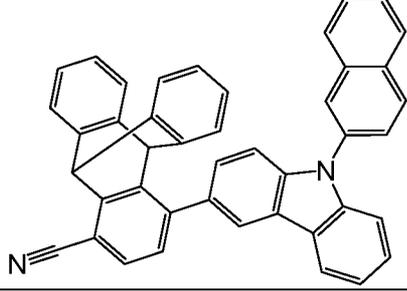
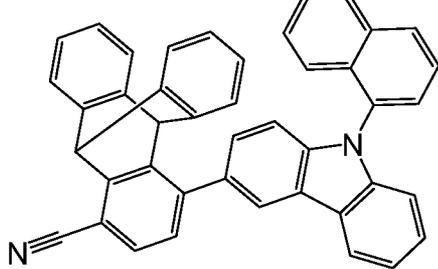
Ein gut gerührtes Gemisch aus 36.5 g (50 mmol) S305, 6.3 g (70 mmol) Kupfercyanid [544-92-3], 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 300 ml Dimethylacetamid (DMAC) wird 24 h auf 160 °C erhitzt. Man saugt noch heiß über ein mit heißem DMAC (Dimethylacetamid) aufgeschlammtem Celite-Bett ab, wäscht mit 100 ml heißem DMAC nach und

- 182 -

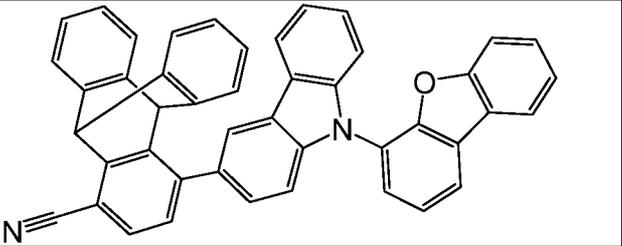
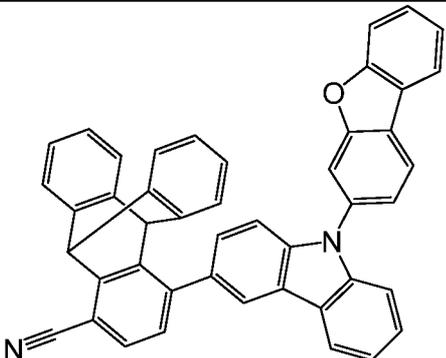
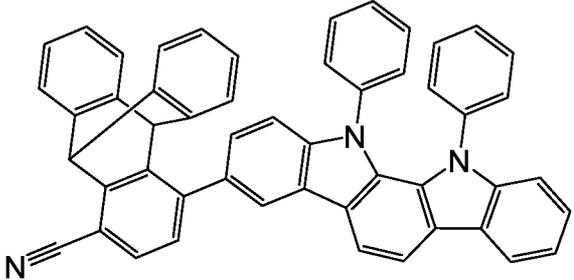
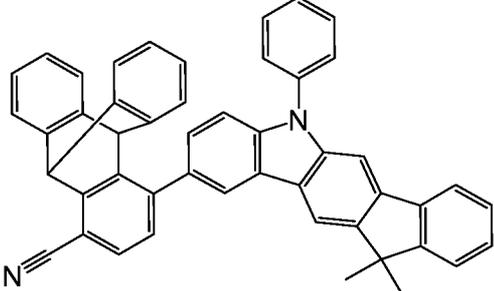
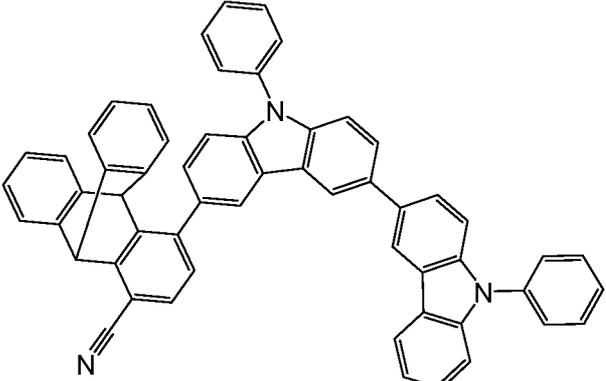
engt das Filtrat im Vakuum ein. Man nimmt den Rückstand in 500 ml DCM auf, gibt 300 ml 10 %ige Ammoniak-Lösung zu, rührt 1 h nach, trennt die organische Phase ab, wäscht diese einmal mit 100 ml 10 %iger Ammoniak-Lösung, dreimal mit je 100 ml Wasser, einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtert vom Trockenmittel über ein mit DCM aufgeschlämmt Kieselgel-Bett ab, engt das Filtrat im Vakuum ein, substituiert das Destillat mit Ethanol und engt dann auf ca. 100 ml Volumen ein. Man saugt vom ausgefallenen Produkt ab, wäscht dieses dreimal mit je 50 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. Die weitere Reinigung erfolgt durch wiederholte Heiextraktionskristallisation (bliche organische Lösemittel bzw. deren Kombinationen, bevorzugt Acetonitril-DCM, 1:3 bis 3:1 vv) oder Chromatographie und fraktioniere Sublimation bzw. Tempern im Hochvakuum. Ausbeute: 22.9 g (33.5 mmol) 67 %; Reinheit: ca. 99.9 % ig n. HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
A501	S249		70 %
A502	S250		66 %

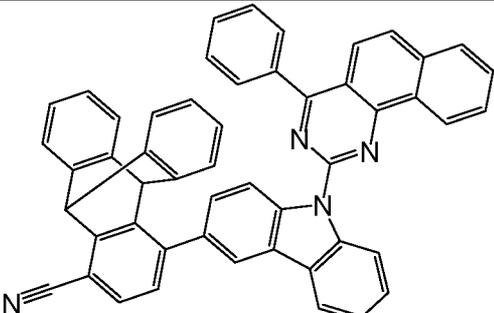
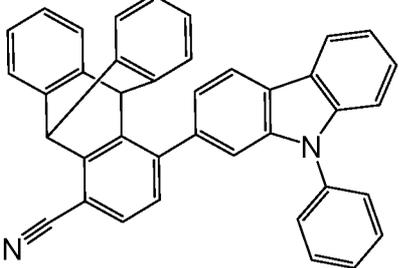
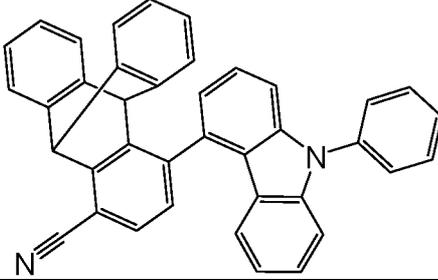
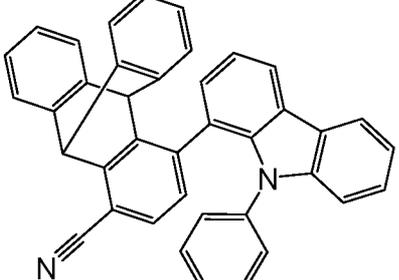
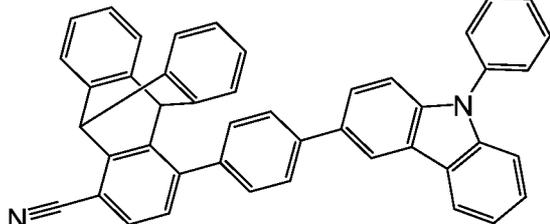
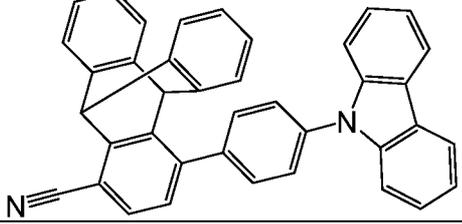
5	A503	S251		63 %
10	A504	S252		71 %
15	A505	S253		68 %
20	A506	S254		67 %
30	A507	S255		72 %

- 184 -

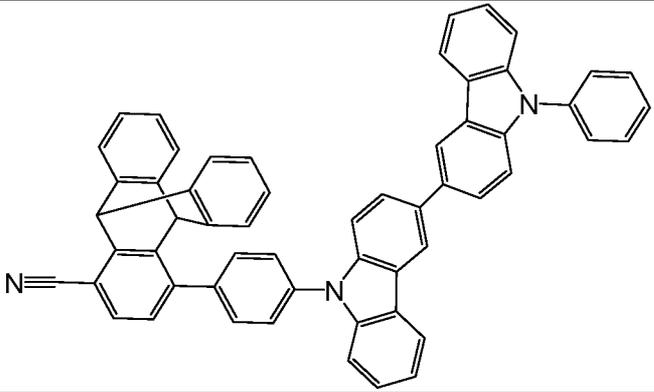
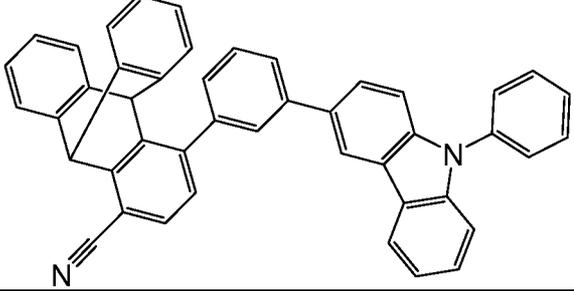
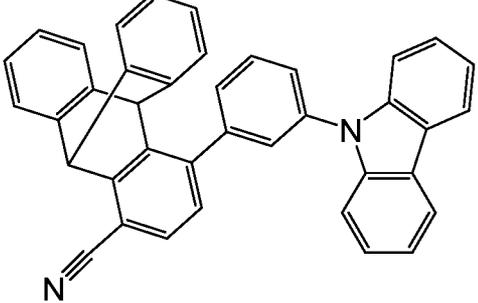
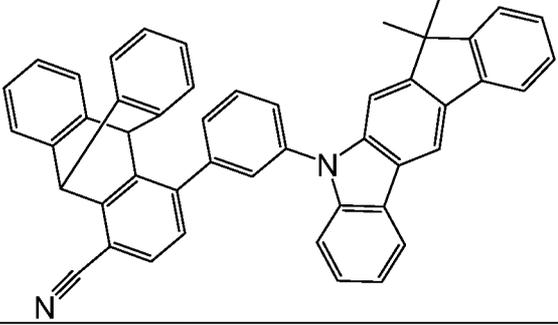
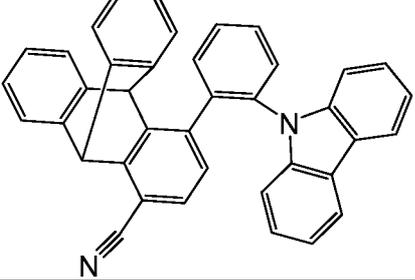
5	A508	S256		70 %
10	A509	S257		67 %
15	A510	S258		70 %
20	A511	S259		66 %
25	A512	S260		73 %

35

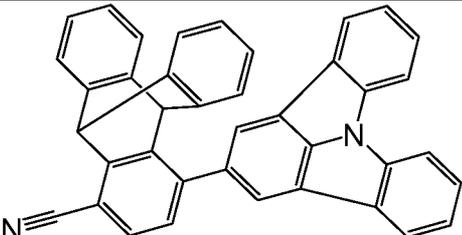
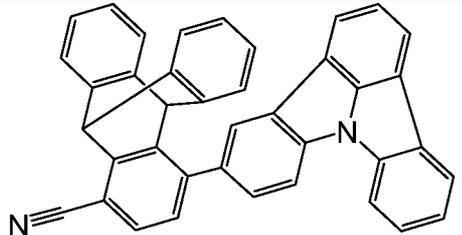
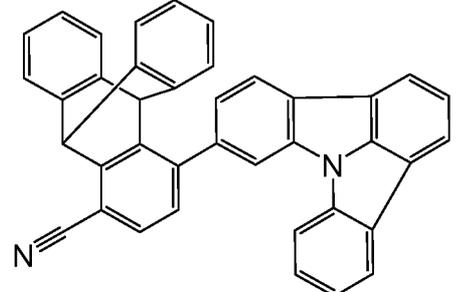
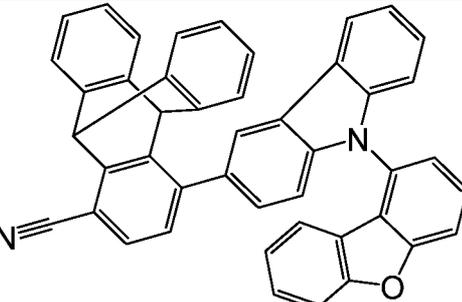
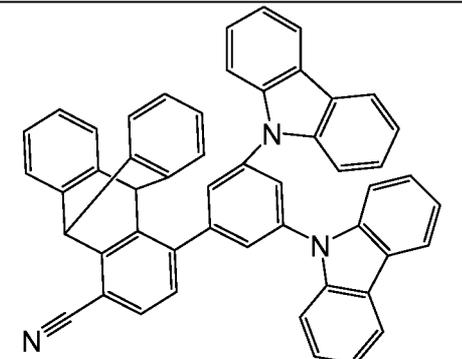
- 185 -

5	A513	S261		58 %
10	A514	S262		71 %
15	A515	S263		69 %
20	A516	S264		70 %
25	A517	S265		73 %
30	A518	S266		68 %
35				

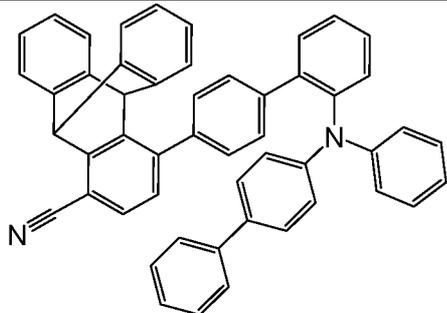
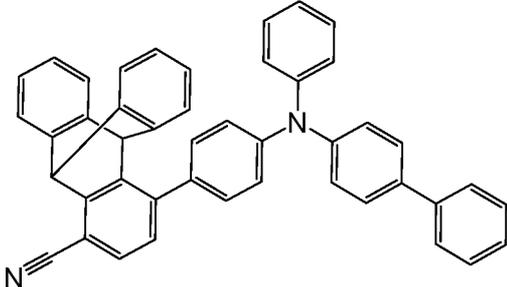
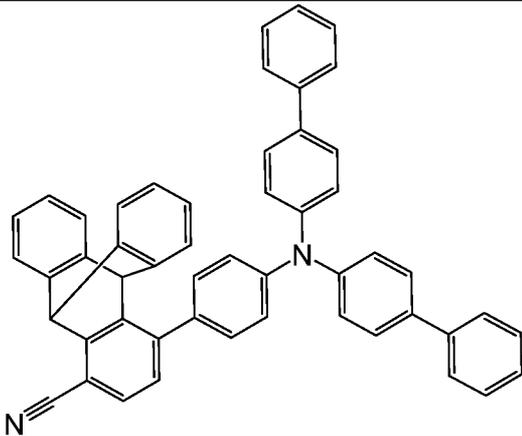
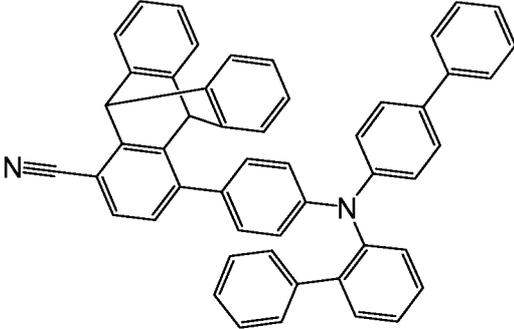
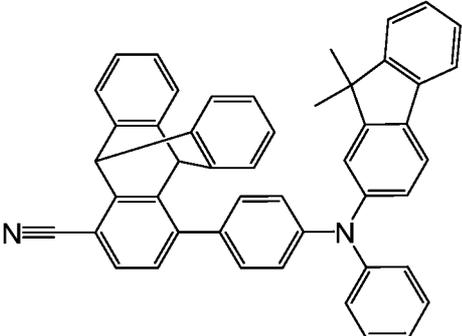
- 186 -

5	A519	S267		73 %
10	A520	S268		71 %
15	A521	S269		70 %
20	A522	S270		70 %
25	A523	S271		64 %

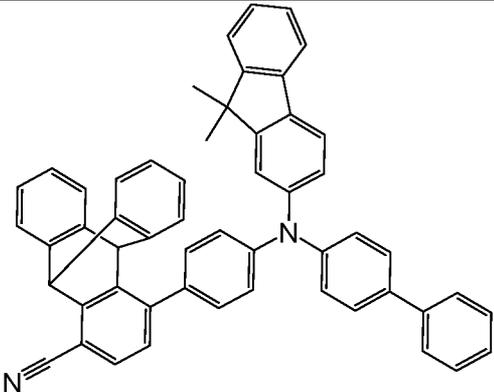
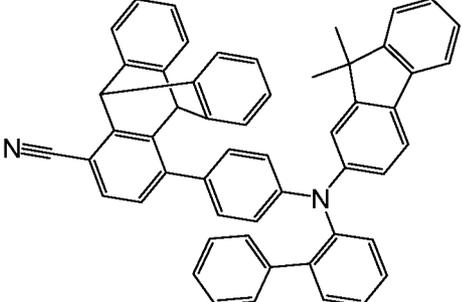
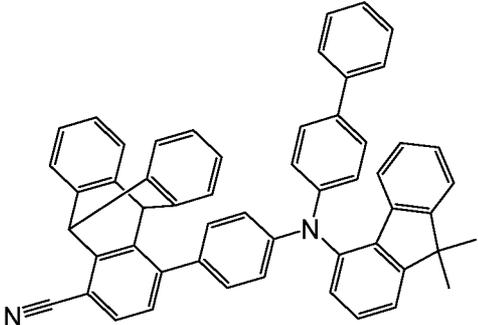
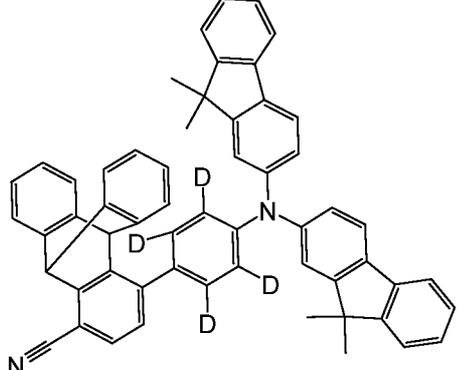
35

5	A524	S272		75 %
10	A525	S273		73 %
15	A526	S274		69 %
20	A527	S275		70 %
30	A528	S276		67 %

- 188 -

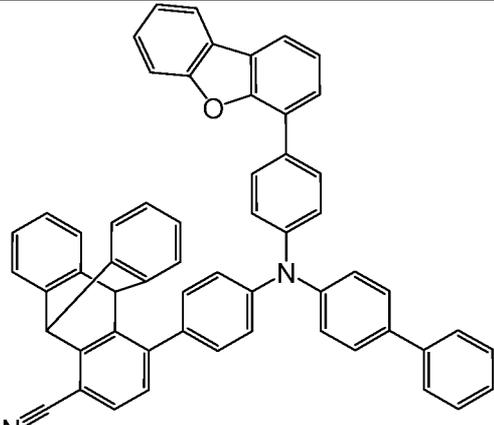
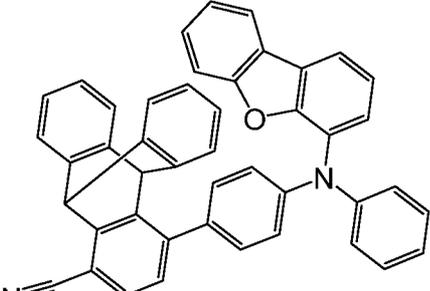
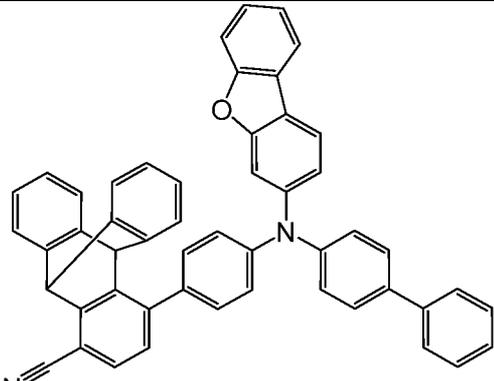
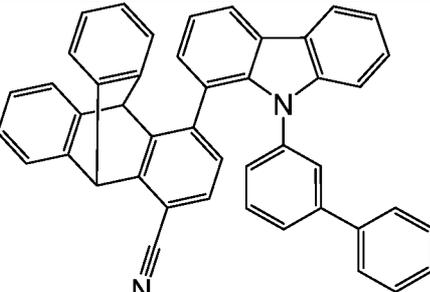
5	A529	S279		65 %
10	A530	S280		72 %
15	A531	S281		75 %
20	A532	S282		70 %
25	A533	S283		67 %

5

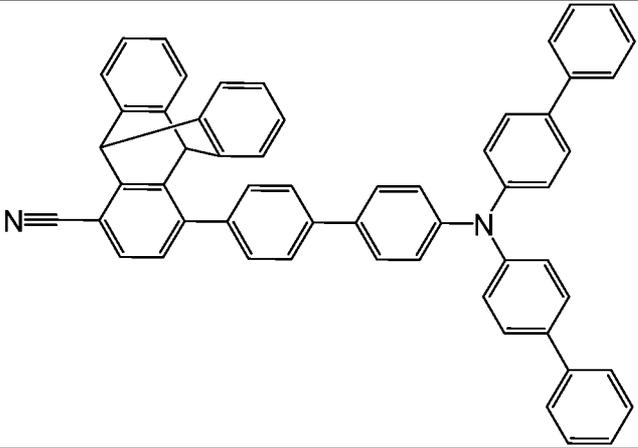
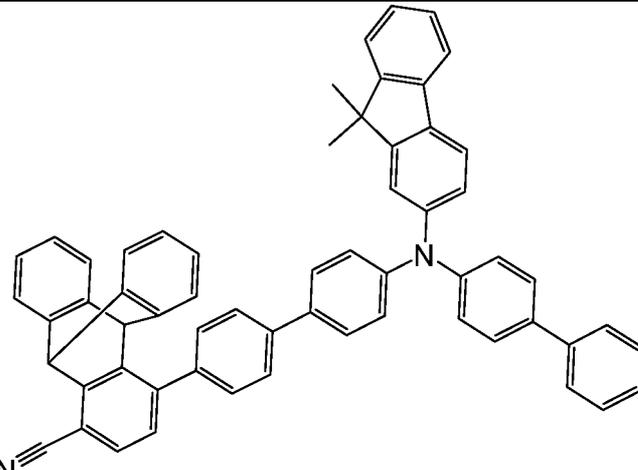
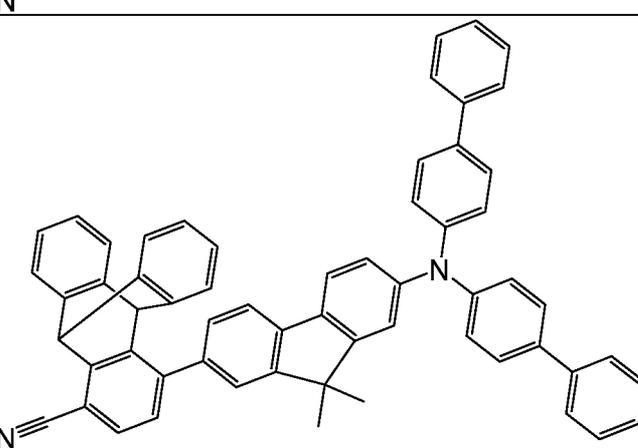
<p>A534</p>	<p>S284</p>		<p>70 %</p>
<p>A535</p>	<p>S285</p>		<p>68 %</p>
<p>A536</p>	<p>S286</p>		<p>66 %</p>
<p>A537</p>	<p>S287</p>		<p>67 %</p>

30

35

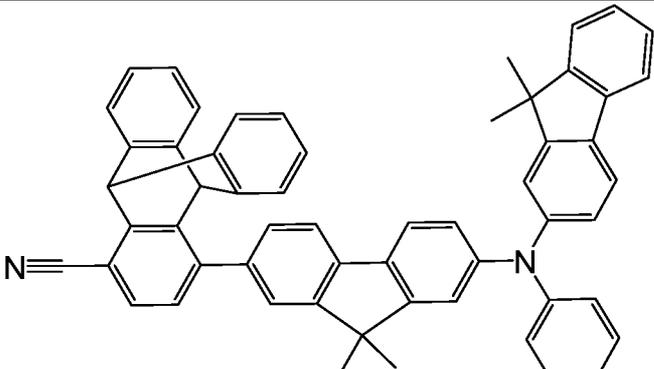
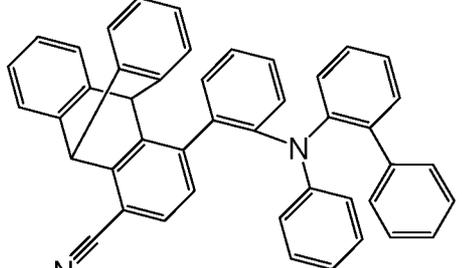
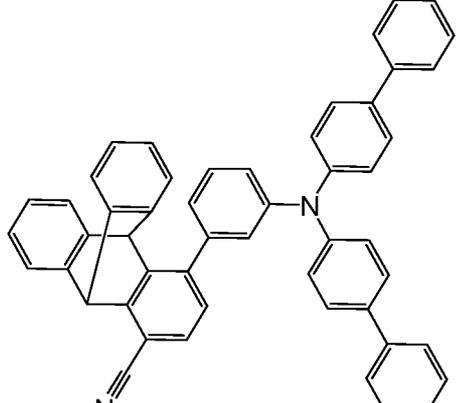
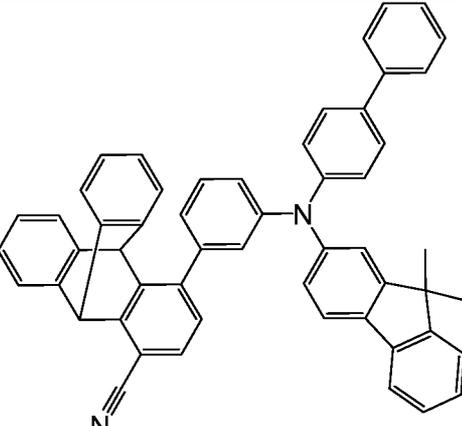
5	A538	S288		72 %
10	A539	S289		70 %
20	A540	S290		73 %
30	A541	S291		64 %

- 191 -

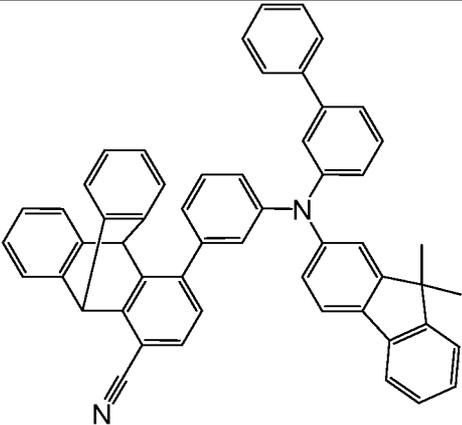
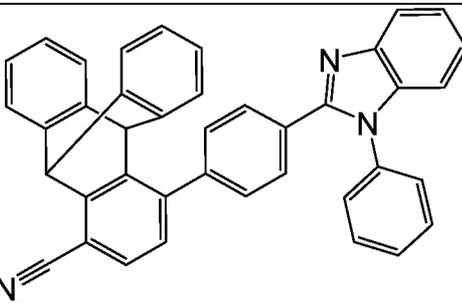
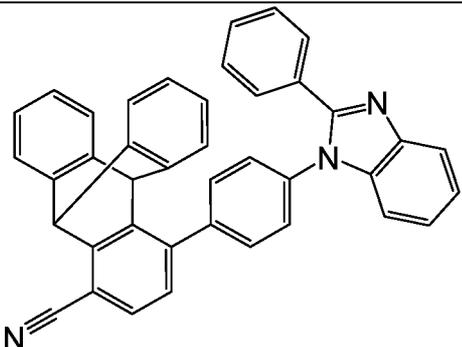
5	A542	S292		75 %
10	A543	S293		76 %
20	A544	S294		75 %

30

35

<p>5</p>	<p>A545</p> <p>S295</p>		<p>68 %</p>
<p>10</p>	<p>A546</p> <p>S296</p>		<p>70 %</p>
<p>15</p> <p>20</p>	<p>A547</p> <p>S297</p>		<p>73 %</p>
<p>25</p> <p>30</p>	<p>A548</p> <p>S298</p>		<p>74 %</p>

- 193 -

5	A549	S299		72 %
10	A550	S300		76 %
15	A551	S301		70 %

25 **Beispiel: Herstellung der OLEDs**

1) **Vakuum-prozessierte Devices:**

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

In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Gereinigte Glasplättchen (Reinigung in Miele Laborspülmaschine, Reiniger Merck Extran), die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden 25 Minuten mit UV-Ozon

- 194 -

vorbehandelt (UV-Ozon Generator PR-100, Firma UVP). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

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

5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in der Lochinjektionsschicht (HIL), Lochtransportschicht (HTL) und der Elektronenblockierschicht (EBL) verwendet werden. Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht (EML) immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) SMB (s. Tabelle 1) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter) D, der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Co-Verdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie SMB:D (97:3%) bedeutet hierbei, dass das Material SMB in einem Volumenanteil von 97% und der Dotand D in einem Anteil von 3% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien bestehen, s. Tabelle 1. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 5 gezeigt.

20 Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Angabe der EQE in (%) und der Spannung in (V) erfolgt bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m². Die Lebensdauer wird bei einer Startleuchtdichte von 10000 cd/m² bestimmt. Die Angabe LT80 in (h) ist die gemessene Zeit, in der die Helligkeit auf 80 % der Anfangshelligkeit abgefallen ist.

Die OLEDs haben folgenden Schichtaufbau:

Substrat

35

Lochinjektionsschicht (HIL) aus HTM1 dotiert mit 5 % NDP-9 (kommerziell erhältlich von der Fa. Novaled), 20 nm bzw. in Bsp. BF15 A309 dotiert mit 5 % NDP-9, 20 nm

Lochtransportschicht (HTL), s. Tabelle 1

5 Elektronenblockierschicht (EBL), s. Tabelle 1

Emissionsschicht (EML), s. Tabelle 1

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

Elektroneninjektionsschicht (EIL) aus ETM2, 1 nm

10 Kathode aus Aluminium, 100 nm

Tabelle 1: Aufbau Blaue Fluoreszenz-OLED- Bauteile

Bsp.	HTL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke
15 BF-Ref1	Ref-HTM1 180 nm	EBM1 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
BF-Ref2	HTM1 180 nm	Ref-EBM1 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
20 BF-Ref3	Ref-HTM1 180 nm	Ref-EBM1 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
BF1	A43 180 nm	EBM1 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
BF2	HTM1 180 nm	A37 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
25 BF3	HTM1 180 nm	A39 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
BF4	HTM1 180 nm	A41 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
BF5	HTM1 180 nm	A46 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
30 BF6	HTM1 180 nm	A109 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
BF7	HTM1 180 nm	A110 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
35 BF8	HTM1 180 nm	A139 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm

5	BF9	HTM1 180 nm	A150 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
	BF10	HTM1 180 nm	A162 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
	BF11	HTM1 180 nm	A182 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
	BF12	HTM1 180 nm	A184 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
	BF13	HTM1 180 nm	A188 10 nm	SMB2:D1 (95%:5%) 20 nm
10	BF14	HTM1 180 nm	A197 10 nm	SMB3:D1 (97%:3%) 20 nm
	BF15	A309 180 nm	EBM1 10 nm	SMB2:D1 (95%:5%) 20 nm
	BF16	HTM1 180 nm	A313 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
15	BF17	HTM1 180 nm	A322 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
	BF18	HTM1 180 nm	A334 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm
20	BF19	HTM1 180 nm	A390 10 nm	SMB1:D1 (95%:5%) 20 nm

Tabelle 2: Ergebnisse Blaue FITabelle 2: Ergebnisse Blaue Fluoreszenz-OLED- Bauteile

25	Bsp.	EQE (%)	Spannung (V)	LT80 (h)
		1000 cd/m ²	1000 cd/m ²	10000 cd/m ²
	BF-Ref1	9.1	4.0	110
	BF-Ref2	6.1	4.4	25
	BF-Ref3	6.6	4.2	30
30	BF1	10.1	3.8	180
	BF2	9.9	3.9	190
	BF3	9.5	3.8	200
35	BF4	11.0	4.0	160

- 197 -

	BF5	10.3	3.9	190
	BF6	10.0	3.9	180
	BF7	10.3	4.0	175
5	BF8	9.8	3.9	140
	BF9	10.2	3.7	150
	BF10	10.3	3.8	155
	BF11	10.5	3.9	190
10	BF12	10.6	3.9	175
	BF13	10.4	3.8	210
	BF14	10.4	3.8	185
	BF15	11.1	4.0	155
15	BF16	10.5	3.9	170
	BF17	11.2	4.0	145
	BF18	10.7	3.8	165
20	BF19	10.6	3.9	210

1b) Phosphoreszenz-OLED-Bauteile:

Die erfindungsgemäßen Verbindungen A können in der Lochinjektionsschicht (HIL); der Lochtransportschicht (HTL), der Elektronenblockierschicht (EBL) und in der Emissionsschicht (EML) als Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) M (s. Tabelle 5) bzw. A (s. erfindungsgemäße Materialien) verwendet werden. Hierfür werden alle Materialien in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem bzw. mehreren Matrixmaterialien M und einem phosphoreszierenden Dotierstoff Ir, der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Co-Verdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie M1:M2:Ir (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material M1 in einem Volumenanteil von 55%, M2 in einem Volumenanteil von 35% und Ir in einem Volumenanteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien

bestehen. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 3 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 5 gezeigt.

5 Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Angabe der EQE in (%) und der Spannung in (V) erfolgt bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m². Die Lebensdauer wird bei einer Startleuchtdichte von 1000 cd/m² für blau- und rot-, 10000 cd/m² für grün- und gelb-emittierende Bauteile bestimmt. Die Angabe LT80 in (h) ist die gemessene Zeit, in der die Helligkeit auf 80 % der Anfangshelligkeit abfällt.

Die OLEDs haben folgenden Schichtaufbau:

- Substrat
- 20 Lochinjektionsschicht (HIL) aus HTM1 dotiert mit 5 % NDP-9 (kommerziell erhältlich von der Fa. Novaled), 20 nm bzw. in Bsp. GP3 A101 dotiert mit 5 % NDP-9, 20 nm
- Lochtransportschicht (HTL), s. Tabelle 3
- Elektronenblockierschicht (EBL), s. Tabelle 3
- 25 Emissionsschicht (EML), s. Tabelle 3
- Lochblockerschicht (HBL), s. Tabelle 3
- Elektronentransportschicht (ETL), aus ETM1:ETM2 (50%:50%), 30 nm
- 30 Elektroneninjektionsschicht (EIL) aus ETM2, 1 nm
- Kathode aus Aluminium, 100 nm

Tabelle 3: Aufbau Phosphoreszenz-OLED-Bauteile

35 Bsp.	HTL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke
---------	-----------	-----------	-----------	-----------

Blau					
	BP-Ref1	Ref-HTM1 180 nm	EBM2 20 nm	M3:M4:IrB1 (30%:65%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm
5	BP-Ref2	Ref-HTM1 180 nm	Ref-EBM1 20 nm	M3:M4:IrB1 (30%:65%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm
	BP1	A34 180 nm	EBM2 20 nm	M3:M4:IrB1 (30%:65%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm
10	BP2	A48 180 nm	EBM2 20 nm	M3:M4:IrB1 (30%:65%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm
	BP3	A181 180 nm	EBM2 20 nm	M3:M4:IrB1 (30%:65%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm
15	BP4	A197 180 nm	EBM2 20 nm	M3:M4:IrB1 (30%:65%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm
	BP5	A348 180 nm	EBM2 20 nm	M3:M4:IrB1 (30%:65%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm
20	BP6	A348 180 nm	A306 10 nm	M3:M4:IrB1 (30%:65%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm
	BP7	A34 180 nm	EBM2 20 nm	M3:A3:IrB1 (40%:55%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm
25	BP8	A34 180 nm	EBM2 20 nm	M3:A21:IrB1 (40%:55%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm
	BP9	A34 180 nm	EBM2 20 nm	M3:A100:IrB1 (40%:50%:10%) 25 nm	HBM2 5 nm
30	BP10	Ref-HTM1 180 nm	EBM2 20 nm	A501:M4:IrB1 (70%:25%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm
	BP11	Ref-HTM1 180 nm	EBM2 20 nm	A503:M4:IrB1 (70%:25%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm
35	BP12	Ref-HTM1 180 nm	EBM2 20 nm	A515:M4:IrB1 (70%:25%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm

5

10

15

20

25

30

35

BP13	Ref-HTM1 180 nm	EBM2 20 nm	A520:M4:IrB1 (70%:25%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm
BP14	Ref-HTM1 180 nm	EBM2 20 nm	A521:M4:IrB1 (70%:25%:5%) 25 nm	HBM2 5 nm
Grün				
GP-Ref1	Ref-HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP-Ref2	HTM1 50 nm	Ref-EBM1 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP-Ref3	Ref-HTM1 50 nm	Ref-EBM1 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP1	A36 50 nm	EBM1 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP2	A42 50 nm	EBM1 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP3	A101 50 nm	EBM1 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP4	A147 50 nm	EBM1 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP5	A304 50 nm	EBM1 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP6	A394 50 nm	EBM1 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP7	HTM1 50 nm	A30 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP8	HTM1 50 nm	A126 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
GP9	A147 50 nm	A326 20 nm	M1:M2:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm

	GP10	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	M1:A190:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
	GP11	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	M1:A367:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
5	GP12	A147 50 nm	A326 20 nm	M1:A367:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
	GP13	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	A500:M2:IrG1 (45%:45%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
10	GP14	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	M1:A510:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
	GP15	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	A511:IrG1 (80%:20%) 40 nm	HBM1 5 nm
15	GP16	HTM1 50 nm	EBM1 20 nm	M1:A512:IrG1 (30%:60%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
Gelb					
20	GP-Ref4	HTM1 50 nm	Ref-EBM1 20 nm	M1:M2:IrG2 (30%:70%:10%) 40 nm	HBM1 5 nm
	GP-Ref5	HTM1 50 nm	Ref-EBM1 20 nm	M1:M2:IrG2 (22%:66%:12%) 40 nm	HBM1 5 nm
25	GP50	A115 40 nm	EBM1 20 nm	M1:M2:IrG2 (22%:66%:12%) 40 nm	HBM1 5 nm
	GP51	HTM1 40 nm	A118 20 nm	M1:M2:IrG2 (22%:66%:12%) 40 nm	HBM1 5 nm
	GP52	HTM1 40 nm	A303 20 nm	M1:M2:IrG2 (22%:66%:12%) 40 nm	HBM1 5 nm
30	GP53	HTM1 40 nm	EBM1 20 nm	M1:A19:IrG2 (22%:66%:12%) 40 nm	HBM1 5 nm
	GP54	HTM1 40 nm	EBM1 20 nm	A120:IrG2 (84%:16%) 40 nm	HBM1 5 nm

	GP55	HTM1 40 nm	EBM1 20 nm	M1:A155:IrG2 (25%:60%:15%) 40 nm	HBM1 5 nm
	GP56	HTM1 40 nm	EBM1 20 nm	M1:A170:IrG2 (20%:65%:15%) 40 nm	HBM1 5 nm
5	GP57	HTM1 40 nm	EBM1 20 nm	M1:A350:IrG2 (25%:60%:15%) 40 nm	HBM1 5 nm
	GP58	HTM1 40 nm	EBM1 20 nm	M1:A506:IrG2 (25%:60%:15%) 40 nm	HBM1 5 nm
10	GP59	HTM1 40 nm	EBM1 20 nm	M1:A519:IrG2 (30%:55%:15%) 40 nm	HBM1 5 nm
	GP60	HTM1 40 nm	EBM1 20 nm	M1:A522:IrG2 (30%:55%:15%) 40 nm	HBM1 5 nm
15	GP61	HTM1 40 nm	EBM1 20 nm	M1:A525:IrG2 (25%:60%:15%) 40 nm	HBM1 5 nm
Rot					
20	RP-Ref1	HTM1 90 nm	Ref-EBM1 10 nm	M5:IrR1 (95%:5%) 35 nm	HBM1 10 nm
	RP1	HTM1 90 nm	A33 10 nm	M5:IrR1 (95%:5%) 35 nm	HBM1 10 nm
25	RP2	HTM1 90 nm	A33 10 nm	A161:IrR1 (92%:8%) 35 nm	HBM1 10 nm
	RP3	A42 90 nm	EBM1 10 nm	A161:IrR1 (92%:8%) 35 nm	HBM1 10 nm
	RP4	A42 90 nm	A33 10 nm	A161:IrR1 (92%:8%) 35 nm	HBM1 10 nm
30	RP5	A115 90 nm	A33 10 nm	A161:IrR1 (92%:8%) 35 nm	HBM1 10 nm
	RP6	A42 90 nm	A33 10 nm	A13:IrR1 (92%:8%) 35 nm	HBM1 10 nm

- 203 -

RP7	A42 90 nm	A33 10 nm	A361:IrR1 (92%:8%) 35 nm	HBM1 10 nm
RP8	A42 90 nm	A33 10 nm	A513:IrR1 (92%:8%) 35 nm	HBM1 10 nm

5

Tabelle 4: Ergebnisse Phosphoreszenz-OLED-Bauteile

10

15

20

25

30

35

Blau			
Bsp.	EQE (%) 1000 cd/m²	Spannung (V) 1000 cd/m²	LT80 (h) 1000 cd/m²
BP-Ref1	20.2	4.2	70
BP-Ref2	14.6	4.9	6
BP1	24.0	4.1	260
BP2	23.9	4.1	240
BP3	23.1	4.0	280
BP4	23.7	4.1	235
BP5	23.1	3.9	310
BP6	24.2	4.3	245
BP7	24.4	4.0	250
BP8	22.1	3.9	290
BP9	23.9	4.1	260
BP10	22.9	4.0	230
BP11	22.7	3.9	200
BP12	23.2	4.0	220
BP13	23.1	3.8	240
BP14	23.4	3.9	220
Grün			
Bsp.	EQE (%) 1000 cd/m²	Spannung (V) 1000 cd/m²	LT80 (h) 10000 cd/m²

- 204 -

	GP-Ref1	21.1	3.8	1100
	GP-Ref2	20.0	3.7	100
	GP-Ref3	19.4	3.5	130
5	GP1	23.7	3.1	3700
	GP2	24.0	3.1	4200
	GP3	23.5	3.0	3500
	GP4	23.7	3.0	4100
10	GP5	23.3	3.0	4150
	GP6	23.6	3.1	4000
	GP7	23.7	3.1	4400
	GP8	23.6	3.0	4600
15	GP9	24.1	3.0	4900
	GP10	23.6	3.1	4100
	GP11	23.3	3.0	3400
	GP12	23.0	2.9	3200
20	GP13	22.9	3.0	3100
	GP14	22.6	2.9	3300
	GP15	21.6	2.9	2300
25	GP16	23.1	2.9	3700
	Gelb			
	GP-Ref4	24.6	3.3	350
	GP-Ref5	22.2	3.1	450
30	GP50	31.0	2.9	17000
	GP51	30.5	2.9	16000
	GP52	31.6	3.1	18000
	GP53	30.9	2.9	17500
35	GP54	28.2	2.9	23000

- 205 -

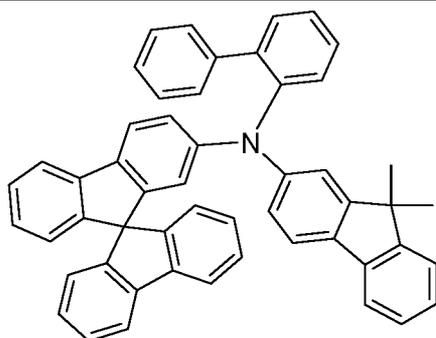
	GP55	31.4	2.9	19500
	GP56	30.2	2.9	21000
	GP57	31.7	2.9	18000
5	GP58	29.3	2.9	16000
	GP59	30.0	3.0	18000
	GP60	30.5	3.0	19500
	GP61	29.4	2.8	16500
10	Rot			
	Bsp.	EQE (%) 1000 cd/m²	Spannung (V) 1000 cd/m²	LT80 (h) 1000 cd/m²
	RP-Ref1	15.5	3.7	1150
15	RP1	17.5	3.2	22000
	RP2	17.0	3.3	20000
	RP3	17.1	3.3	21000
	RP4	17.1	3.2	22000
20	RP5	16.9	3.1	23000
	RP6	17.1	3.2	25000
	RP7	17.3	3.3	22000
25	RP8	17.1	3.4	21000

Tabelle 5: Strukturformeln der verwendeten Materialien

30

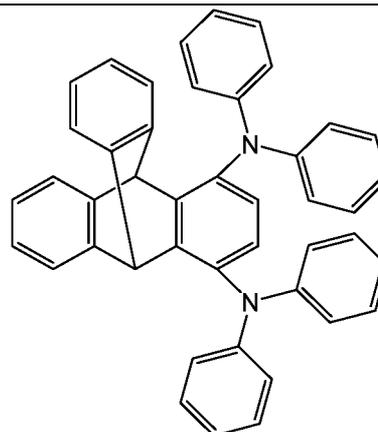
35

5



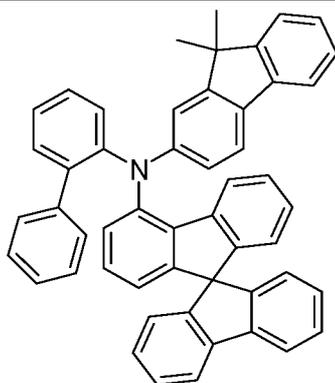
HTM1
136463-07-5

10



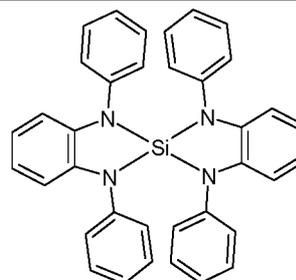
Ref-HTM1 = Ref-EBM1
DE19744792

15



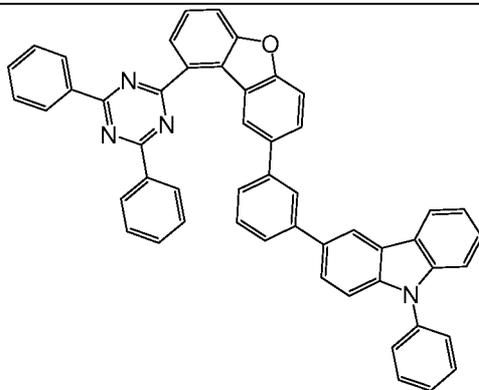
EBM1
1450933-44-4

20



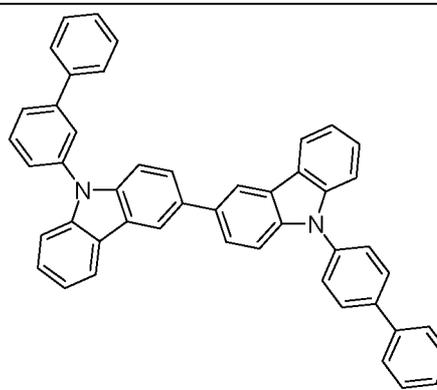
EBM2
1206465-62-4

25



M1
1822310-86-0

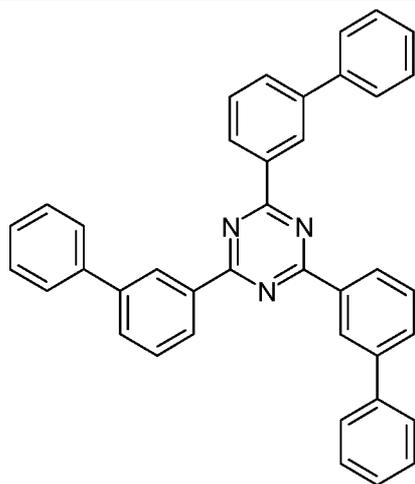
30



M2
1643479-47-3

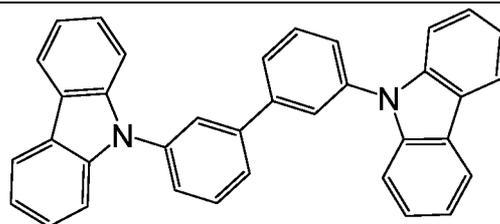
35

5



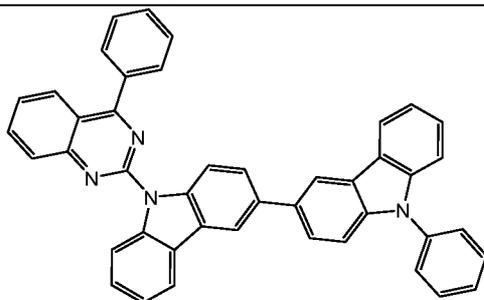
M3 = HBM2
1201800-83-0

10



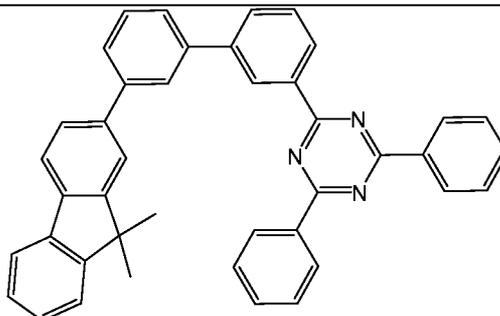
M4
342638-54-4

15



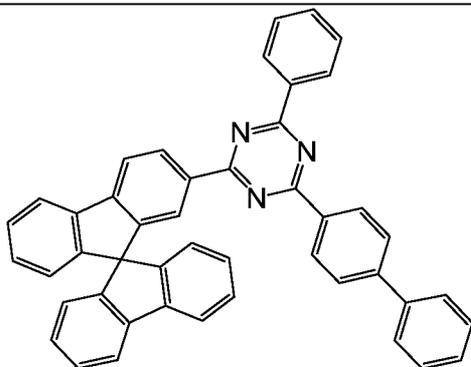
M5
1398395-92-0

20



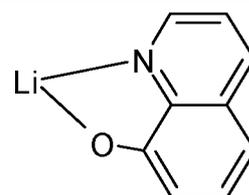
HBM1
1955543-57-3

25



ETM1
1819335-36-8

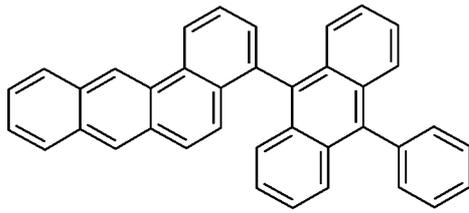
30



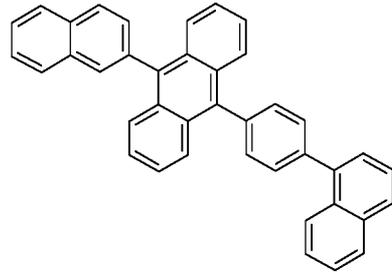
ETM2
25387-93-3

35

5

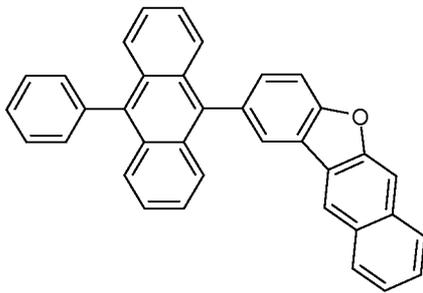


SMB1
1087346-88-0

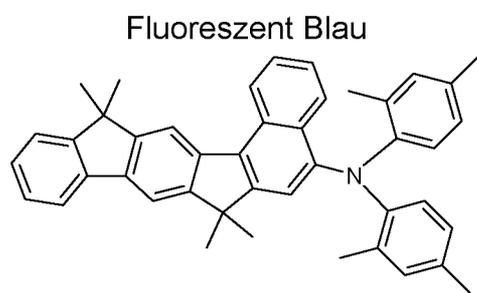


SMB2
667940-34-3

10



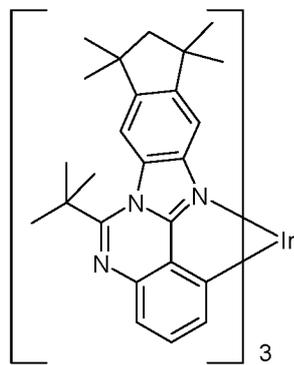
SMB3
1627916-48-6



D1
1182175-27-4

15

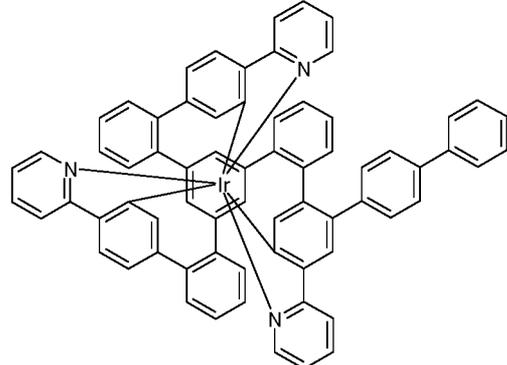
Phosphoreszent Blau



IrB1
1541114-98-0

20

Phosphoreszent Grün



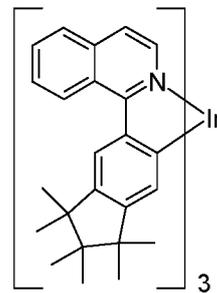
IrG1
2245866-06-0

25

Phosphoreszent Gelb

30

Phosphoreszent Tiefrot



IrR1

35

5

10

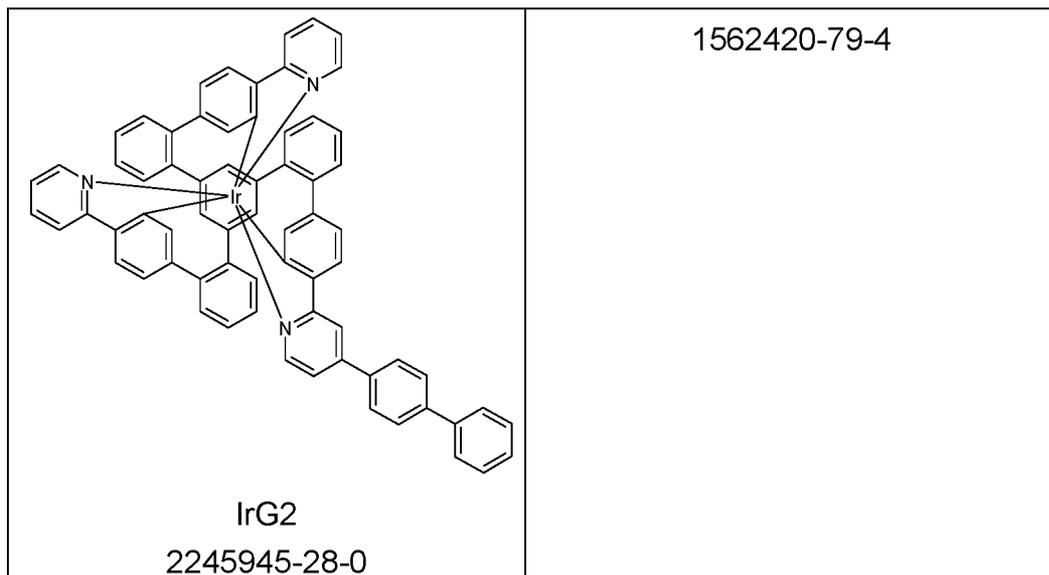
15

20

25

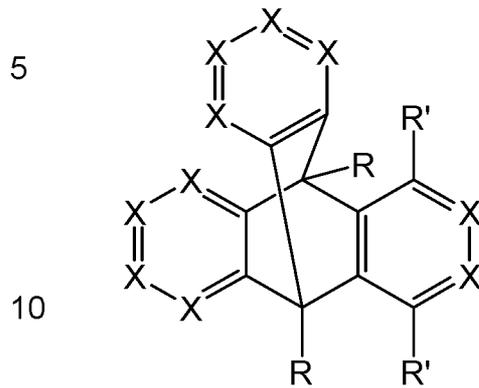
30

35



Patentansprüche

1. Verbindung gemäß der Formel (1),



Formel (1)

15 wobei für die verwendeten Symbole gilt:

- X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N mit der Maßgabe, dass maximal zwei Gruppen X pro Zyklus für N stehen;
- 20 R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden D, F, Cl, Br, I, N(Ar²)₂, OAr', SAR', B(OR¹)₂, CHO, C(=O)R¹, CN, C(=O)OR¹, C(=O)NR¹, Si(R¹)₃, NO₂, P(=O)(R¹)₂, OSO₂R¹, OR¹, S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, SR¹, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass mindestens einer oder beide R' mindestens ein an drei Kohlenstoffatome gebundenes N-Atom umfassen, und nur maximal ein R' für N(Ar²)₂ steht, wobei je zwei an das mindestens eine N-Atom gebundenen Gruppen oder die Ar² in N(Ar²)₂ nicht verbunden oder über eine Einfachbindung verbunden sind;
- 30 Ar² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;
- 35

- 211 -

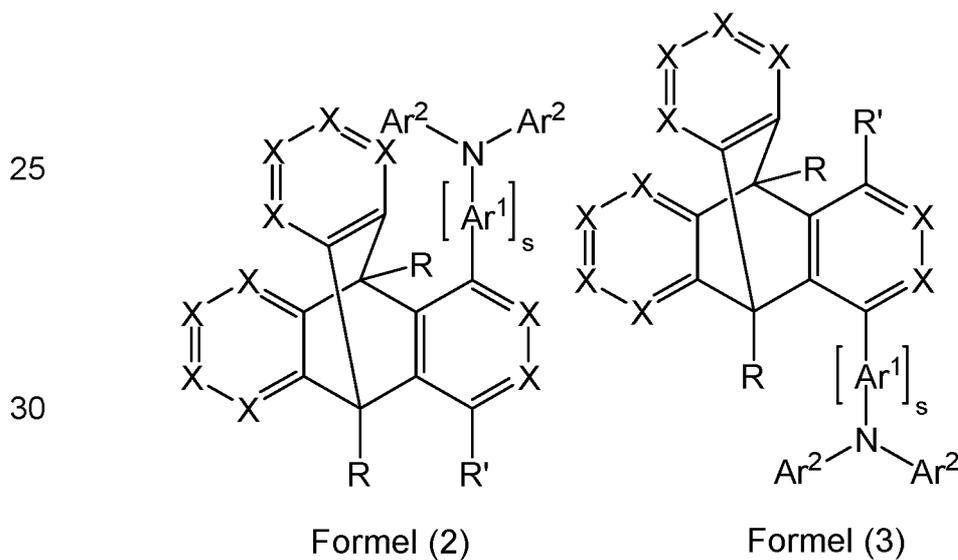
- 5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, OAr', SAR', B(OR¹)₂, CHO, C(=O)R¹, CR¹=C(R¹)₂, CN, C(=O)OR¹, C(=O)NR¹, Si(R¹)₃, NO₂, P(=O)(R¹)₂, OSO₂R¹, OR¹, S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, SR¹, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, NR¹, CONR¹, C=O, C=S, -C(=O)O-, P(=O)(R¹), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr bevorzugt an den gleichen Zyklus gebundene Reste R miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, und wobei zwei an dasselbe Kohlenstoff- Silizium-, Germanium- oder Zinnatom gebundene Reste R ein monozyklisches oder polyzyklisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem miteinander bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;
- 10
- 15
- 20
- 25 Ar' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;
- 30 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, I, B(OR²)₂, N(R²)₂, CHO, C(=O)R², CR²=C(R²)₂, CN, C(=O)OR², Si(R²)₃, NO₂, P(=O)(R²)₂, OSO₂R², SR², OR², S(=O)R², S(=O)₂R², eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder
- 35 zyklische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-,

- 212 -

Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{Si}(\text{R}^2)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, NR^2 , CONR^2 , $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^1 miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

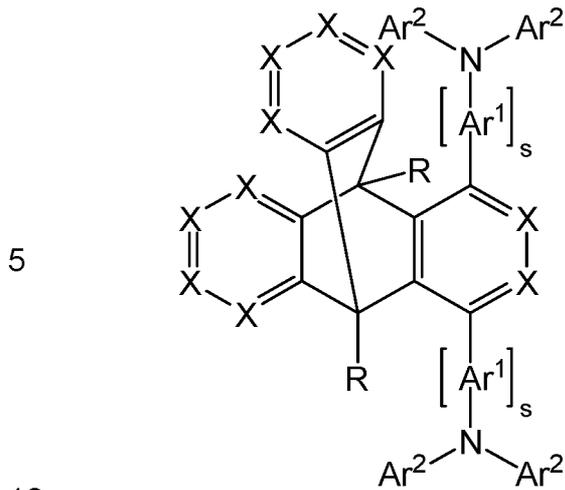
R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R^2 miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden.

2. Verbindung nach Anspruch 1, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (2), (3) oder (4),



35

- 213 -



Formel (4)

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, wobei folgendes zusätzlich gilt:

15

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

20

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden D, F, Cl, Br, I, OAr¹, SAR¹, B(OR¹)₂, CHO, C(=O)R¹, CR¹=C(R¹)₂, CN, C(=O)OR¹, C(=O)NR¹, Si(R¹)₃, NO₂, P(=O)(R¹)₂, OSO₂R¹, OR¹, S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, SR¹, ein aromatisches oder heteroaromatisches

25

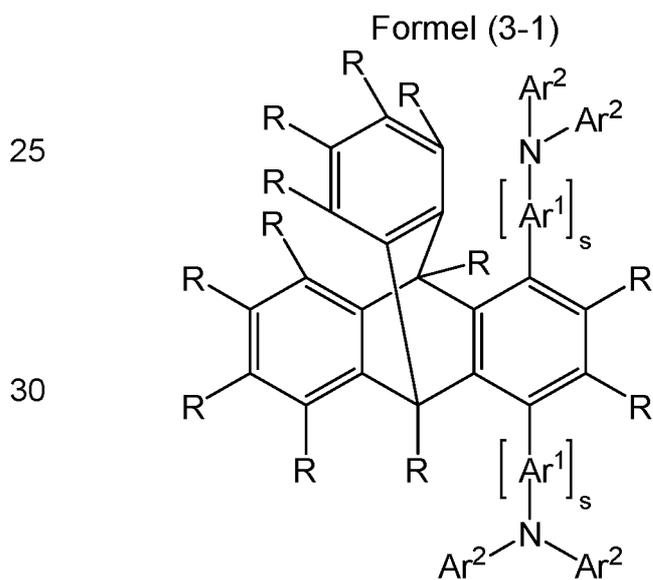
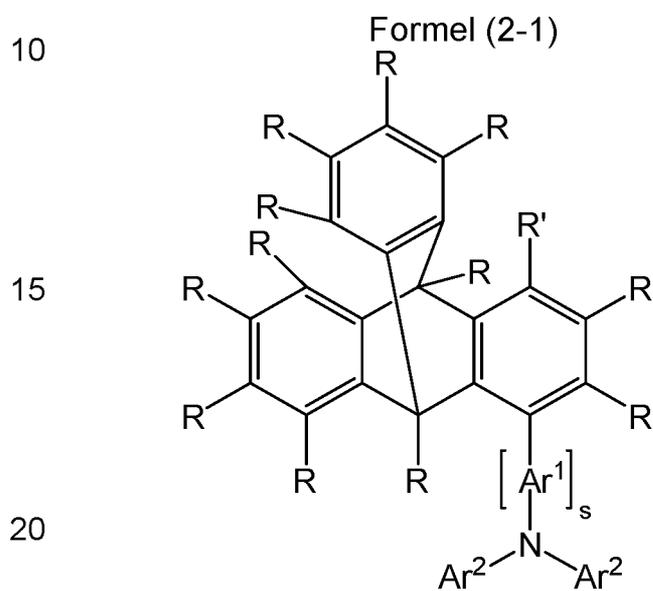
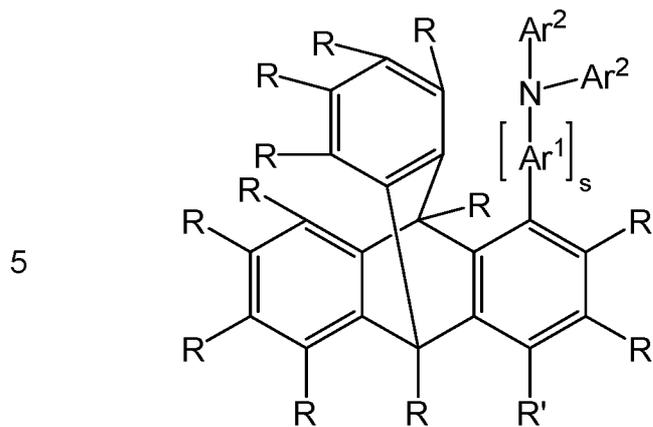
Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

s ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und steht für 0 oder 1, wobei 0 bedeutet, dass das N direkt an das Grundgerüst gebunden ist und s in Formel (4) mindestens einmal 1 ist.

30

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (2-1), (3-1) und (4-1),

35



- 215 -

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 2 genannten Bedeutungen aufweisen.

- 5 4. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

(A) Synthese des Grundgerüsts nach Formel (1);
10 (B) Kopplung der Reste R'.

- 15 5. Oligomer, Polymer oder Dendrimer umfassend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Bindung(en) zu dem Oligomer, Polymer oder Dendrimer an beliebigen Positionen in Formel (1) erfolgen kann (können).

- 20 6. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und mindestens eine weitere Verbindung und/oder mindestens ein Lösemittel.

7. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und oder einer Formulierung nach Anspruch 6 in einer elektronischen Vorrichtung.

- 25 8. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und/oder mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 5.

- 30 9. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 8, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht umfasst, wobei mindestens eine organische Schicht, welche eine emittierende Schicht, Lochtransportschicht, Elektronentransportschicht, Lochblockierschicht,
35

- 216 -

Elektronenblockierschicht oder eine andere funktionelle Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung nach Formel (1) umfasst.

5

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/076605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01L 51/00</i> (2006.01)i; <i>H01L 51/50</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 20210100352 A (DUK SAN NEOLUX CO LTD [KR]) 17 August 2021 (2021-08-17) paragraphs [0096], [0110] - [0121], [0316], [0087]; figures 1-3	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 12 December 2022		Date of mailing of the international search report 20 December 2022
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Chin, Patrick Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/076605

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 20210100352	A	17 August 2021	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/076605

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01L51/00 H01L51/50 ADD.				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01L				
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	KR 2021 0100352 A (DUK SAN NEOLUX CO LTD [KR]) 17. August 2021 (2021-08-17) Absätze [0096], [0110] - [0121], [0316], [0087]; Abbildungen 1-3 <div style="text-align: center;">-----</div>	1-9		
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist </td> </tr> </table>			* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts			
12. Dezember 2022	20/12/2022			
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Chin, Patrick			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/076605

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
KR 20210100352 A	17-08-2021	KEINE	