

(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  
04. März 2021 (04.03.2021)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2021/037401 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 405/14 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
C07D 419/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/056437

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. März 2020 (11.03.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
19193559.2 26. August 2019 (26.08.2019) EP

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

(72) Erfinder: PARHAM, Amir; Roemischer Ring 26, 60486 FRANKFURT AM MAIN (DE). KROEBER, Jonas; Fahrgasse 4, 60311 FRANKFURT AM MAIN (DE). ENGELHART, Jens; Heidelberger Strasse 148, 64285 DARMSTADT (DE). EHRENREICH, Christian; Eichbergstrasse 22, 64285 DARMSTADT (DE). EICKHOFF, Christian; Pfeilkrautweg 12, 68259 MANNHEIM (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung: MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to dibenzofuran derivatives which are substituted with electron-poor heteroaryl groups, and to electronic devices, in particular organic electroluminescent devices containing said compounds as triplet matrix materials.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt Dibenzofuranderivate, welche mit elektronenarmen Heteroarylgruppen substituiert sind, sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend diese Verbindungen als Triplettmatrixmaterialien.



WO 2021/037401 A1

## Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung beschreibt Dibenzofuranderivate, welche mit elektronenarmen Heteroaromaten substituiert sind, und elektronische Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen, insbesondere organische  
5 Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend diese Verbindungen als Tripletmatrixmaterialien.

In organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) werden häufig phosphoreszierende metallorganische Komplexe eingesetzt. Generell gibt es bei OLEDs immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Die Eigenschaften phosphoreszierender OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettemittern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die  
10 anderen verwendeten Materialien wie zum Beispiel Matrixmaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen.

Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Carbazolderivate, Dibenzofuranderivate, Indenocarbazolderivate und Indolocarbazolderivate  
20 insbesondere solche, die mit elektronenarmen Heteroaromaten wie Triazin substituiert sind, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Generell besteht bei diesen Materialien für die Verwendung als Matrixmaterialien noch Verbesserungsbedarf. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich insbesondere für den Einsatz als Matrixmaterial in einer phosphoreszierenden  
25 OLED eignen. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzustellen, die zu einer verbesserten Lebensdauer führen. Dies gilt insbesondere für die Verwendung einer geringen bis mittleren Emitterkonzentration, d. h. Emitterkonzentrationen  
30 in der Größenordnung von 3 bis 20 %, insbesondere von 3 bis 15 %, da insbesondere hier die Devicelebensdauer limitiert ist.

Es wurde überraschend gefunden, dass Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Verbindungen gemäß der folgenden Formel (1) enthalten, Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen, insbesondere beim  
35

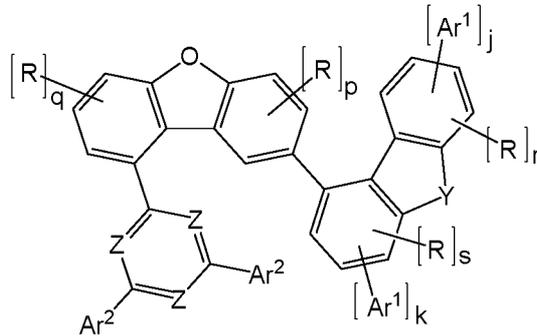
-2-

Einsatz der Verbindungen als Matrixmaterial für phosphoreszierende Dotanden.

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

5

10



Formel (1)

15

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

Y ist O oder S;

20

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N mit der Maßgabe, dass mindestens zwei Z für N stehen;

25

Ar<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches über ein N-Atom an das Dibenzofuran bzw. Dibenzothiophen gebunden ist und welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, oder eine Dibenzofuran- oder Dibenzothiophengruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

30

Ar<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

35

-3-

- 5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, OAr<sup>1</sup>, SAR<sup>1</sup>, CN, NO<sub>2</sub>, OR<sup>1</sup>, SR<sup>1</sup>, COOR<sup>1</sup>, C(=O)N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>1</sup>, P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>1</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>1</sup>, O, S oder CONR<sup>1</sup> 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 R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden;
- 10
- 15 Ar<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar<sup>1</sup>, welche an dasselbe N-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus N(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, O oder S, miteinander verbrückt sein;
- 20
- 25 R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, OR<sup>2</sup>, SR<sup>2</sup>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>2</sup>, O, S oder CONR<sup>2</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in der Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert
- 30
- 35

-4-

sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste  $R^1$  miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden;

5  $R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

10 p, q sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

r ist 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe, dass r maximal  $(4 - j)$  ist;

s ist 0, 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass s maximal  $(3 - k)$  ist;

15 j, k sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3 mit der Maßgabe, dass  $j + k \geq 1$  ergibt.

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

35 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 2 bis 60 C-Atome, bevorzugt 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ring-

system, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit, wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. Ebenso sollen hierunter Systeme verstanden werden, in denen zwei oder mehr Aryl- bzw. 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-Diarylfuoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind. 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 Biphenyl oder Bipyridin, sowie Fluoren oder Spirobifluoren.

Alkylgruppen umfassen im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Cycloalkylgruppen, und Alkenylgruppen umfassen im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Cycloalkenylgruppen. 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 CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe OR<sup>1</sup> mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy,

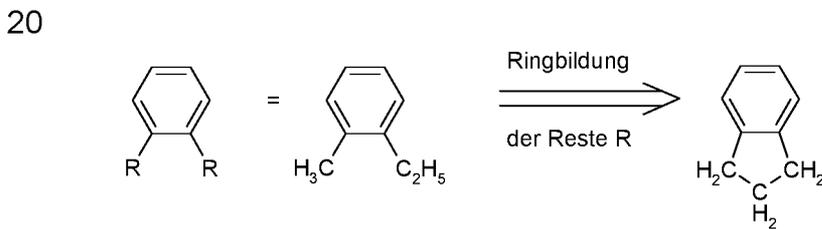
-6-

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 SR<sup>1</sup> 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 cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub>, bevorzugt F, Cl oder CN, besonders bevorzugt F oder CN ersetzt sein.

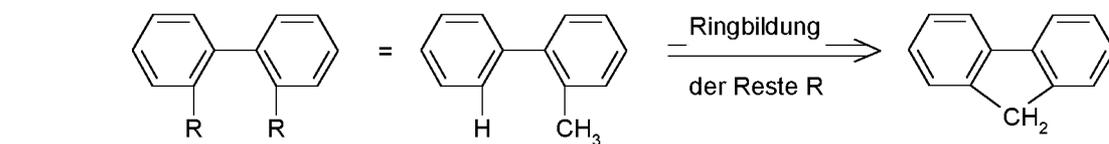
Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R<sup>2</sup> oder einem Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxa-

zol, 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,  
 5 Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol,  
 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxa-  
 diazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadi-  
 azol, 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,  
 10 Indolizin und Benzothiadiazol oder Gruppen, die abgeleitet sind von  
 Kombination dieser Systeme.

Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander ein Ring-  
 system bilden können, wird die Bildung eines aliphatischen, heteroaliphatischen,  
 15 aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystems verstanden,  
 und es soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung unter anderem  
 verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine che-  
 mische Bindung unter formaler Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen  
 verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht:



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

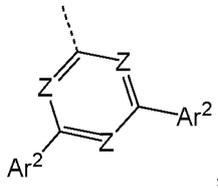


In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen entweder alle drei Gruppen Z für N, oder zwei Gruppen Z stehen für N und die dritte Gruppe Z steht für CH. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Gruppen Z für N. Es handelt sich besonders bevorzugt also um eine Diaryltrialazingruppe.

5

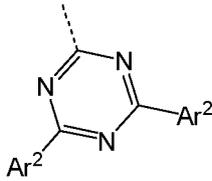
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe

10

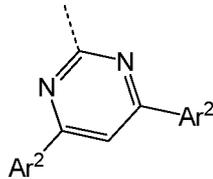


die in Formel (1) gebunden ist, daher ausgewählt aus den folgenden Gruppen (HetAr-1), (HetAr-2) oder (HetAr-3),

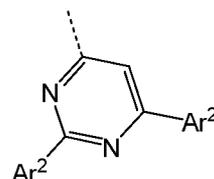
15



(HetAr-1)



(HetAr-2)



(HetAr-3)

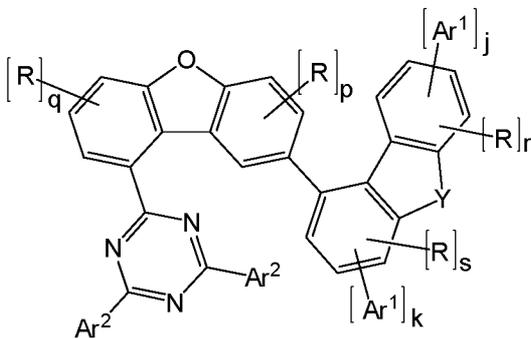
20

wobei Ar<sup>2</sup> die oben genannten Bedeutungen aufweist und die gestrichelte Bindung die Verknüpfung dieser Gruppe andeutet.

25

Besonders bevorzugt ist (HetAr-1), so dass es sich bei der Verbindung der Formel (1) bevorzugt um eine Verbindung der folgenden Formel (2) handelt,

30

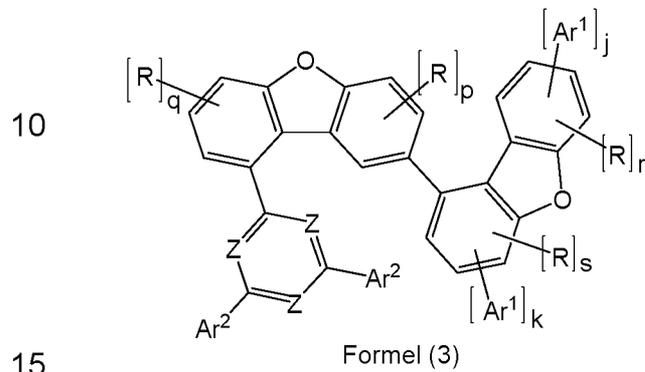


35

Formel (2)

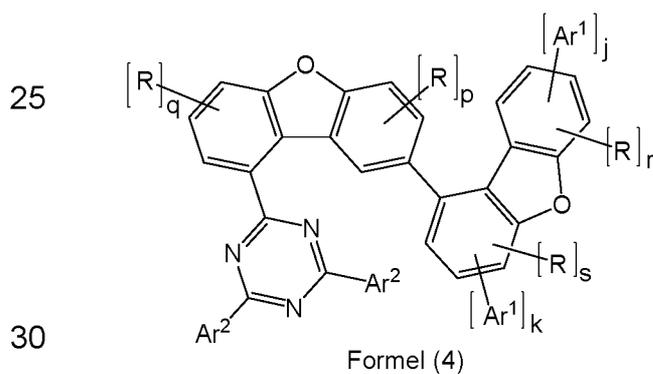
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht Y für O, so dass es sich um eine Verbindung der folgenden Formel (3) handelt,



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

Besonders bevorzugt stehen alle Z für N und gleichzeitig steht Y für O, so dass es sich um eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (4) handelt,

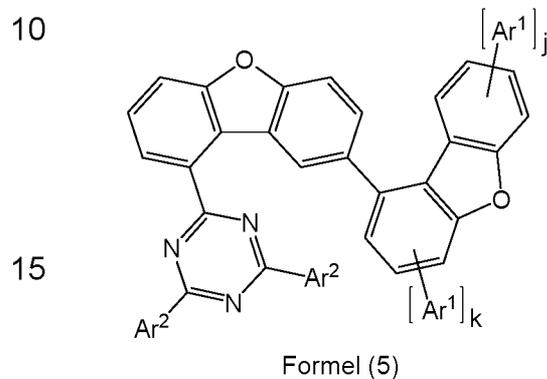


wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

35

-10-

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (3) und (4) stehen r und s gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für 0 oder 1 und besonders bevorzugt für 0. In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (3) und (4) stehen p und q gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt für 0 oder 1 und ganz besonders bevorzugt für 0. Besonders bevorzugt tragen die Dibenzofurangruppen somit keine Reste R, und es handelt sich um eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (5),

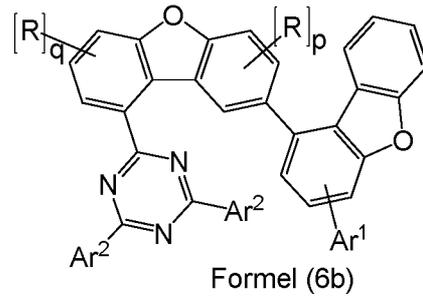
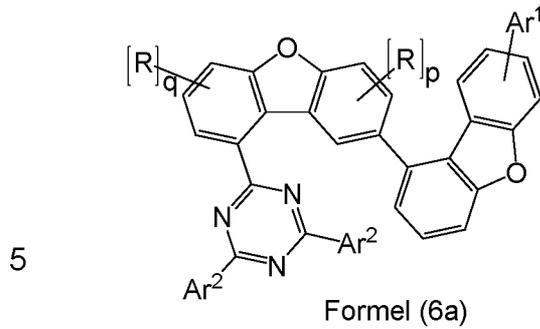


wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind j und k in den Verbindungen der Formeln (1), (2), (3), (4) und (5) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2 und besonders bevorzugt 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass  $j + k \geq 1$  ist. Ganz besonders bevorzugt ist  $j + k = 1$ , so dass die Verbindung genau eine Gruppe  $Ar^1$  aufweist. In einer Ausführungsform der Erfindung ist  $j = 1$  und  $k = 0$ , und in einer weiteren Ausführungsform ist  $j = 0$  und  $k = 1$ , wobei die Ausführungsform  $j = 1$  und  $k = 0$  besonders bevorzugt ist. Bevorzugt handelt es sich somit um die Verbindungen der folgenden Formeln (6a) und (6b),

35

-11-

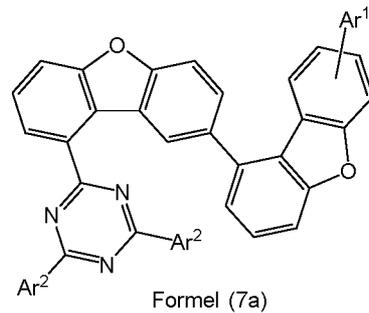


wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

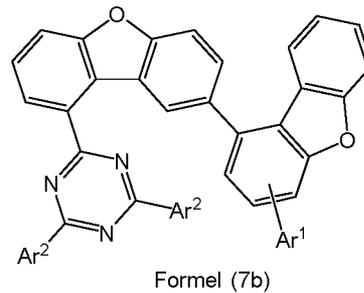
10

Besonders bevorzugt handelt es sich um eine Verbindung gemäß einer der folgenden Formeln (7a) oder (7b),

15



20



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

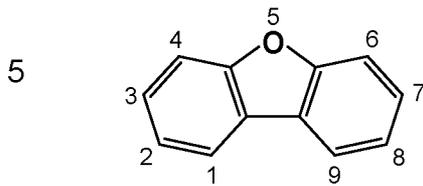
25

Dabei ist für  $j = 1$  die Gruppe  $Ar^1$  in den Verbindungen der Formeln (1), (2), (3), (4), (5), (6a), (6b), (7a) und (7b) bevorzugt in der 7- oder 8-Position des Dibenzofurans bzw. Dibenzothiophens gebunden, besonders bevorzugt in der 8-Position. Weiterhin bevorzugt ist für  $k = 1$  die Gruppe  $Ar^1$  in den Verbindungen der Formeln (1), (2), (3), (4), (5), (6a), (6b), (7a) und (7b) bevorzugt in der 3- oder 4-Position des Dibenzofurans bzw. Dibenzothiophens gebunden, besonders bevorzugt in der 4-Position.

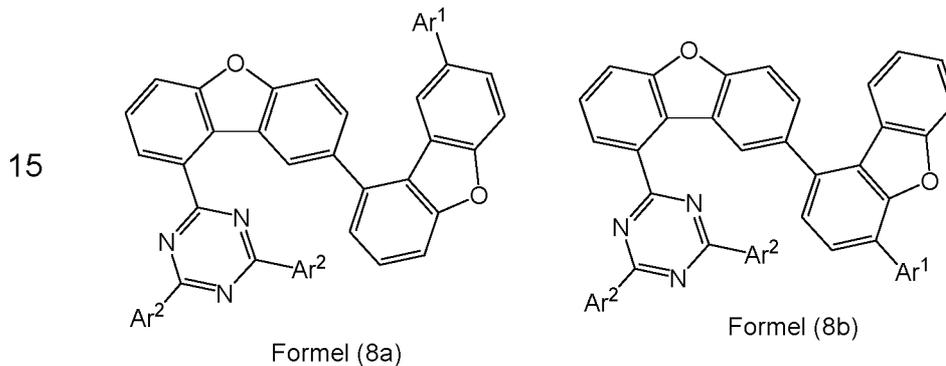
35

-12-

Die Nummerierung des Dibenzofurans ist dabei im folgenden Schema dargestellt, wobei die Nummerierung des Dibenzothiophens analog erfolgt:



10 Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um eine Struktur gemäß der folgenden Formel (8a) oder (8b),



20 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $Ar^2$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist  $Ar^2$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, insbesondere ein aromatisches Ringsystem, mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere, bevorzugt nicht-aromatische, Reste R substituiert sein kann. Wenn  $Ar^2$  für eine Heteroarylgruppe, insbesondere für Triazin, Pyrimidin, Chinazolin oder Carbazol, steht, können auch aromatische oder heteroaromatische

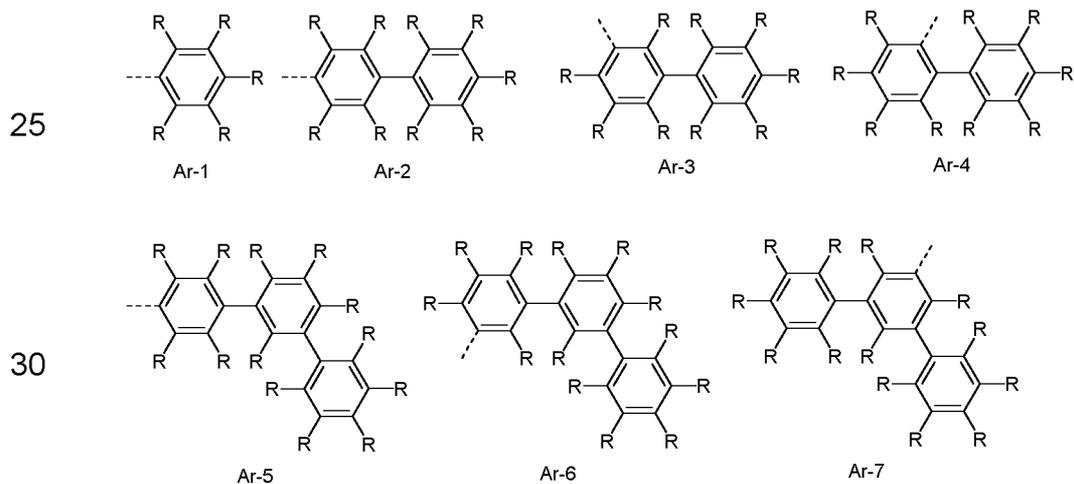
30

35 Substituenten R an dieser Heteroarylgruppe bevorzugt sein.

-13-

Geeignete aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme  $Ar^2$  sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 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, Carbazol, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzofuran, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzothiophen, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Phenanthren, Triphenylen oder einer Kombination aus zwei oder drei dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R, bevorzugt nicht-aromatischen Resten R, substituiert sein können. Wenn  $Ar^2$  für eine Heteroarylgruppe, insbesondere für Triazin, Pyrimidin, Chinazolin oder Carbazol steht, können auch aromatische oder heteroaromatische Reste R an dieser Heteroarylgruppe bevorzugt sein.

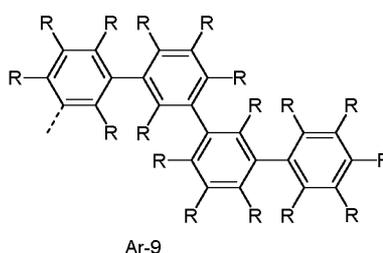
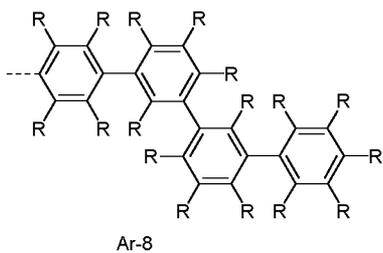
Dabei ist  $Ar^2$  bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln Ar-1 bis Ar-81,



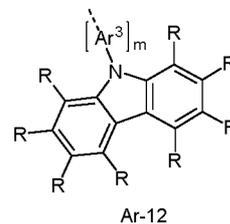
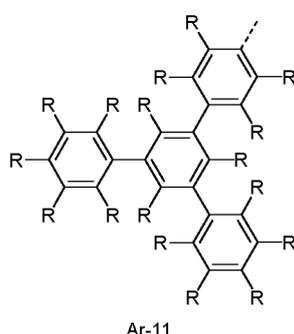
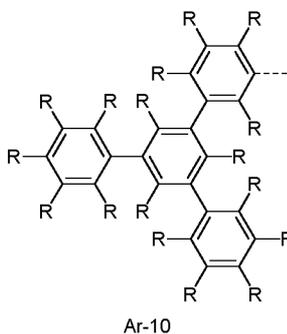
35

-14-

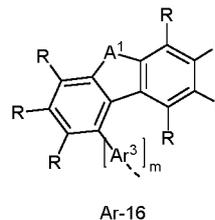
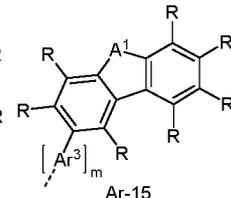
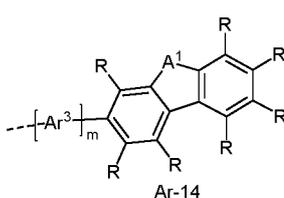
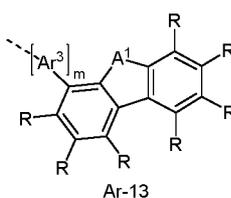
5



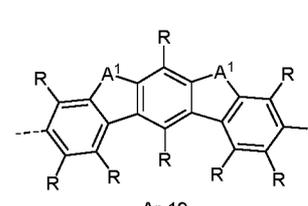
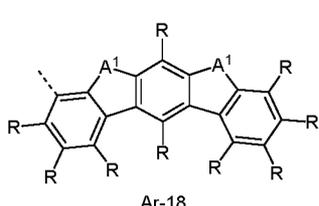
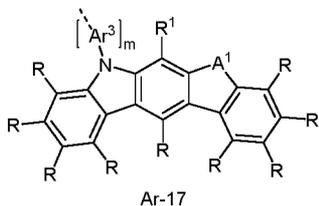
10



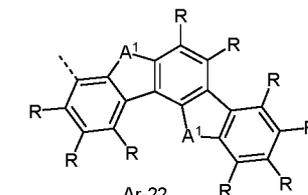
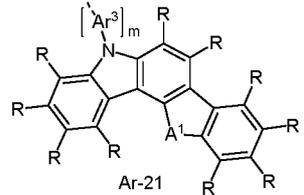
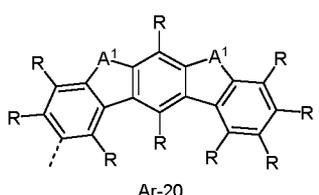
15



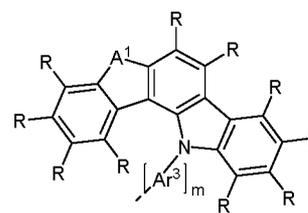
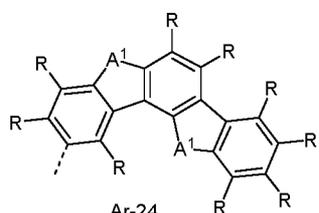
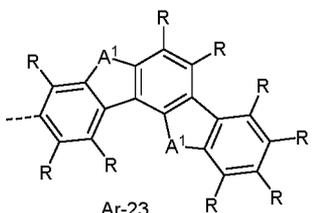
20



25

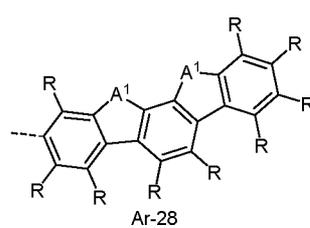
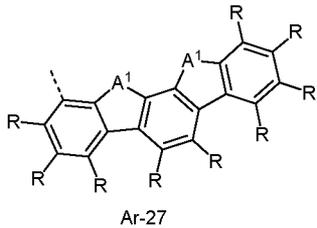
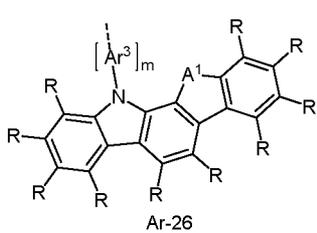


30

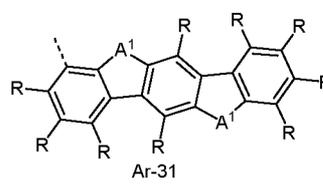
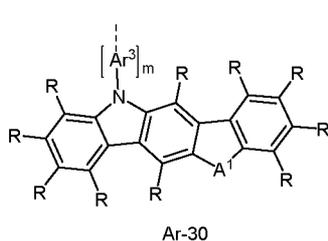
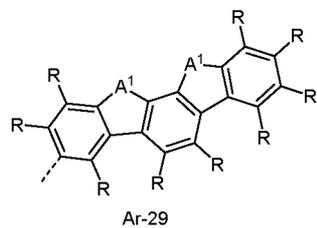


35

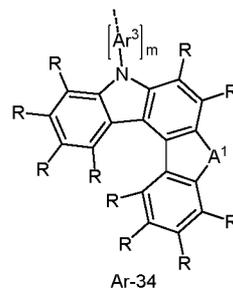
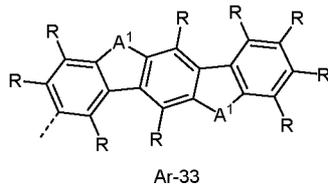
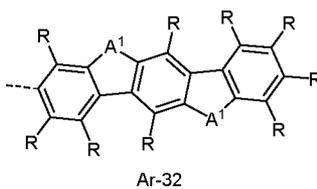
5



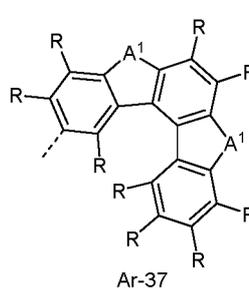
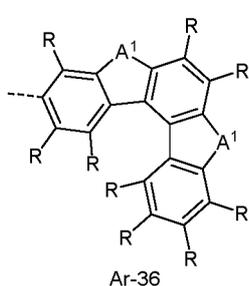
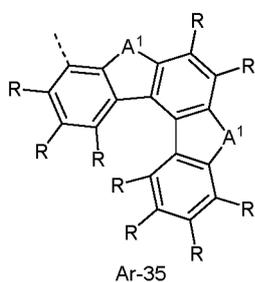
10



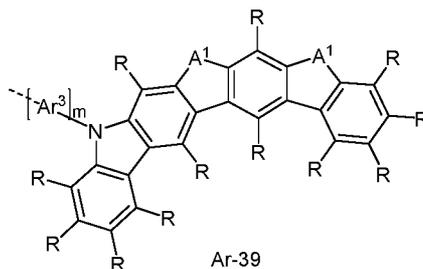
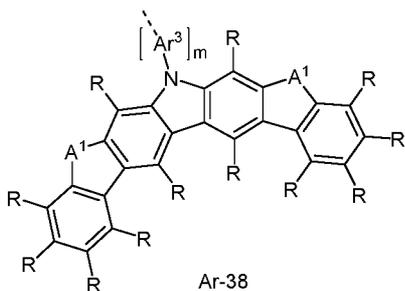
15



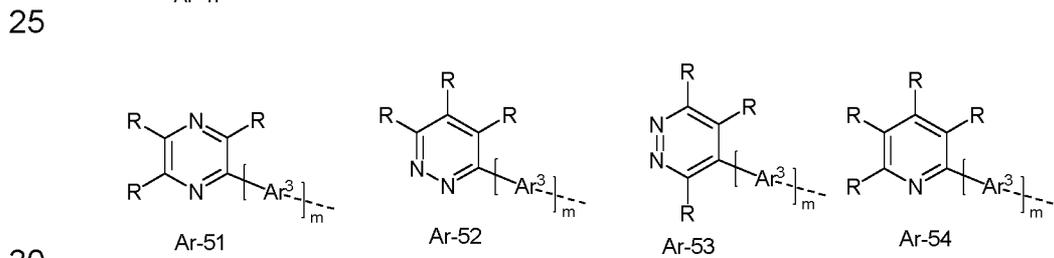
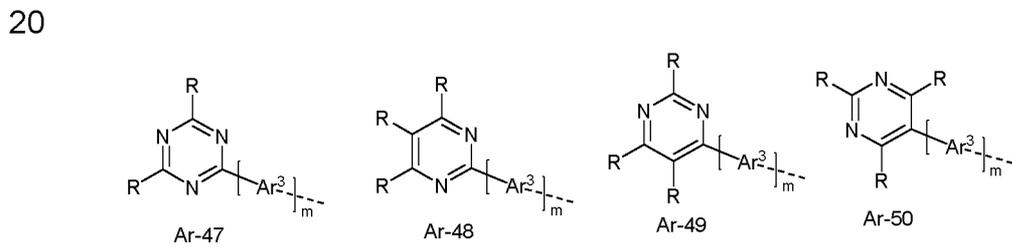
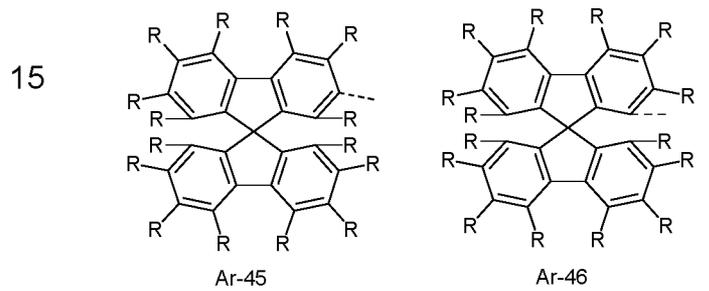
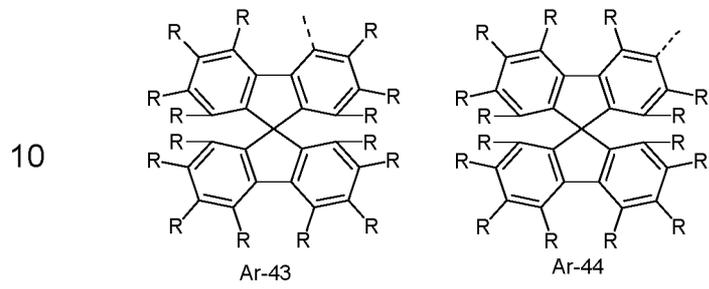
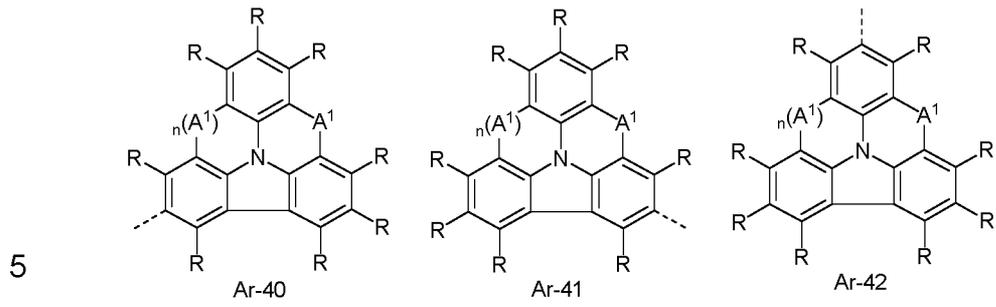
20



25



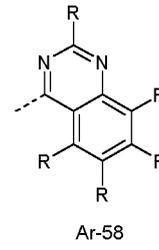
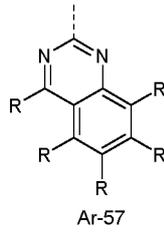
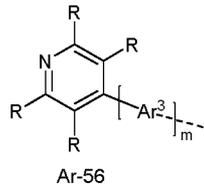
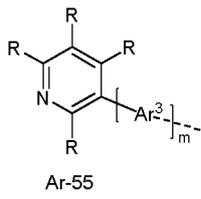
35



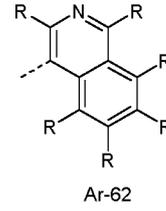
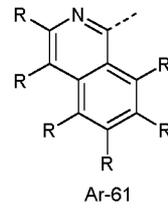
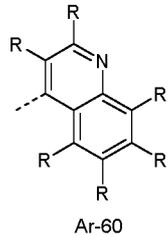
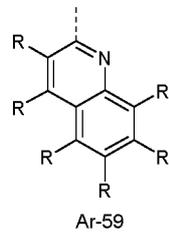
30

35

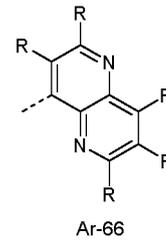
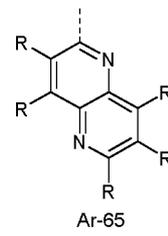
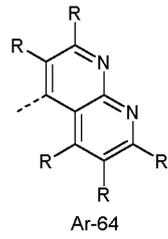
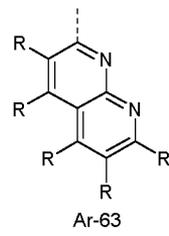
5



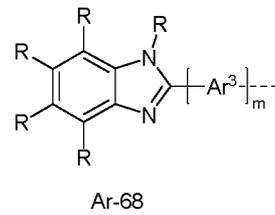
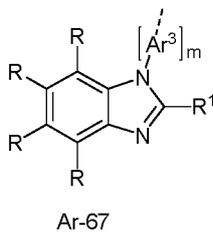
10



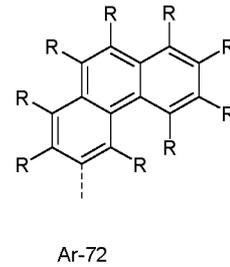
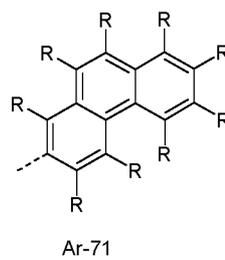
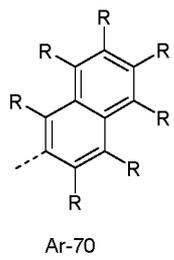
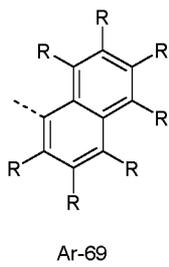
15



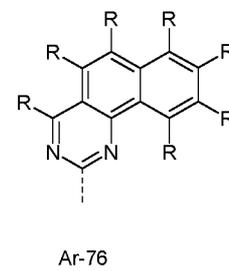
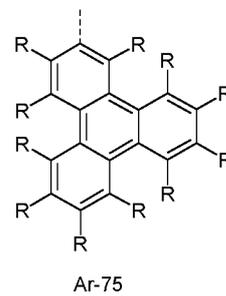
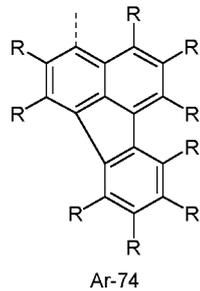
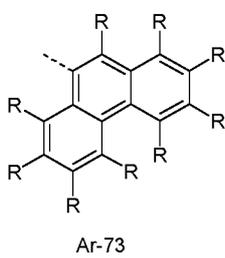
20



25



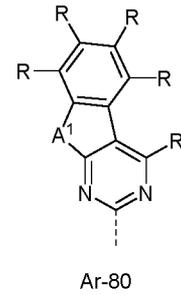
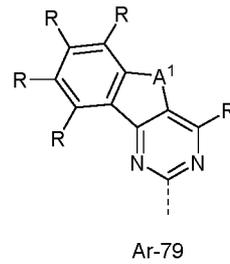
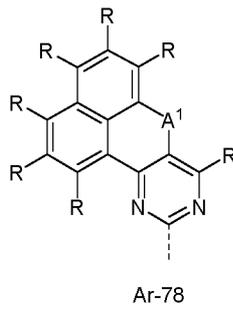
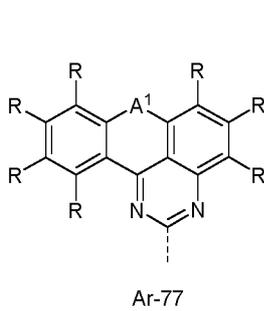
30



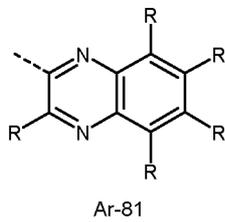
35

-18-

5



10



15

wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist, die gestrichelte Bindung die Bindung an die Heteroarylgruppe darstellt und weiterhin gilt:

$A^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $CR_2$ ,  $NR$ ,  $O$  oder  $S$ ;

20

$Ar^3$  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 substituiert sein kann;

25

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

30

m ist 0 oder 1, wobei m = 0 bedeutet, dass die Gruppe  $Ar^3$  nicht vorhanden ist und dass die entsprechende aromatische bzw. heteroaromatische Gruppe direkt an die Triazin- bzw. Pyrimidingruppe in Formel (1) gebunden ist.

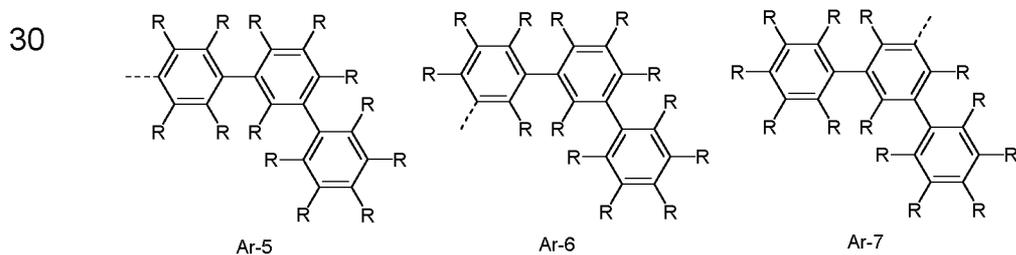
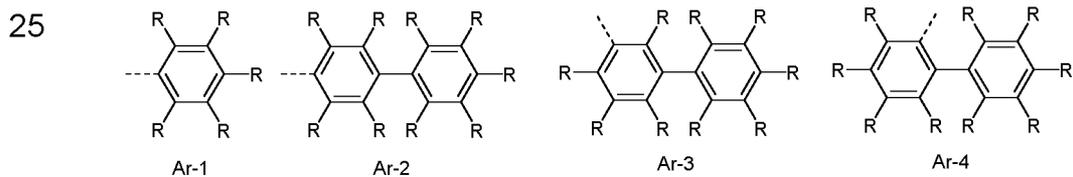
35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $Ar^1$  ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann, oder N-Carbazolyl, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann, oder

Dibenzofuran oder Dibenzothiophen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Ar<sup>1</sup> ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere, bevorzugt nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann, oder eine Dibenzofurangruppe, die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann.

Geeignete Gruppen Ar<sup>1</sup> 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, N-Carbazol, Dibenzofuran, 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, Phenanthren, Triphenylen oder einer Kombination aus zwei oder drei dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können.

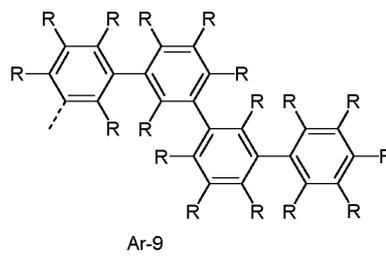
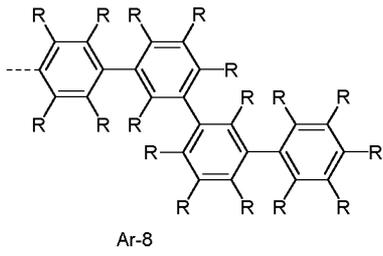
Dabei ist Ar<sup>1</sup> bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln Ar-1 bis Ar-16, Ar-43 bis Ar-46 und Ar-69 bis Ar-75,



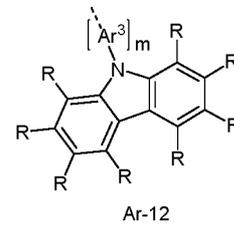
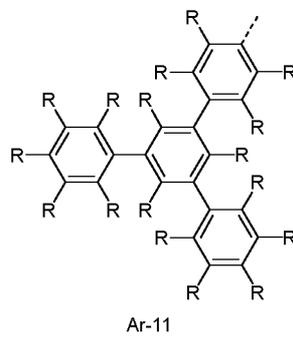
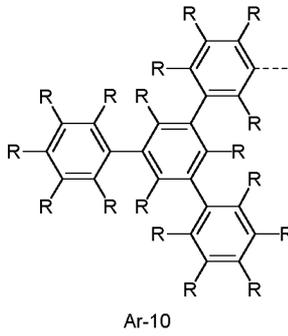
35

-20-

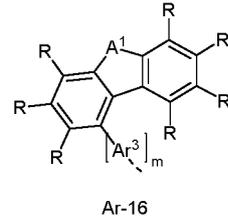
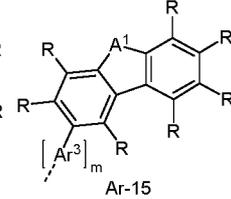
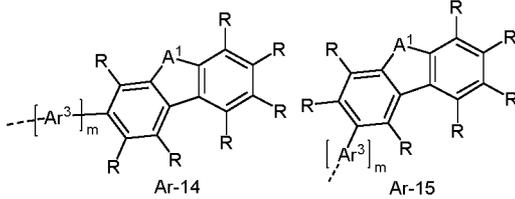
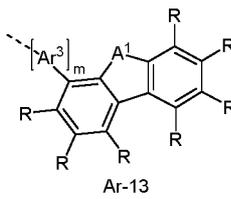
5



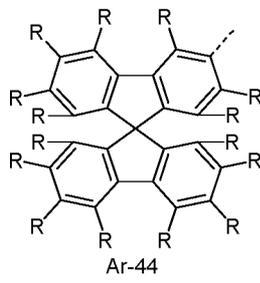
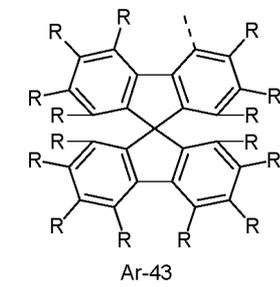
10



15

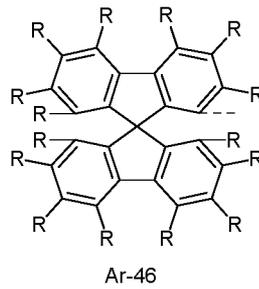
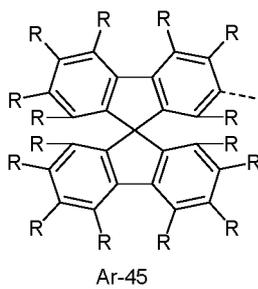


20



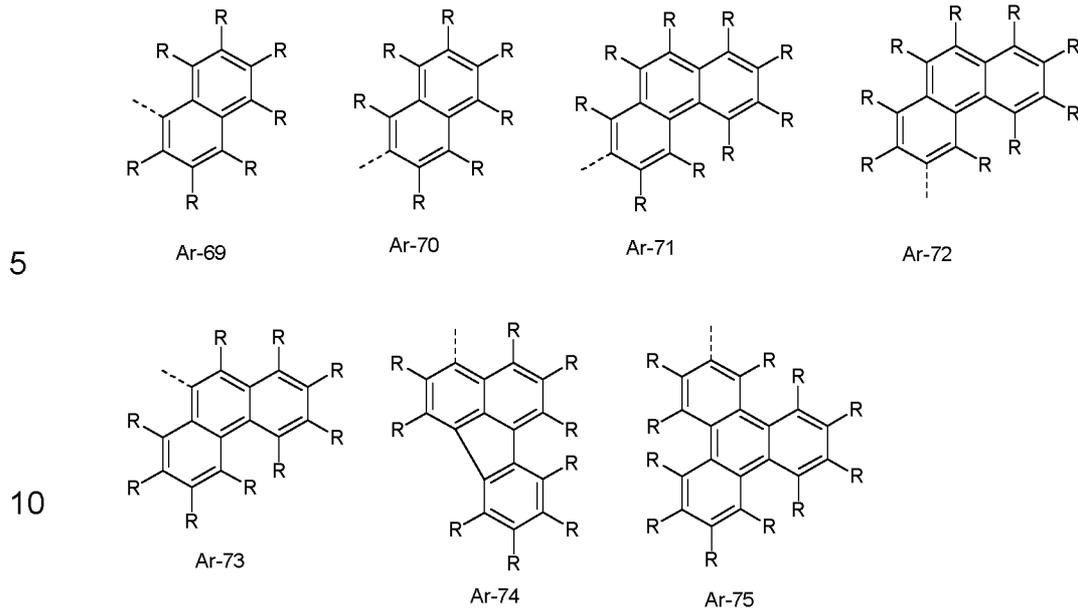
25

30



35

-21-



wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist, die gestrichelte  
 15 Bindung die Bindung an das Dibenzofuran bzw. Dibenzothiophen darstellt  
 und weiterhin gilt:

$A^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $CR_2$ , O oder S;

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

n ist 0 oder 1;

25

m ist 0 oder 1, wobei m = 0 bedeutet, dass die Gruppe  $Ar^3$  nicht vorhanden ist und dass die entsprechende aromatische bzw. heteroaromatische Gruppe direkt an das Dibenzofuran bzw. Dibenzothiophen gebunden ist.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F,  $N(Ar^1)_2$ , CN,  $OR^1$ , einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die  
 35

Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, bevorzugt jedoch unsubstituiert ist, 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  $R^1$  substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H,  $N(Ar')_2$ , einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder 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  $R^1$ , bevorzugt nicht-aromatische Reste  $R^1$ , substituiert sein kann.

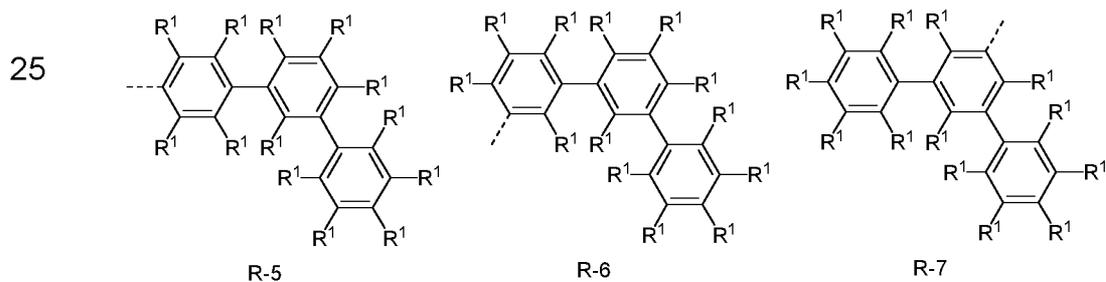
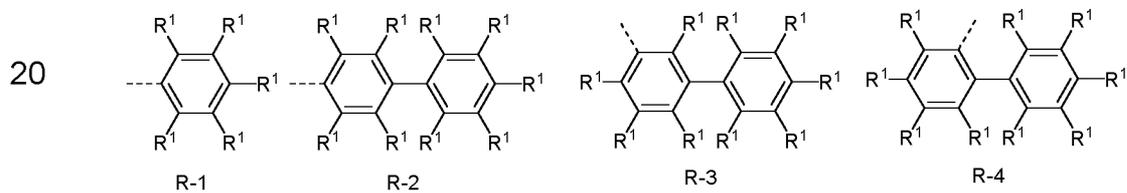
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $Ar'$  ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $Ar'$  ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere, bevorzugt nicht-aromatische, Reste  $R^1$  substituiert sein kann.

Geeignete aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme R bzw.  $Ar'$  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

-23-

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, Carbazol, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzofuran, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, 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 nicht-aromatischen Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können. Wenn R bzw. Ar<sup>i</sup> für eine Heteroarylgruppe, insbesondere für Triazin, Pyrimidin oder Chinazolin steht, können auch aromatische oder heteroaromatische Reste R<sup>1</sup> an dieser Heteroarylgruppe bevorzugt sein.

Dabei sind die Gruppen R, wenn sie für ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem stehen, bzw. Ar<sup>i</sup> bevorzugt gewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln R-1 bis R-81,

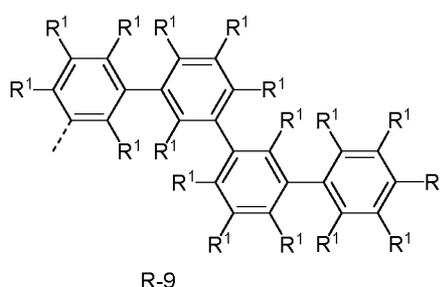
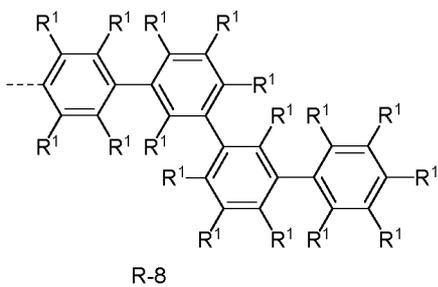


30

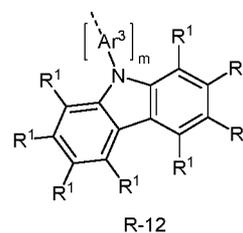
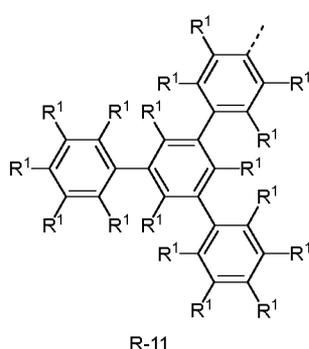
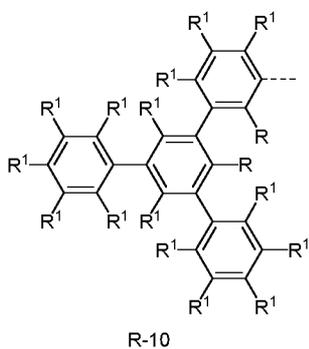
35

-24-

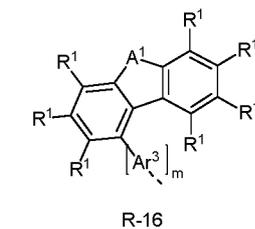
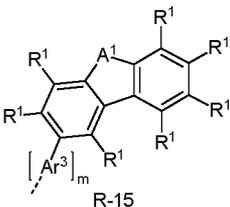
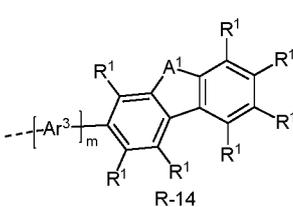
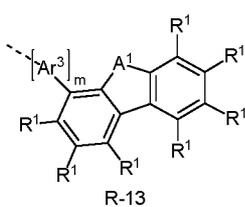
5



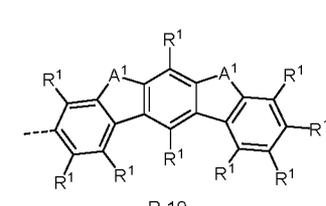
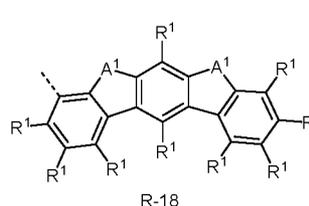
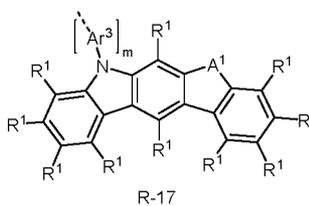
10



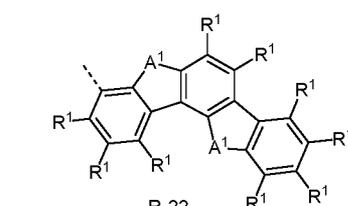
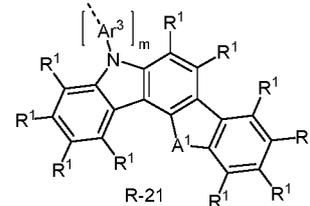
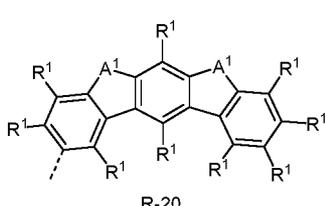
15



20

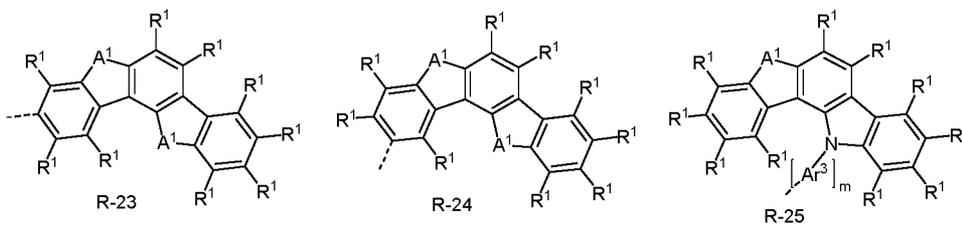


25

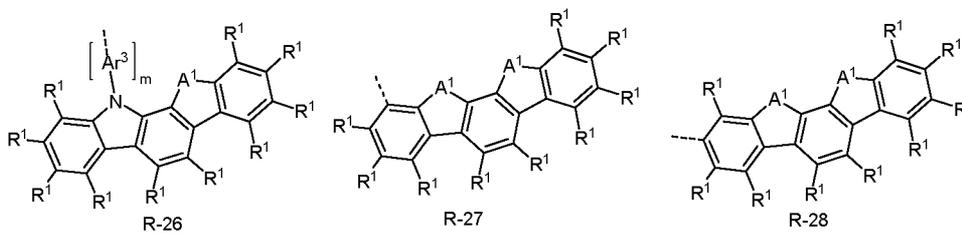


35

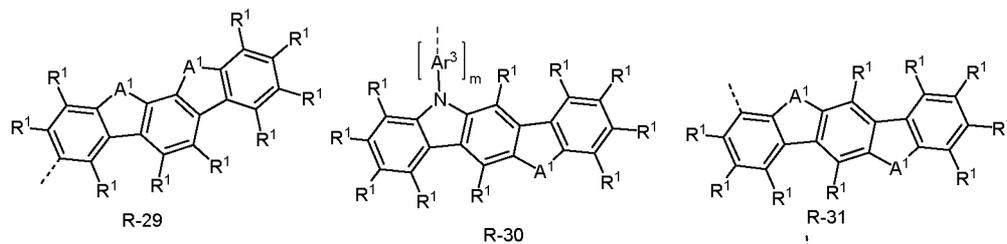
5



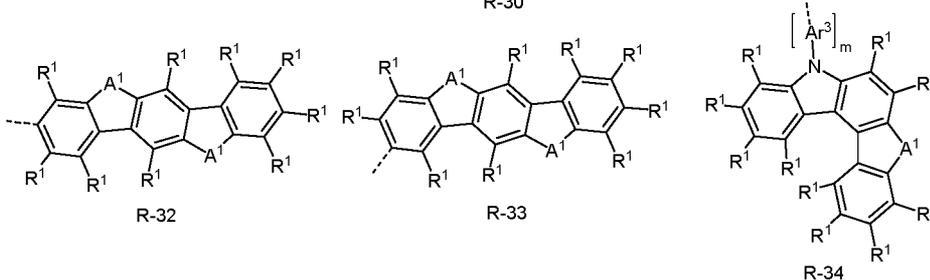
10



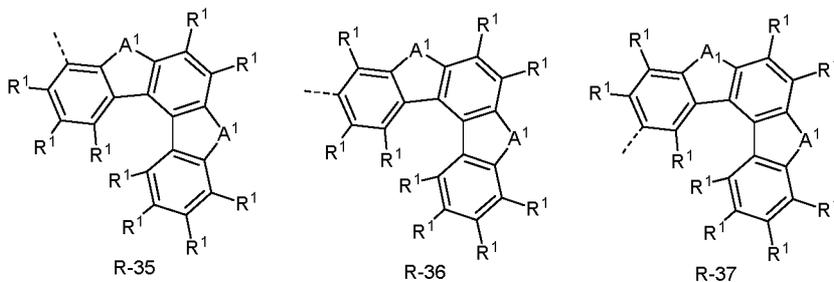
15



20

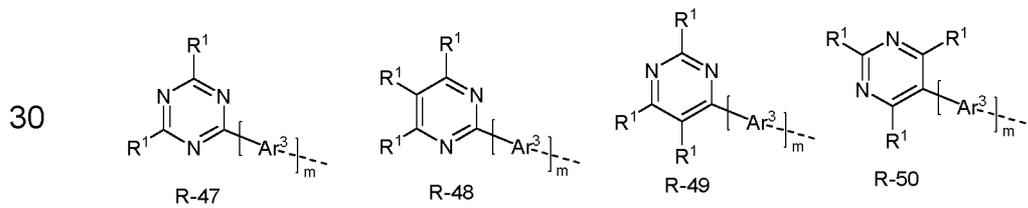
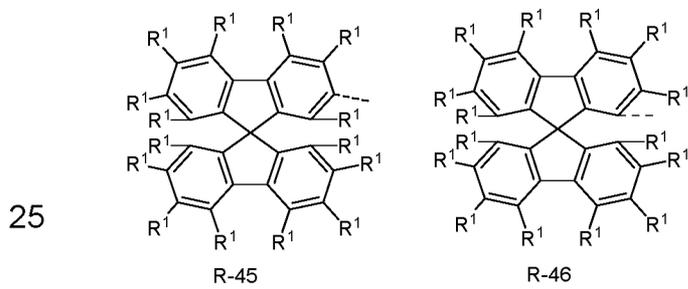
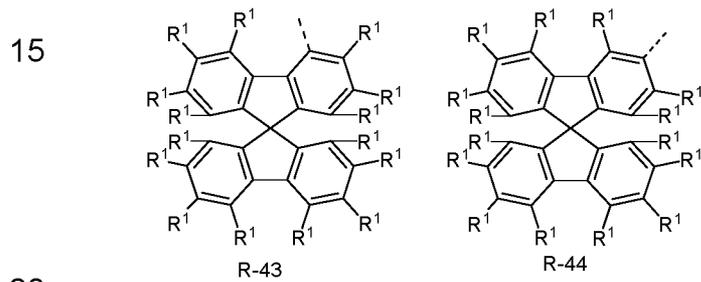
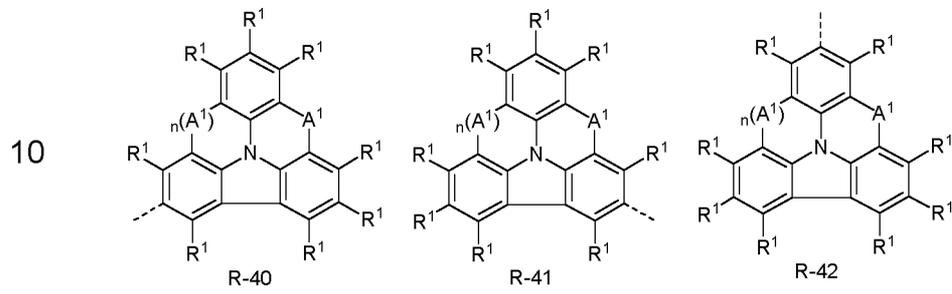
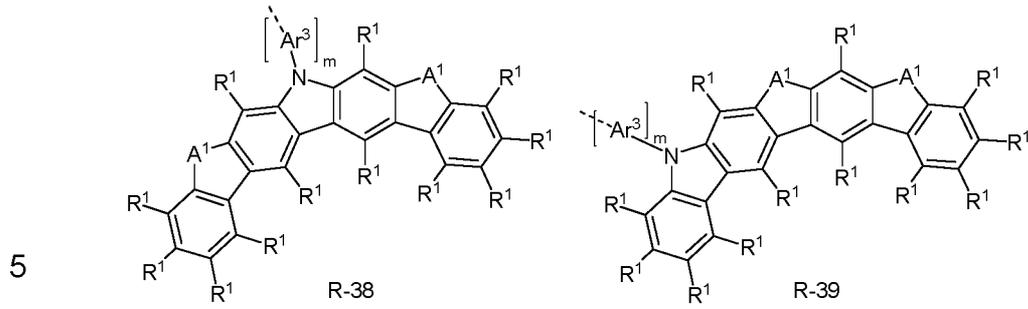


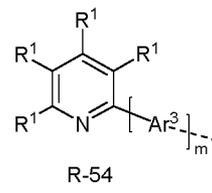
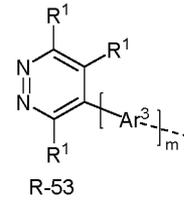
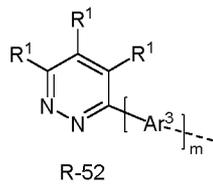
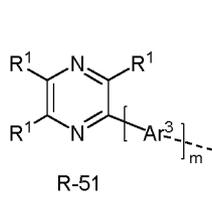
25



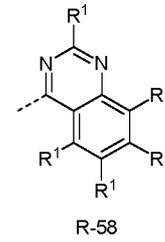
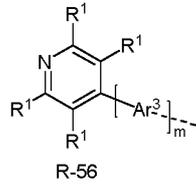
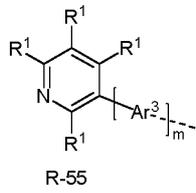
30

35

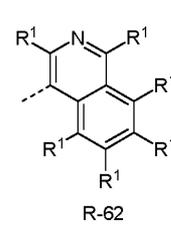
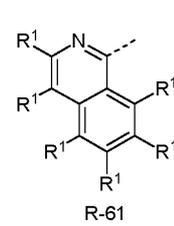
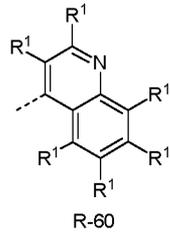




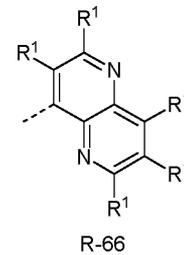
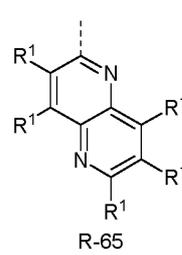
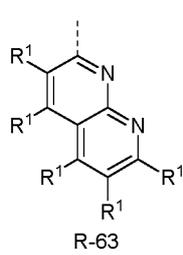
5



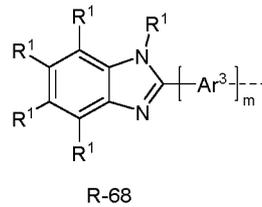
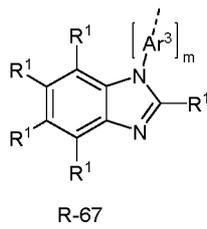
10



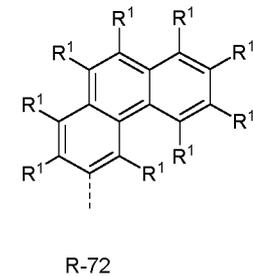
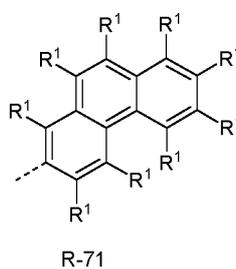
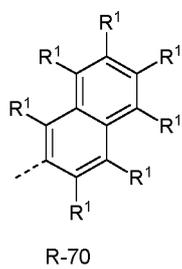
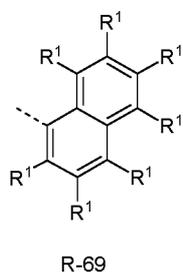
15



20

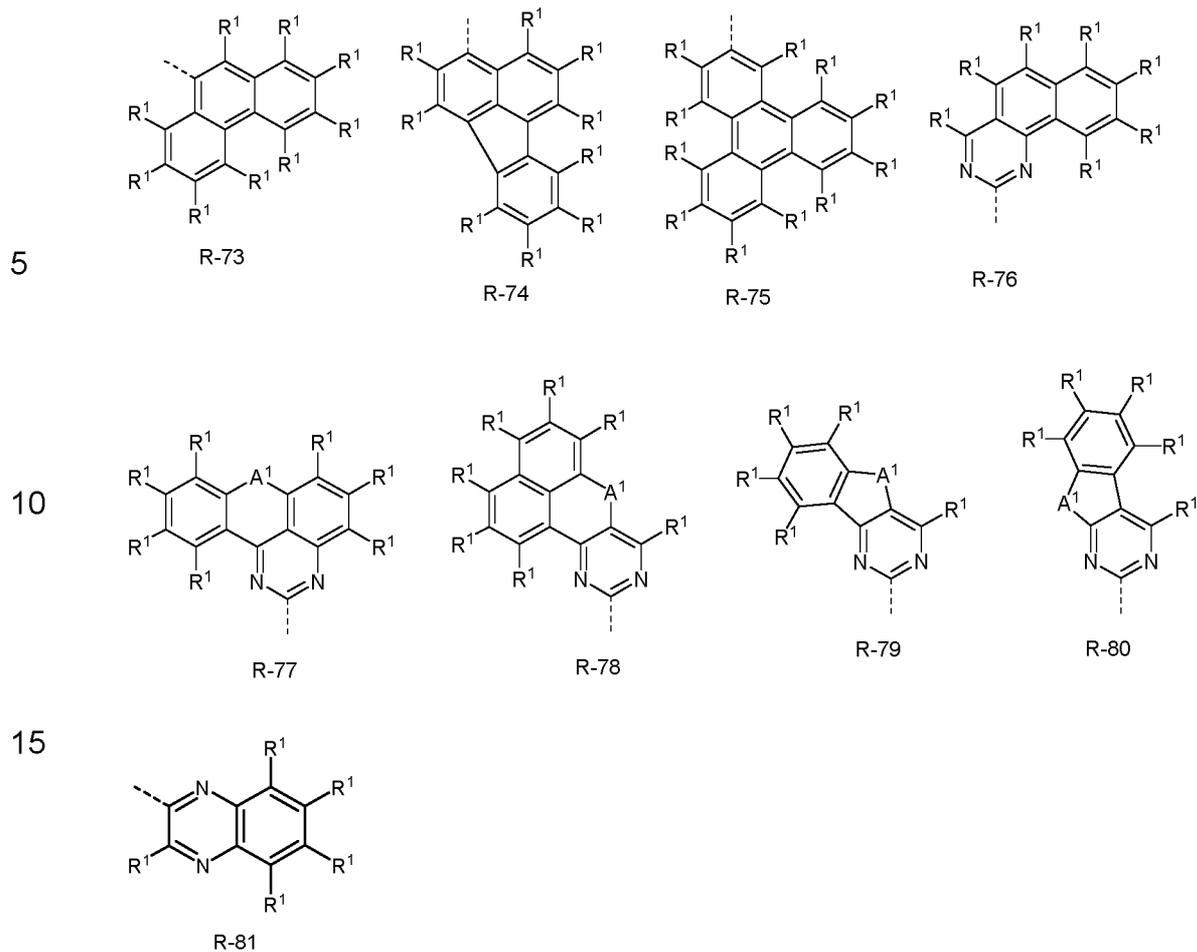


25



35

-28-



20

wobei  $R^1$  die oben genannten Bedeutungen aufweist, die gestrichelte Bindung die Bindung an ein Kohlenstoffatom des Grundgerüsts in Formel (1) bzw. in den bevorzugten Ausführungsformen bzw. die Bindung an  $Ar^1$  bzw.  $Ar^2$  bzw. an das Stickstoffatom in der Gruppe  $N(Ar^i)_2$  darstellt und weiterhin gilt:

25

$Ar^3$  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;

30

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

35

n ist 0 oder 1, wobei  $n = 0$  bedeutet, dass an dieser Position keine Gruppe A gebunden ist und an den entsprechenden Kohlenstoffatomen statt dessen Reste  $R^1$  gebunden sind;

5 m ist 0 oder 1, wobei  $m = 0$  bedeutet, dass die Gruppe  $Ar^3$  nicht vorhanden ist und dass die entsprechende aromatische bzw. heteroaromatische Gruppe direkt an ein Kohlenstoffatom des Grundgerüsts in Formel (1) bzw. in den bevorzugten Ausführungsformen bzw. an das Stickstoffatom in der Gruppe  $N(Ar^1)_2$  gebunden ist; mit der Maßgabe, dass  $m = 1$  ist für die Strukturen (R-12), (R-17), (R-21), (R-25), (R-26),  
10 (R-30), (R-34), (R-38) und (R-39), wenn es sich bei diesen Gruppen um Ausführungsformen von  $Ar^1$  handelt.

Wenn die oben genannten Gruppen  $Ar-1$  bis  $Ar-81$  für  $Ar^1$  bzw.  $Ar^2$  und R-1 bis R-81 für R bzw.  $Ar^1$  mehrere Gruppen  $A^1$  aufweisen, so kommen  
15 hierfür alle Kombinationen aus der Definition von  $A^1$  in Frage. Bevorzugte Ausführungsformen sind dann solche, in denen eine Gruppe  $A^1$  für NR bzw.  $NR^1$  und die andere Gruppe  $A^1$  für  $C(R)_2$  bzw.  $C(R^1)_2$  steht oder in denen beide Gruppen  $A^1$  für NR bzw.  $NR^1$  stehen oder in denen beide Gruppen  $A^1$  für O stehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht in Gruppen  $Ar^1$ ,  $Ar^2$ , R bzw.  $Ar^1$ , die mehrere  
20 Gruppen  $A^1$  aufweisen, mindestens eine Gruppe  $A^1$  für  $C(R)_2$  bzw.  $C(R^1)_2$  oder für NR bzw.  $NR^1$ .

Wenn  $A^1$  für NR bzw.  $NR^1$  steht, steht der Substituent R bzw.  $R^1$ , der an  
25 das Stickstoffatom gebunden ist, bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  bzw.  $R^2$  substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht dieser Substituent R bzw.  $R^1$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein  
30 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  
35 jeweils auch durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  bzw.  $R^2$  substituiert sein

kann. Besonders bevorzugt sind Phenyl, Biphenyl, Terphenyl und Quaterphenyl mit Verknüpfungsmustern, wie vorne für Ar-1 bis Ar-11 bzw. R-1 bis R-11 aufgeführt, wobei diese Strukturen durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  bzw.  $R^2$  substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

5

Wenn  $A^1$  für  $C(R)_2$  bzw.  $C(R^1)_2$  steht, stehen die Substituenten R bzw.  $R^1$ , 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 cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  bzw.  $R^2$  substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt steht R bzw.  $R^1$  für eine Methylgruppe oder für eine Phenylgruppe. Dabei können die Reste R bzw.  $R^1$  auch miteinander ein Ringsystem bilden, was zu einem Spirosystem führt.

10

15

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 cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die 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; dabei können zwei oder mehrere Reste  $R^1$  miteinander ein aliphatisches 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 cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das

20

25

30

35

-31-

jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

5 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.

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

15 Beispiele für geeignete erfindungsgemäße Verbindungen sind die nachstehend abgebildeten Strukturen.

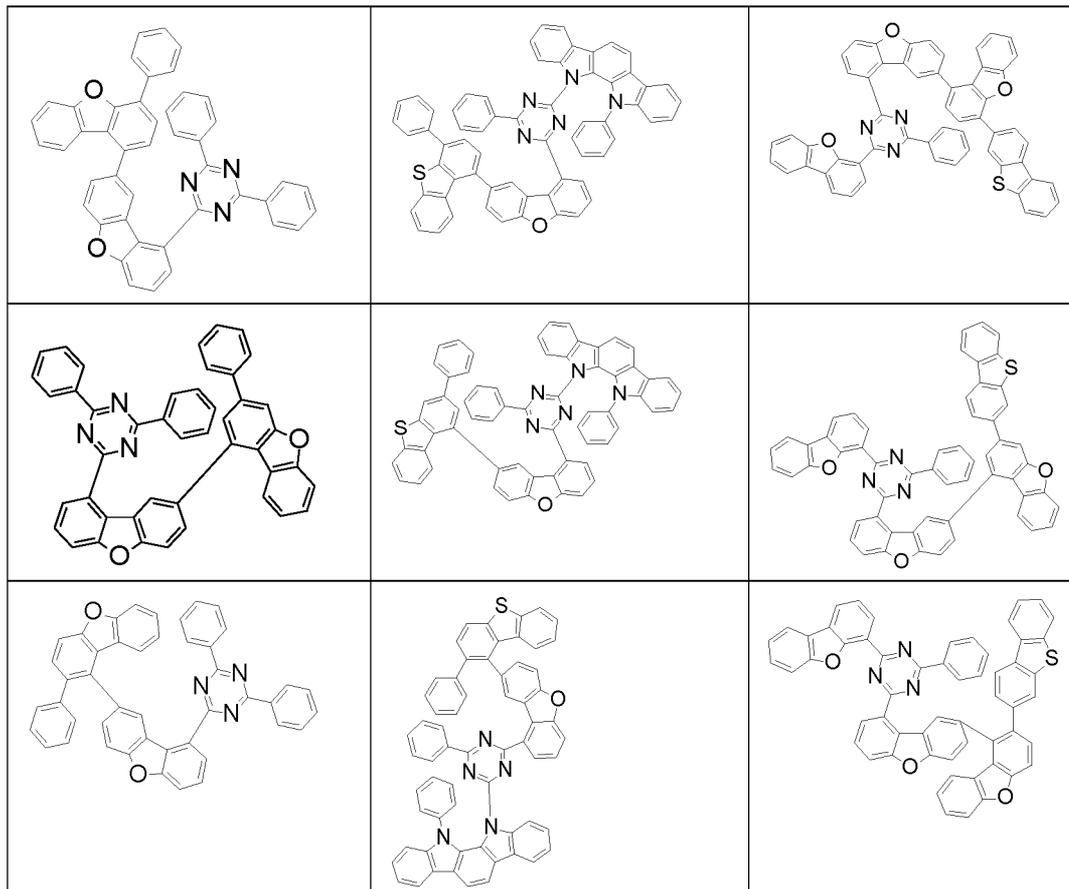
15

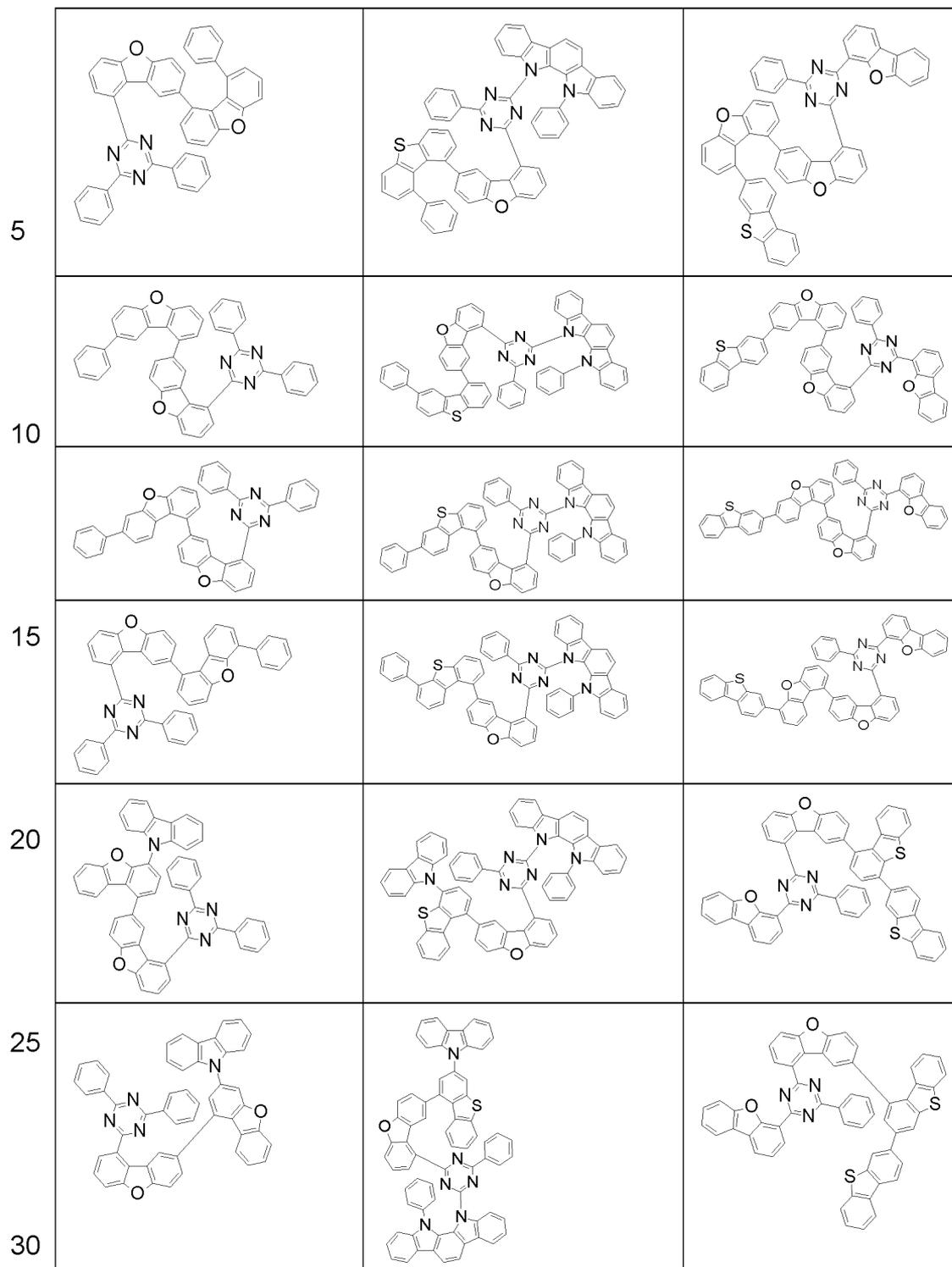
20

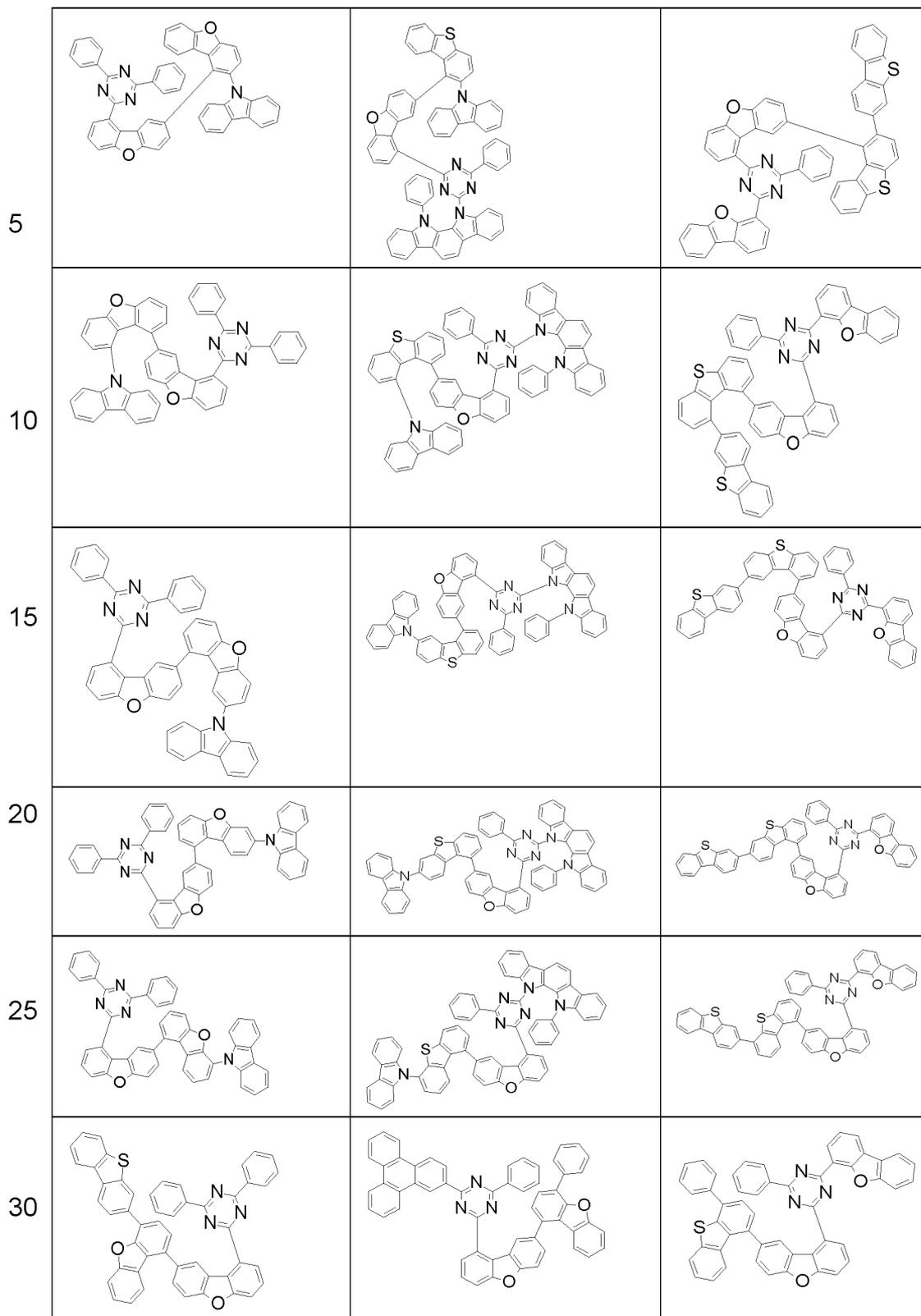
25

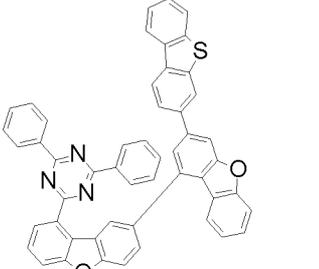
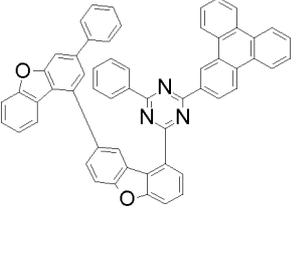
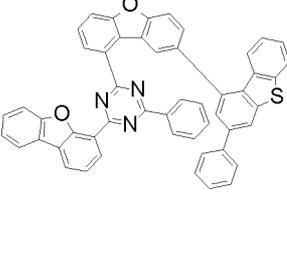
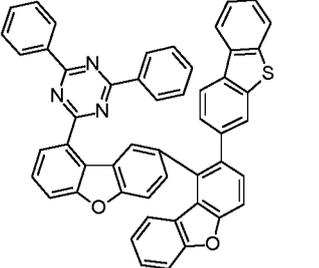
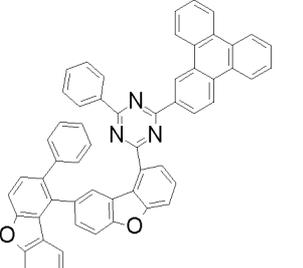
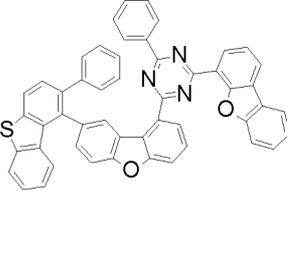
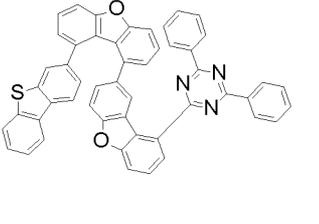
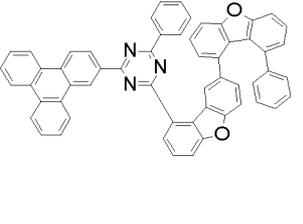
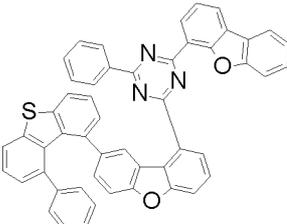
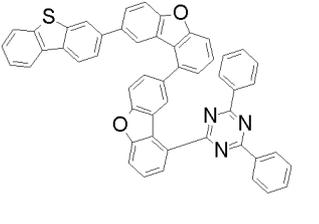
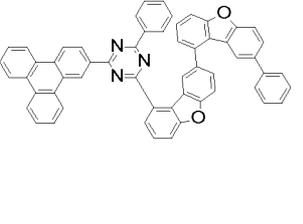
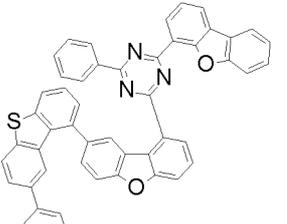
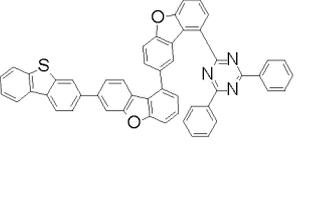
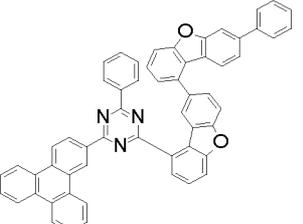
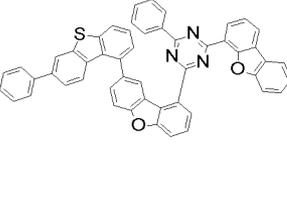
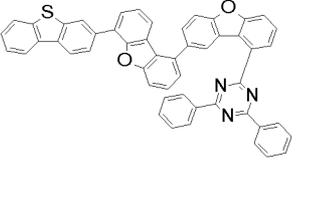
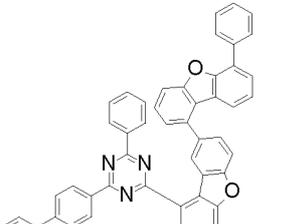
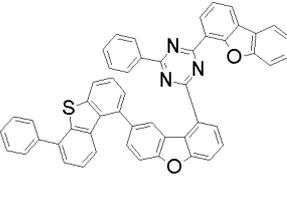
30

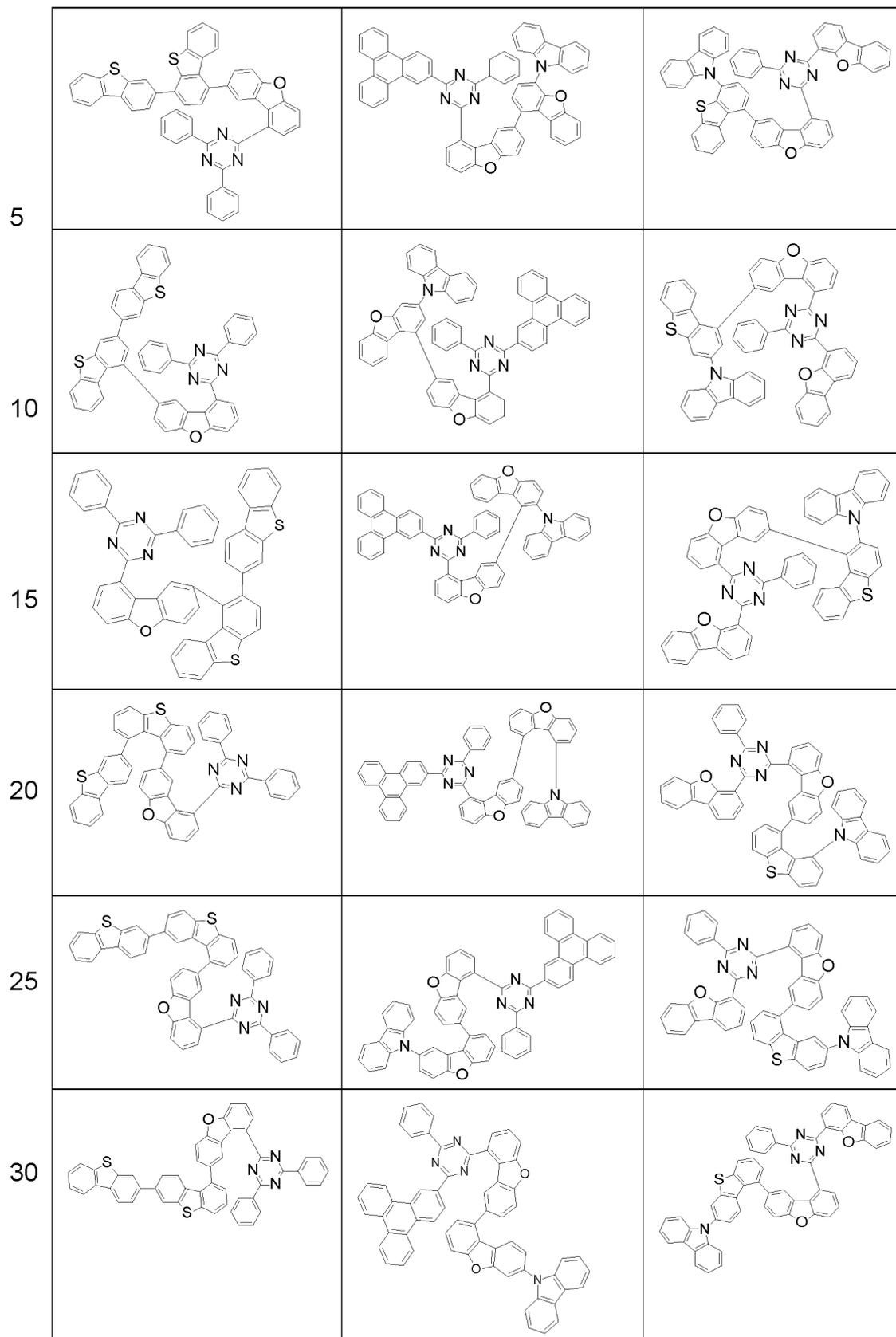
35

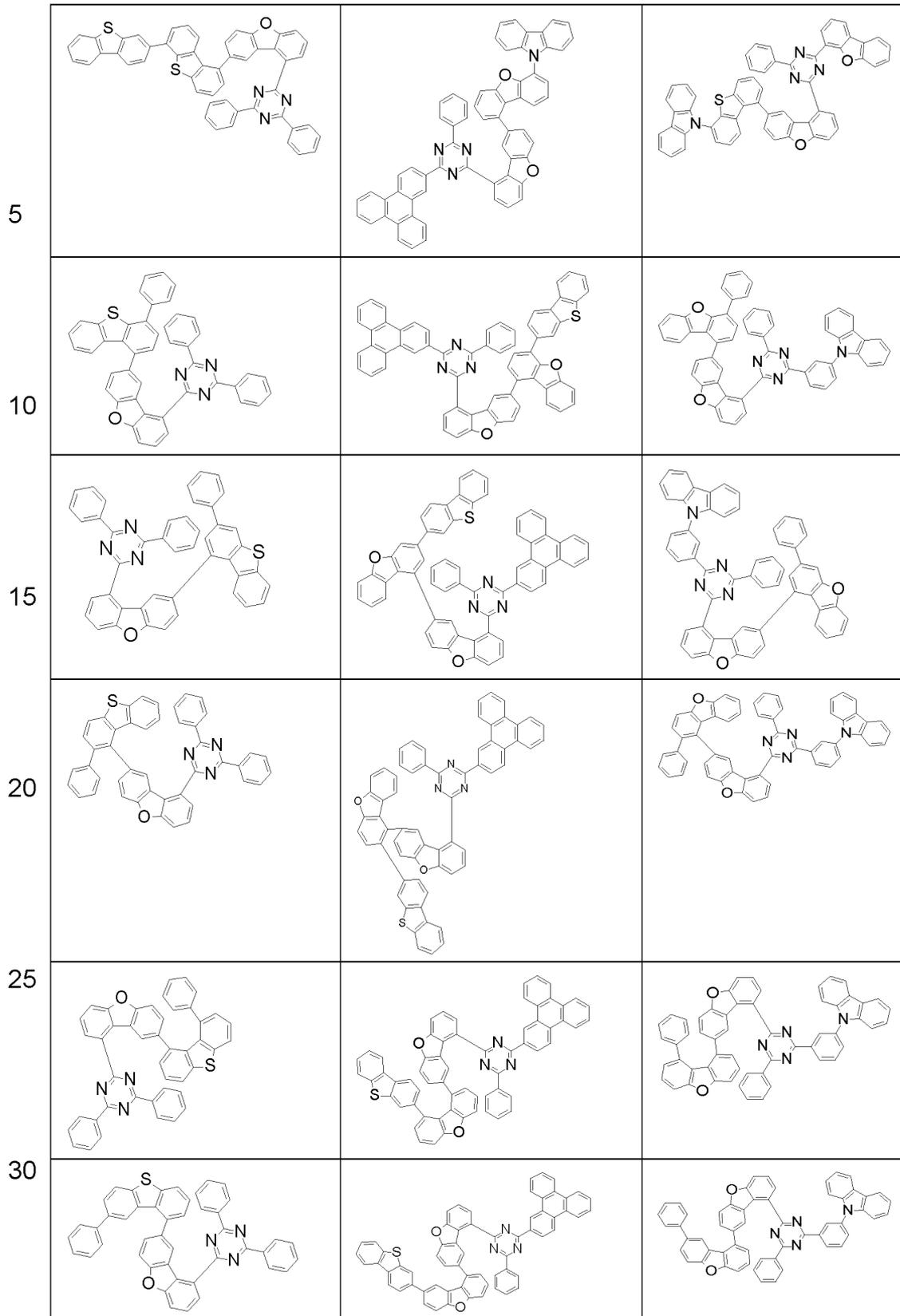


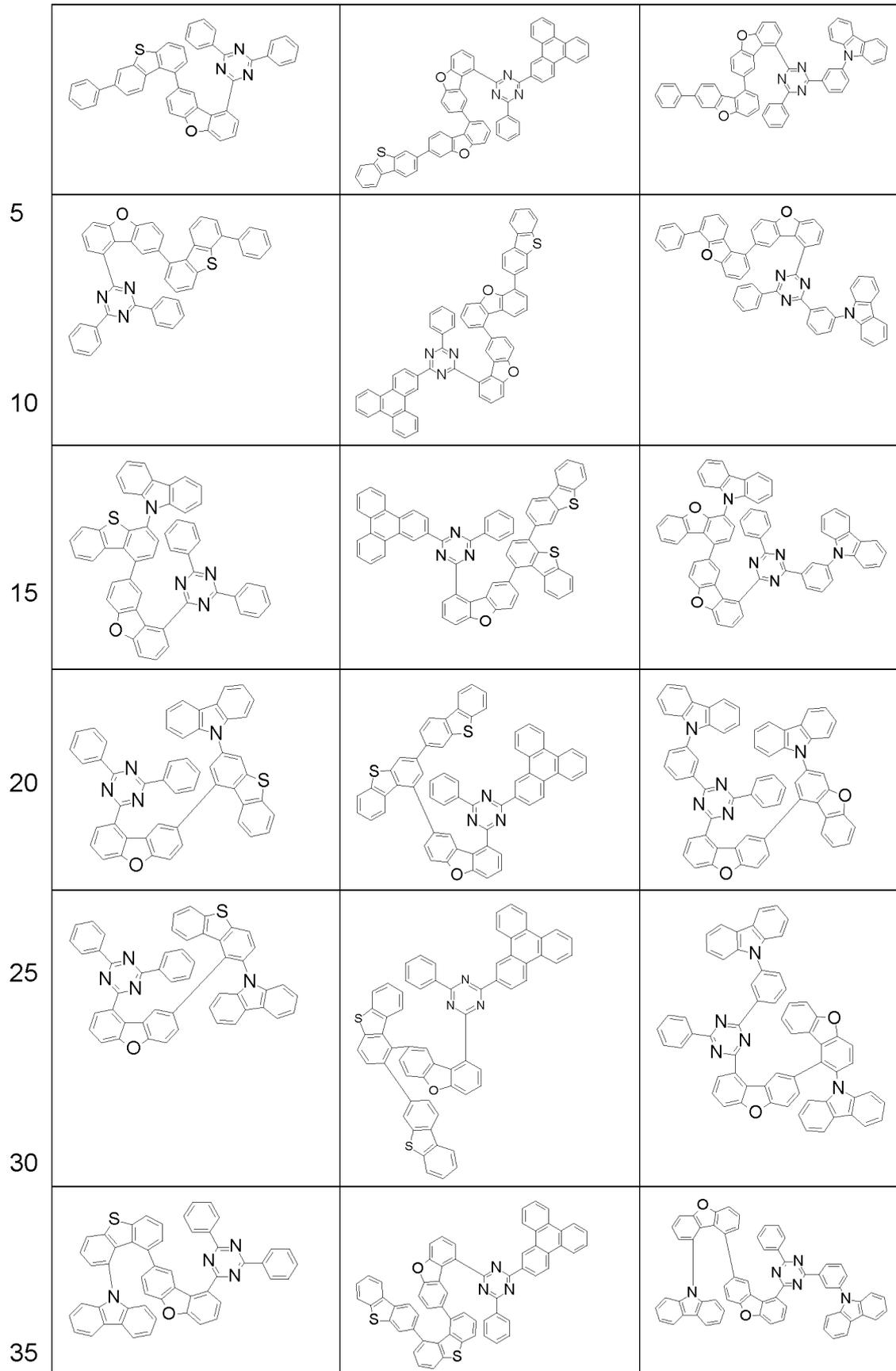


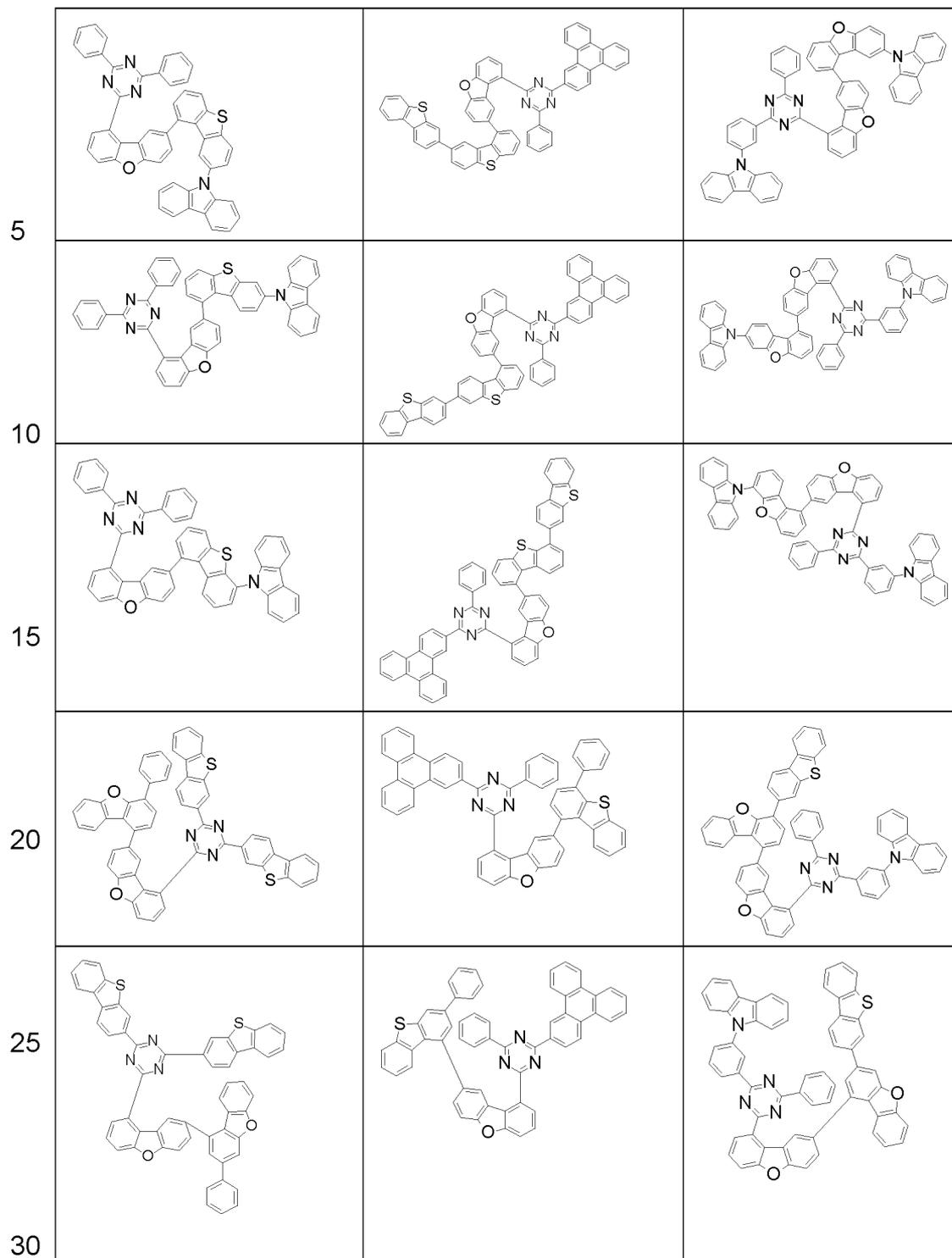


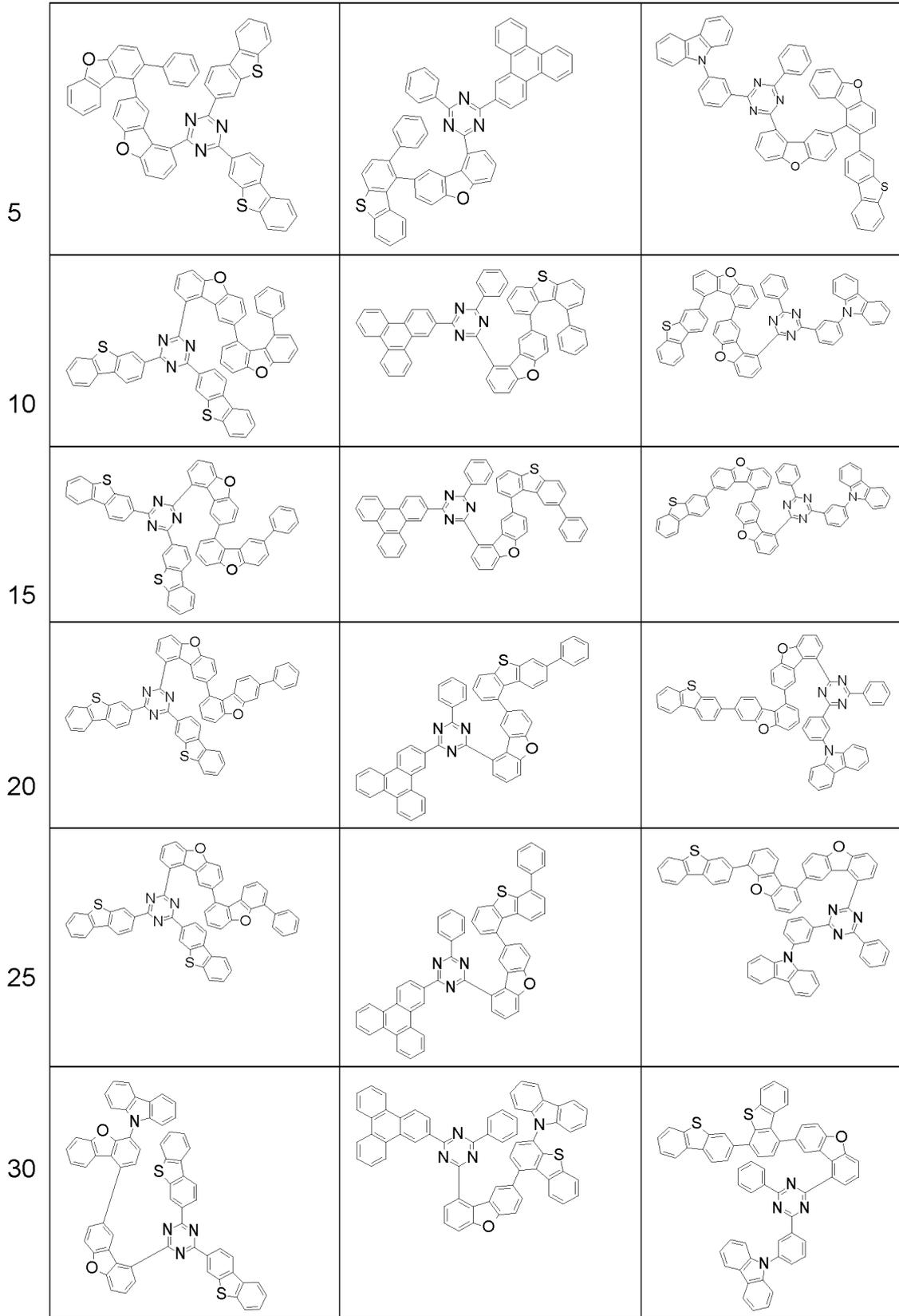
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			

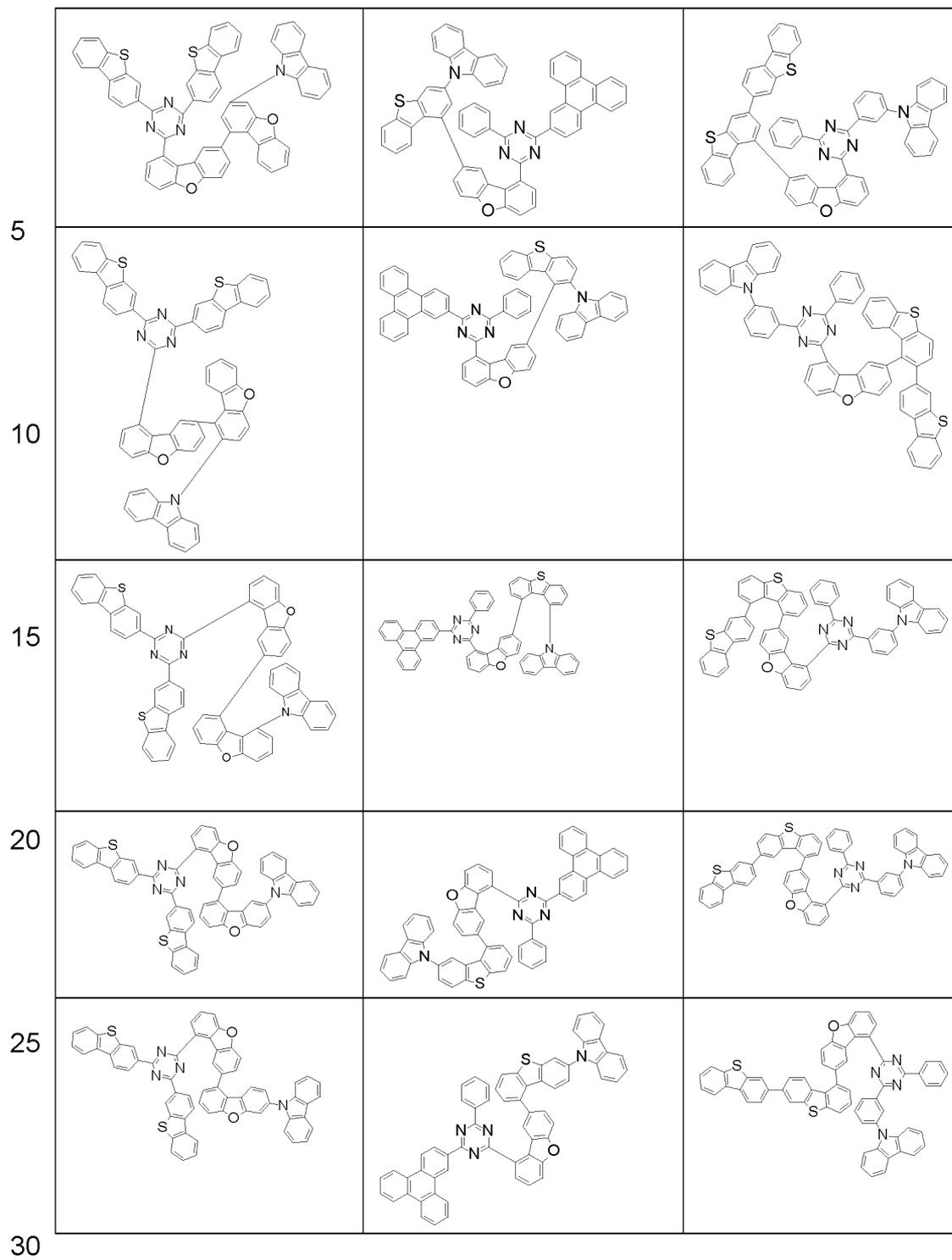




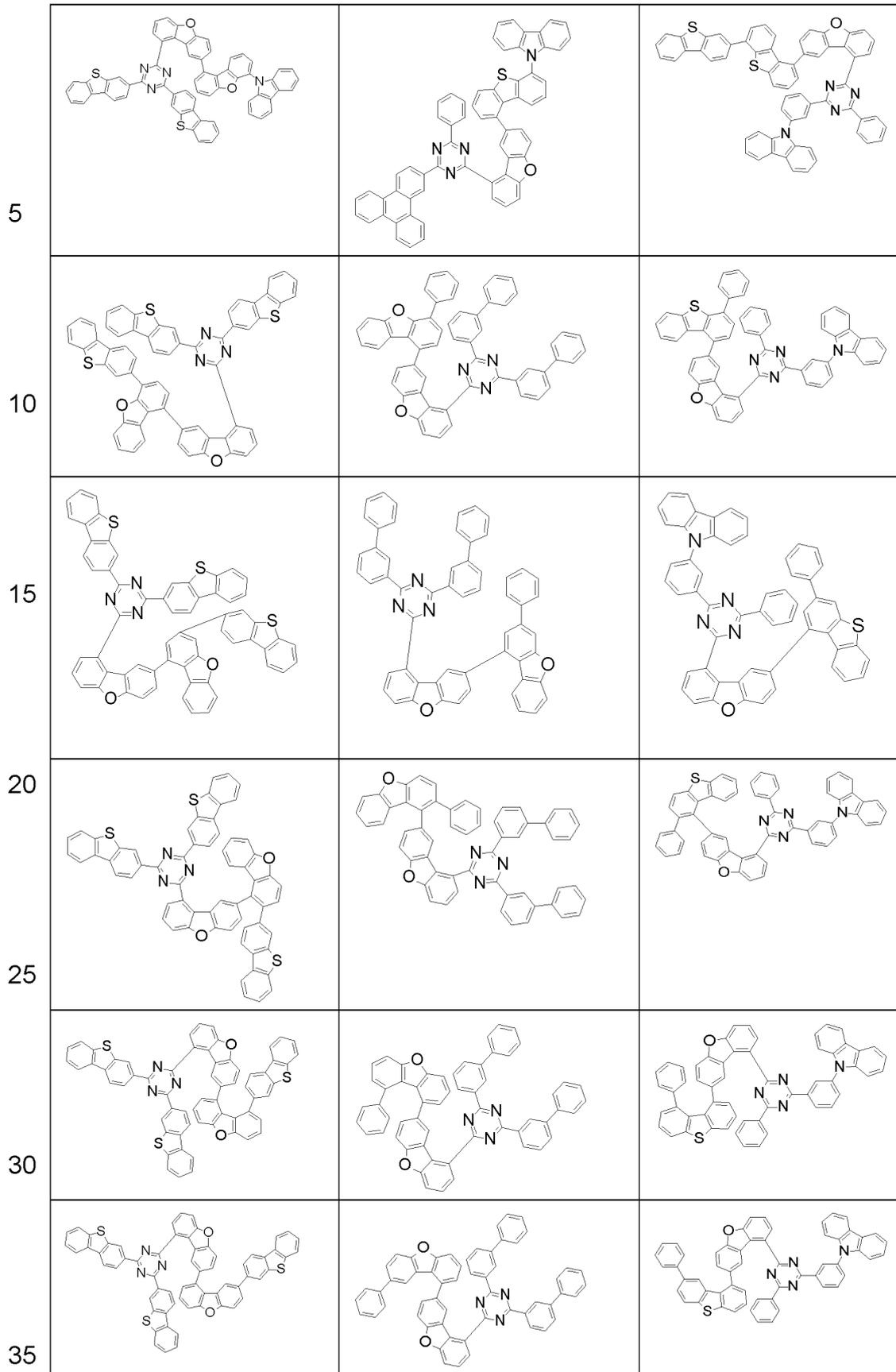


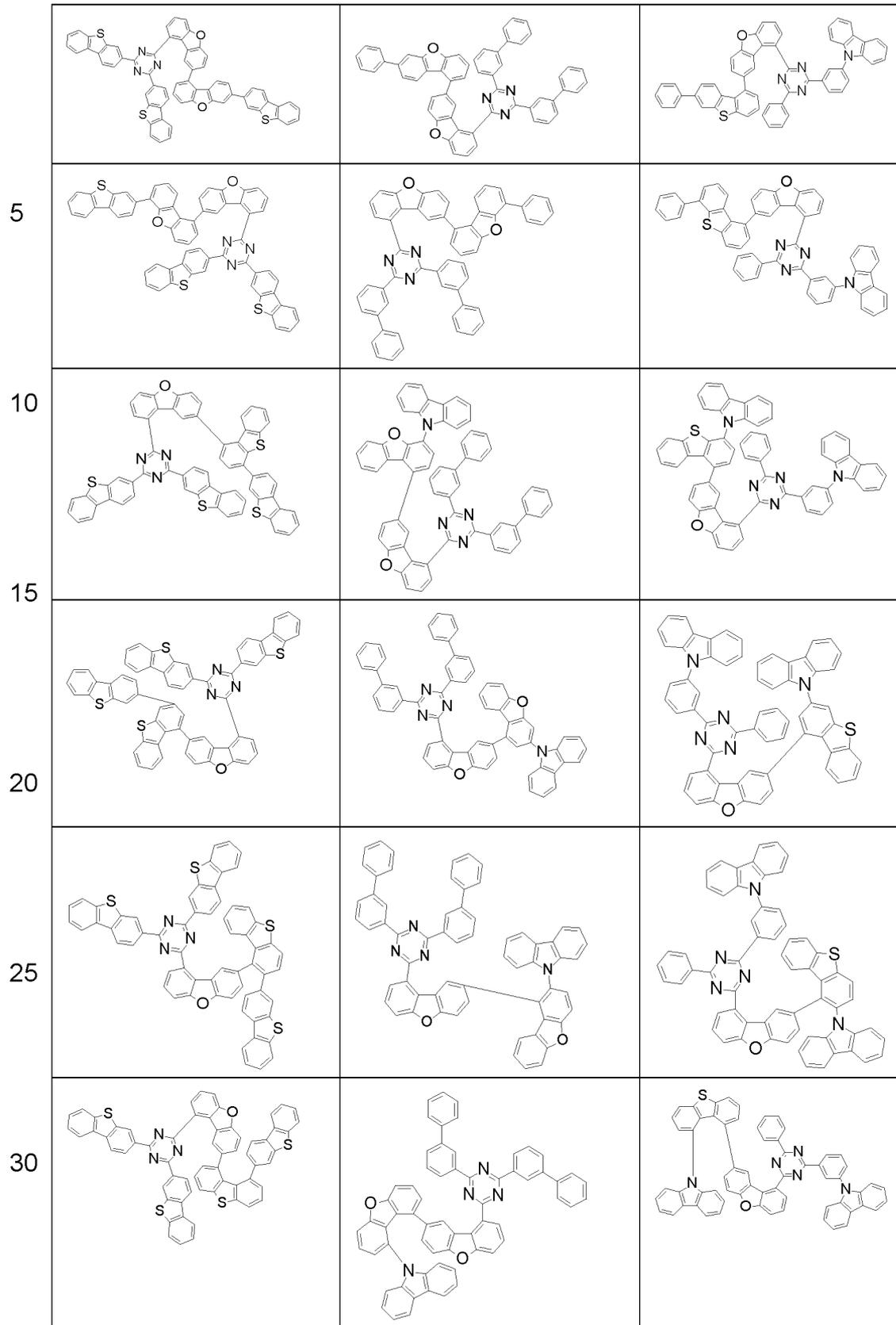


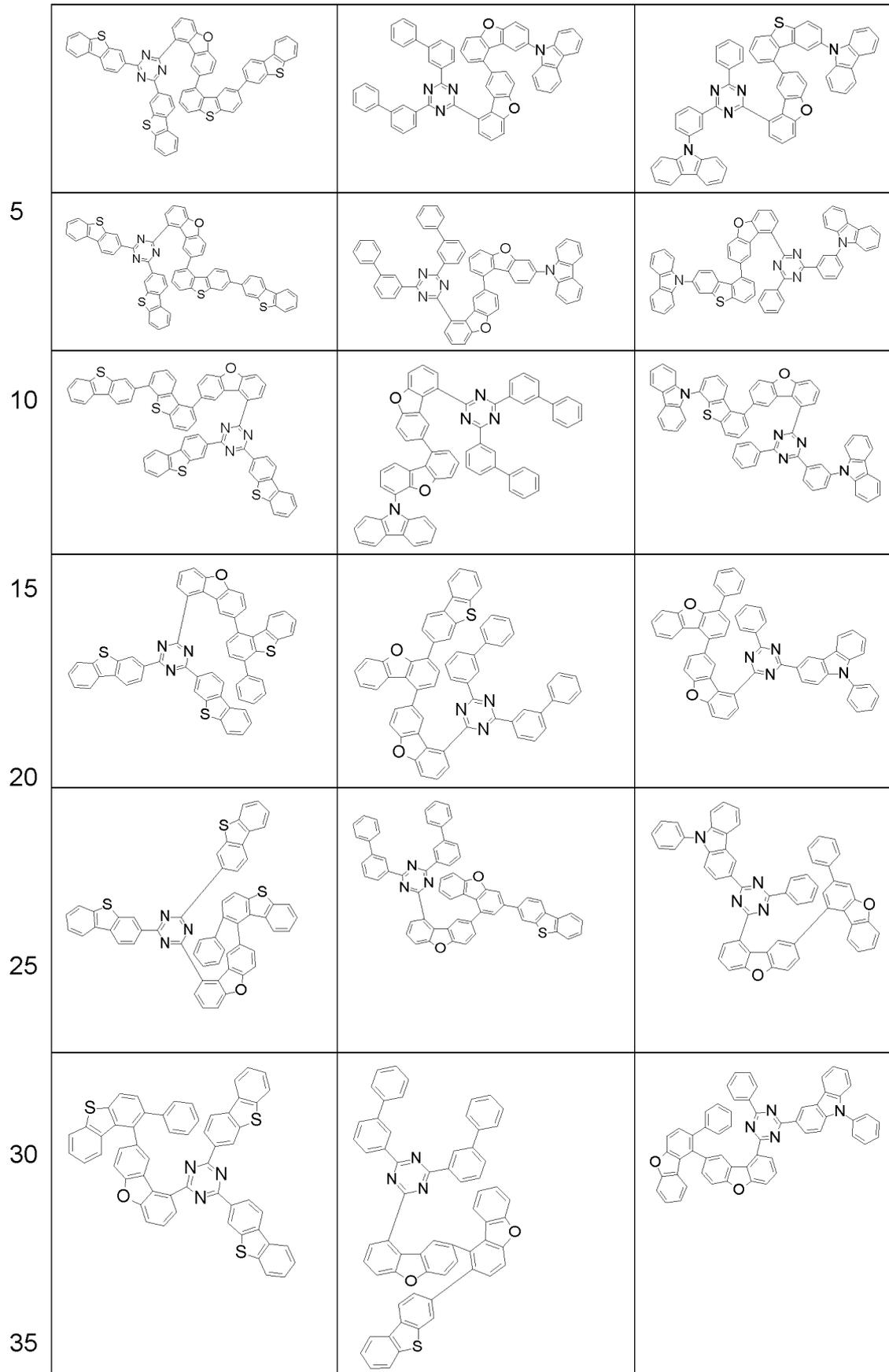


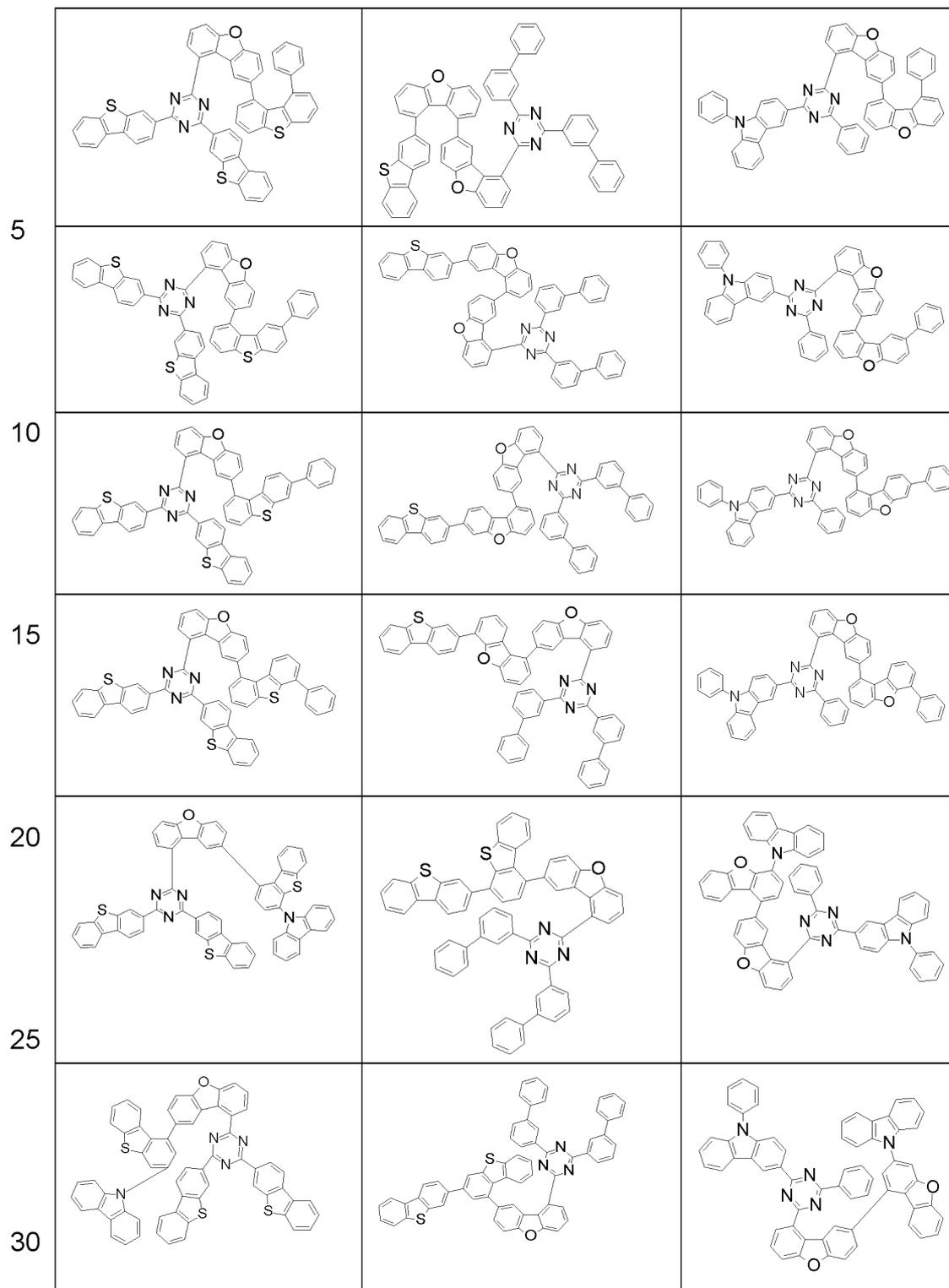


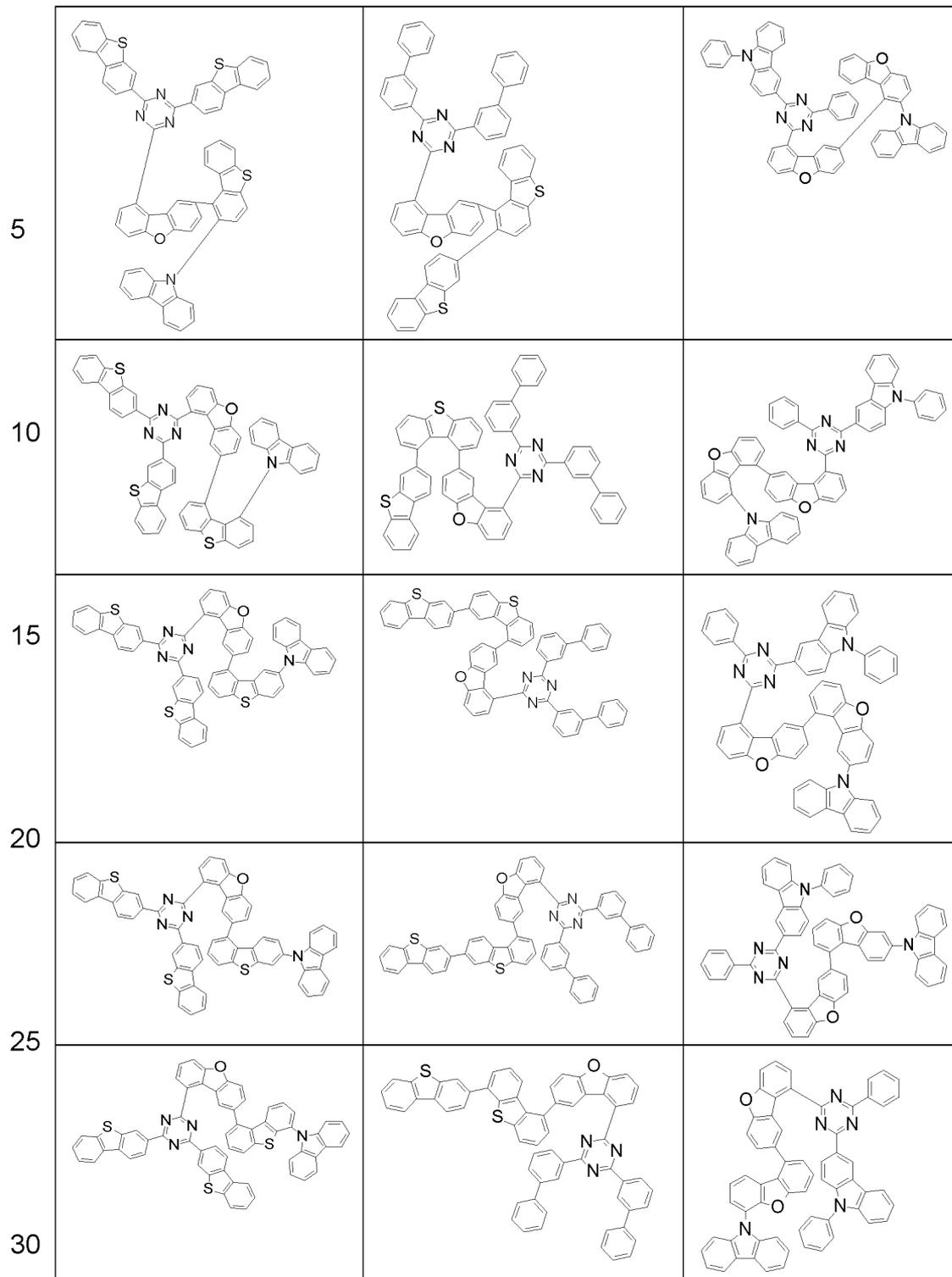
35

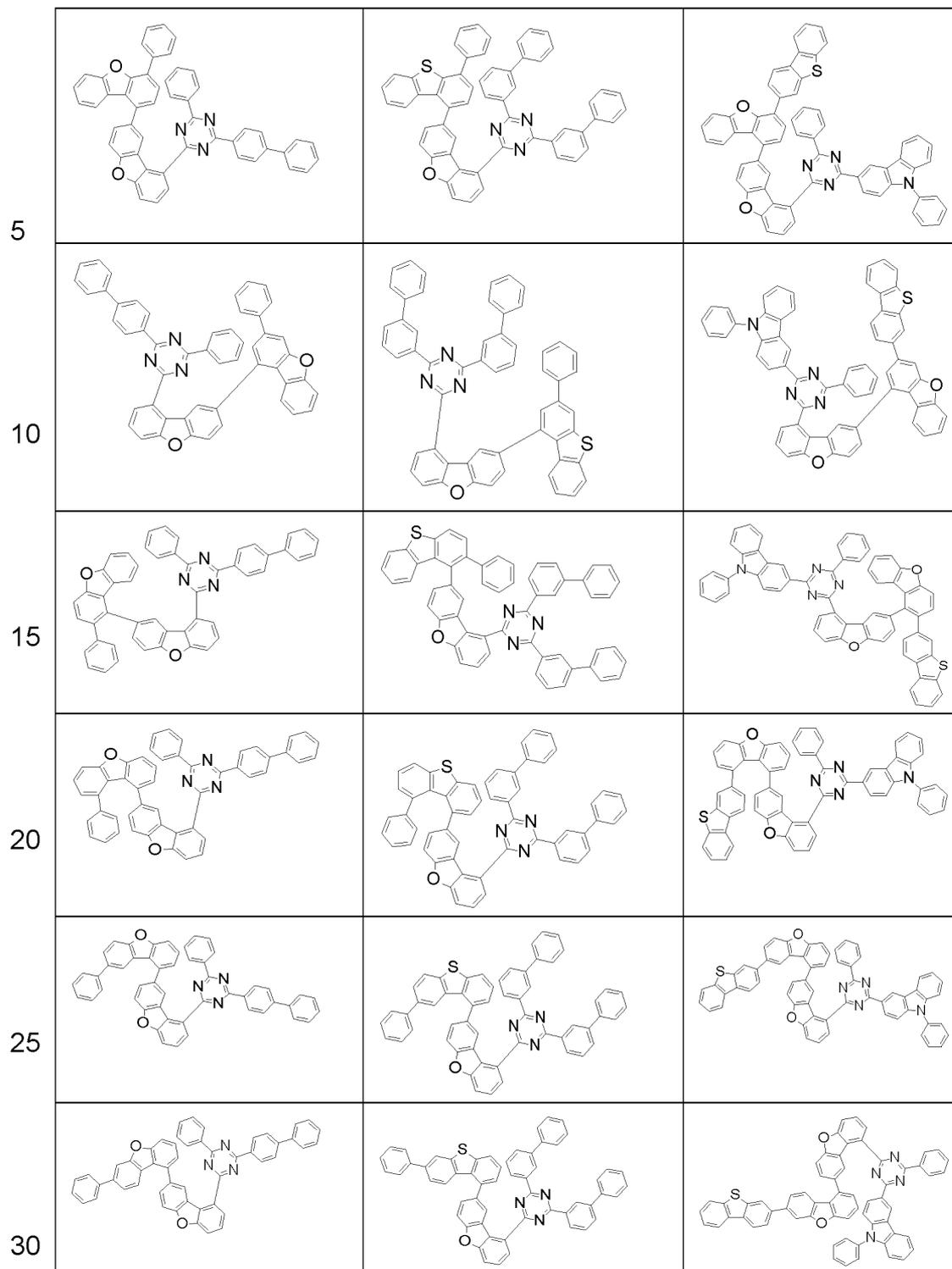


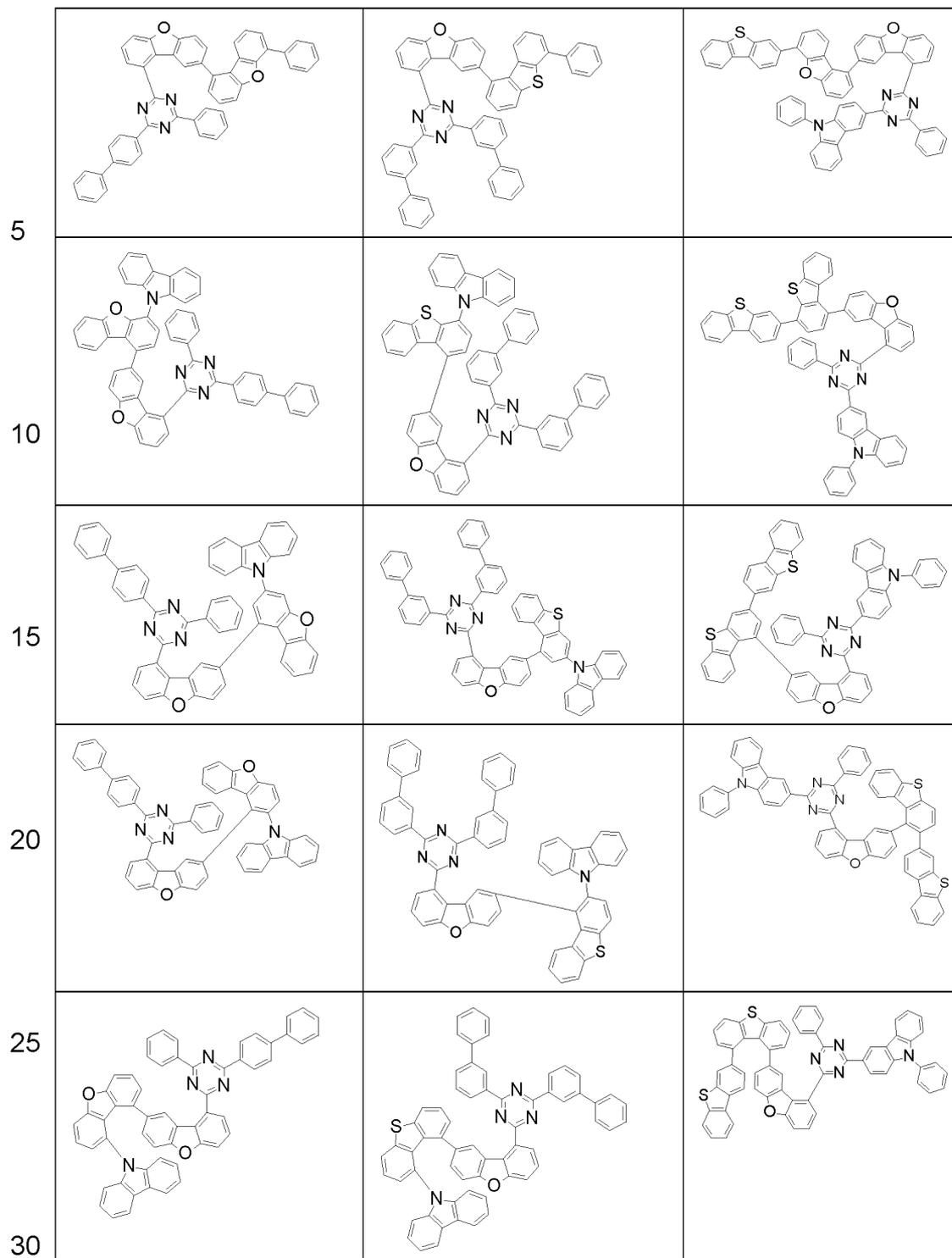


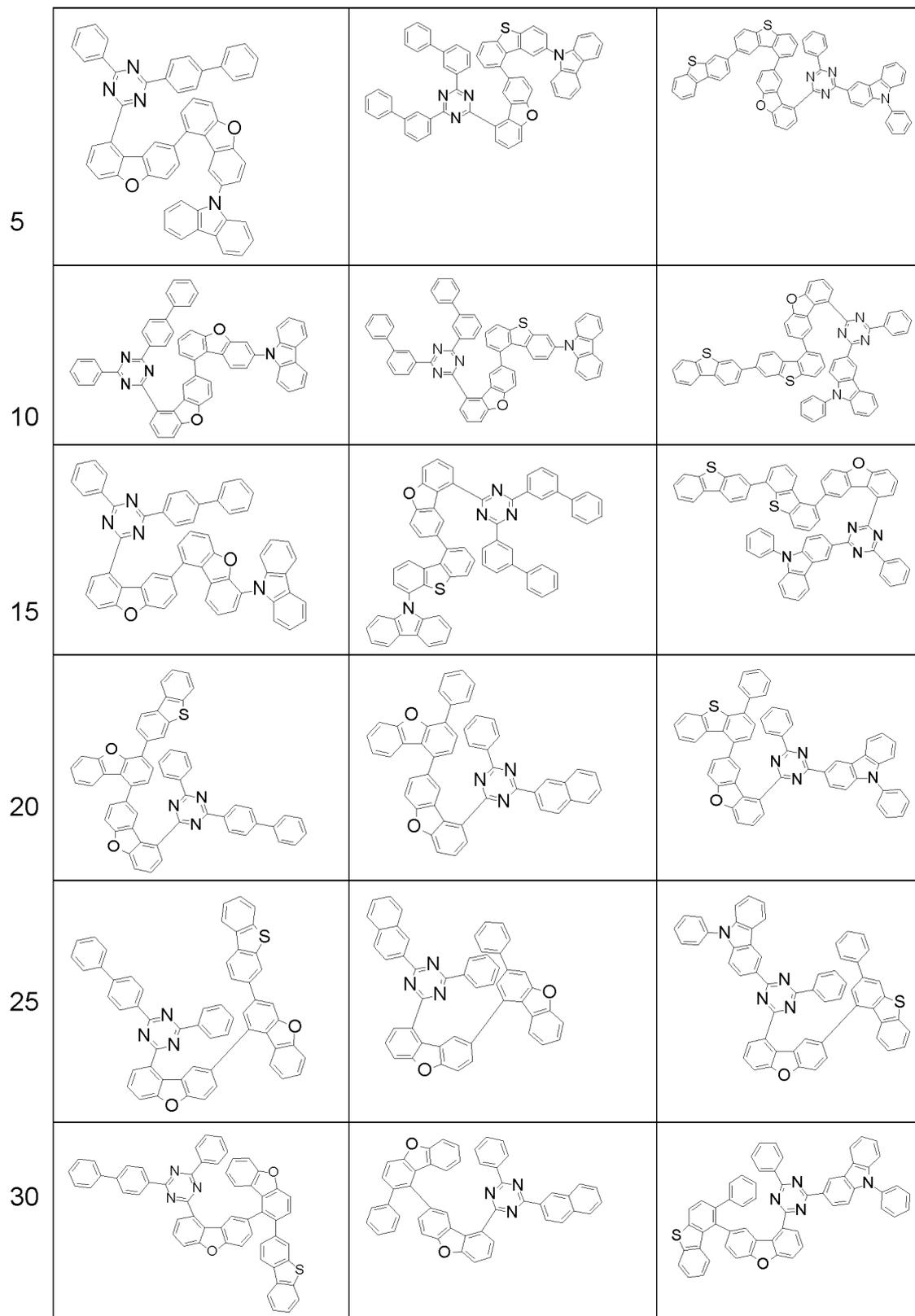


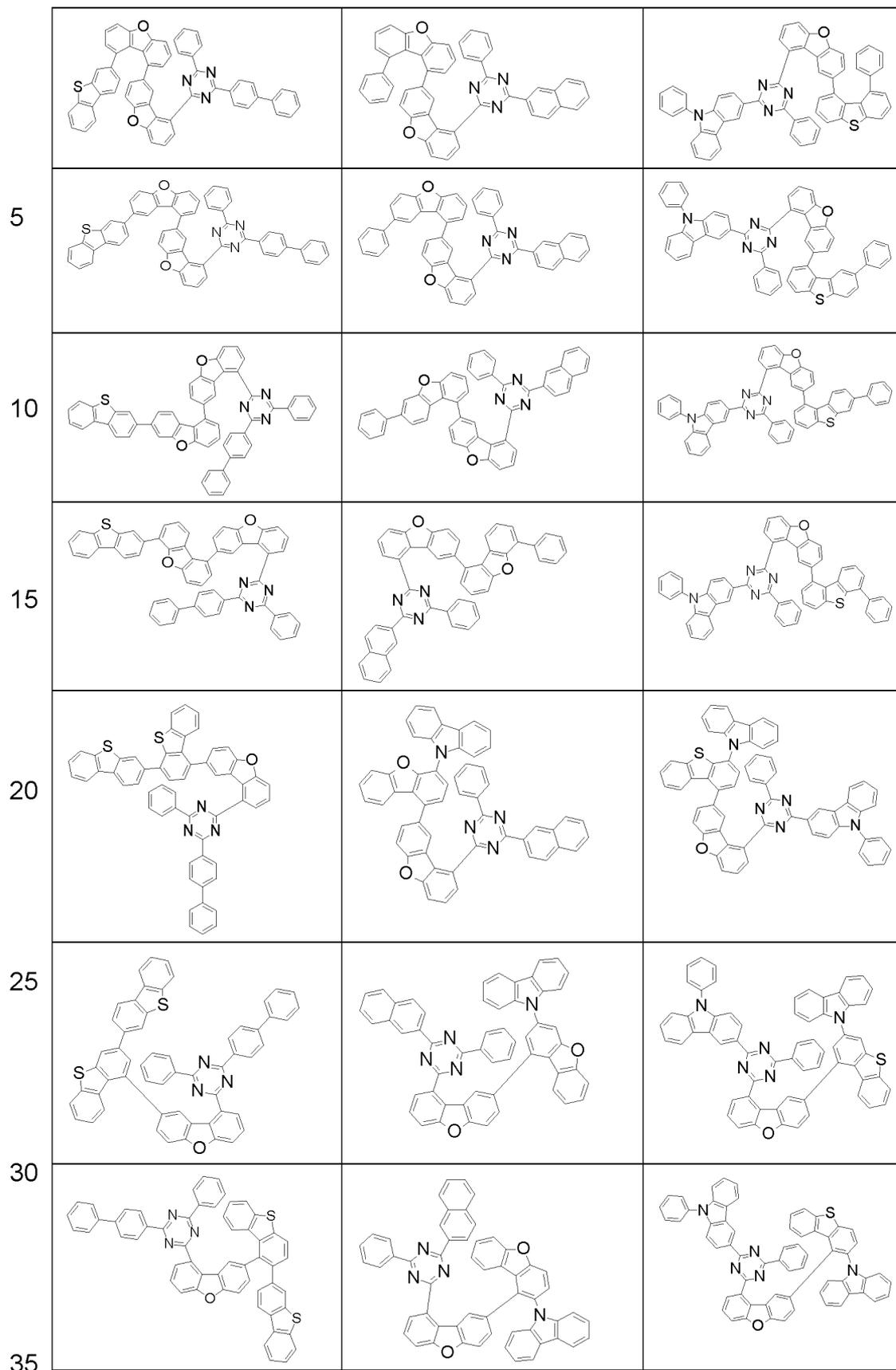


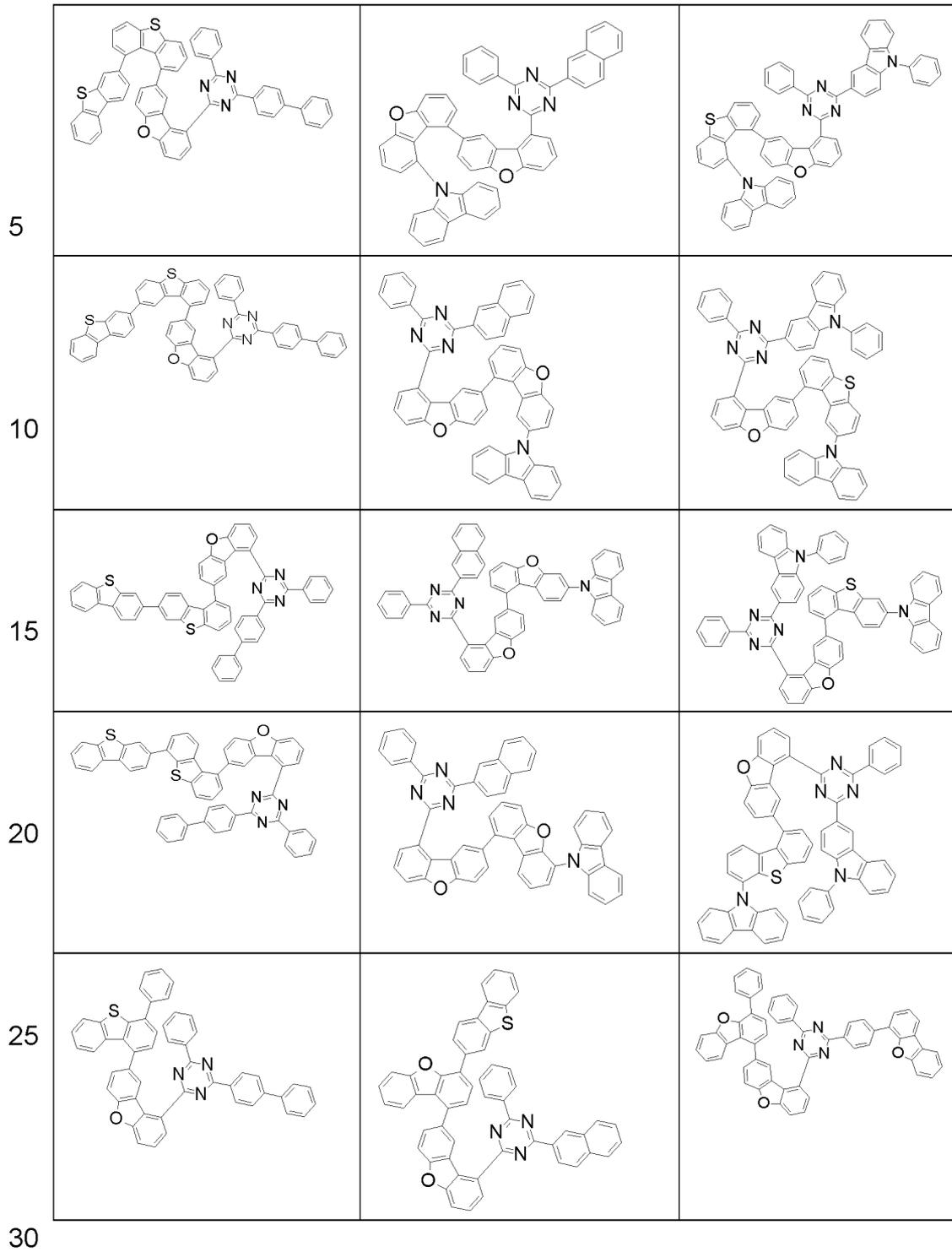




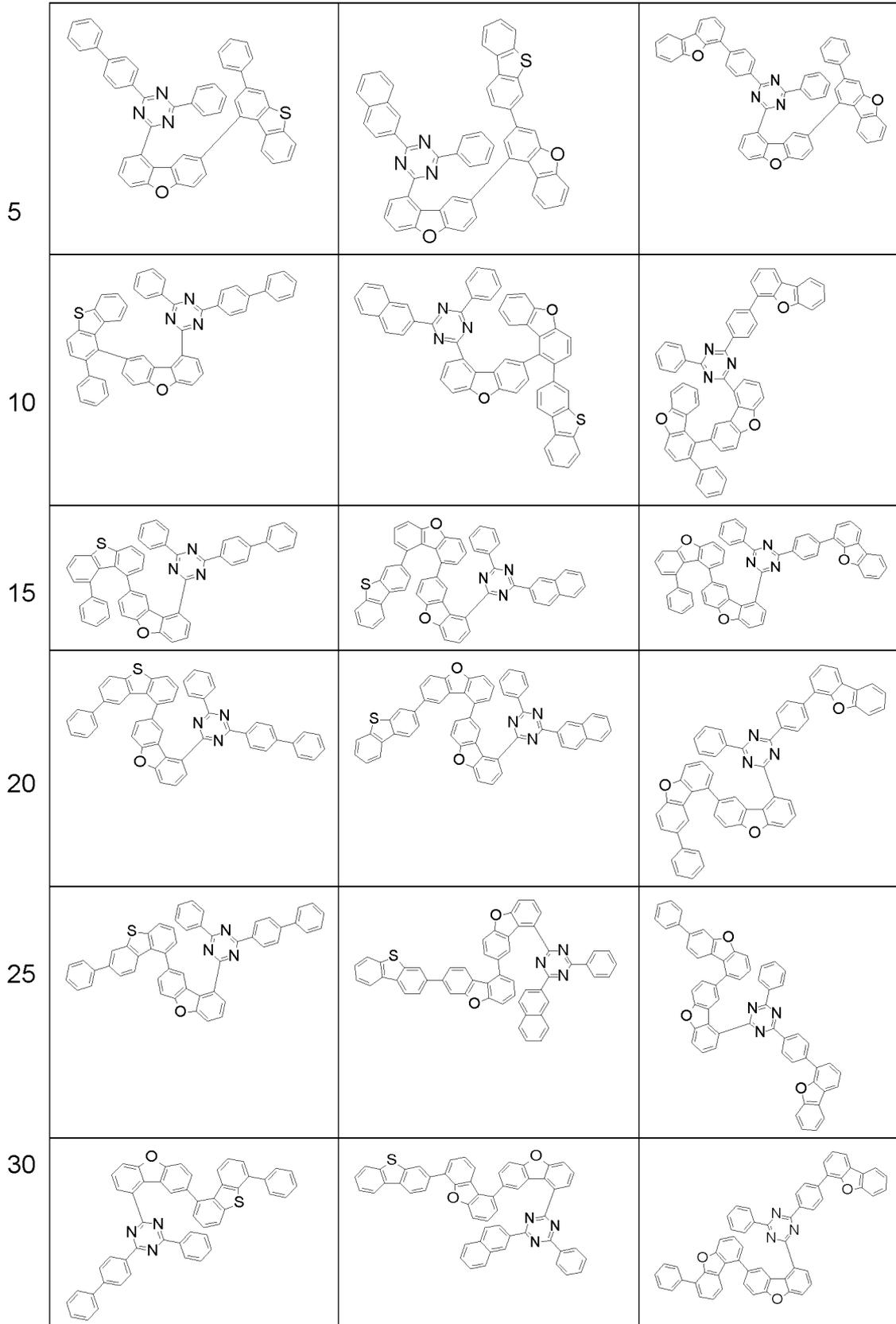


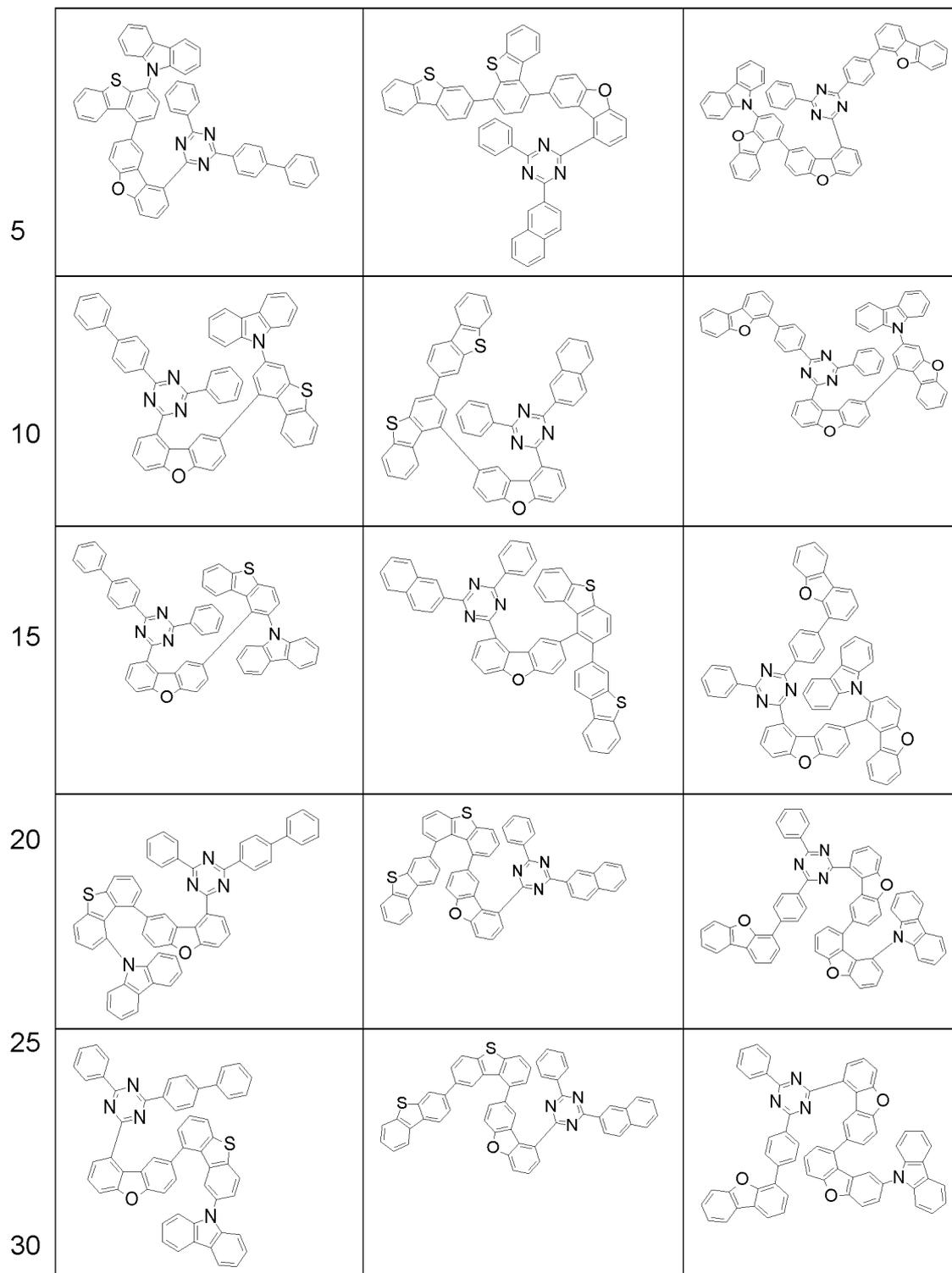


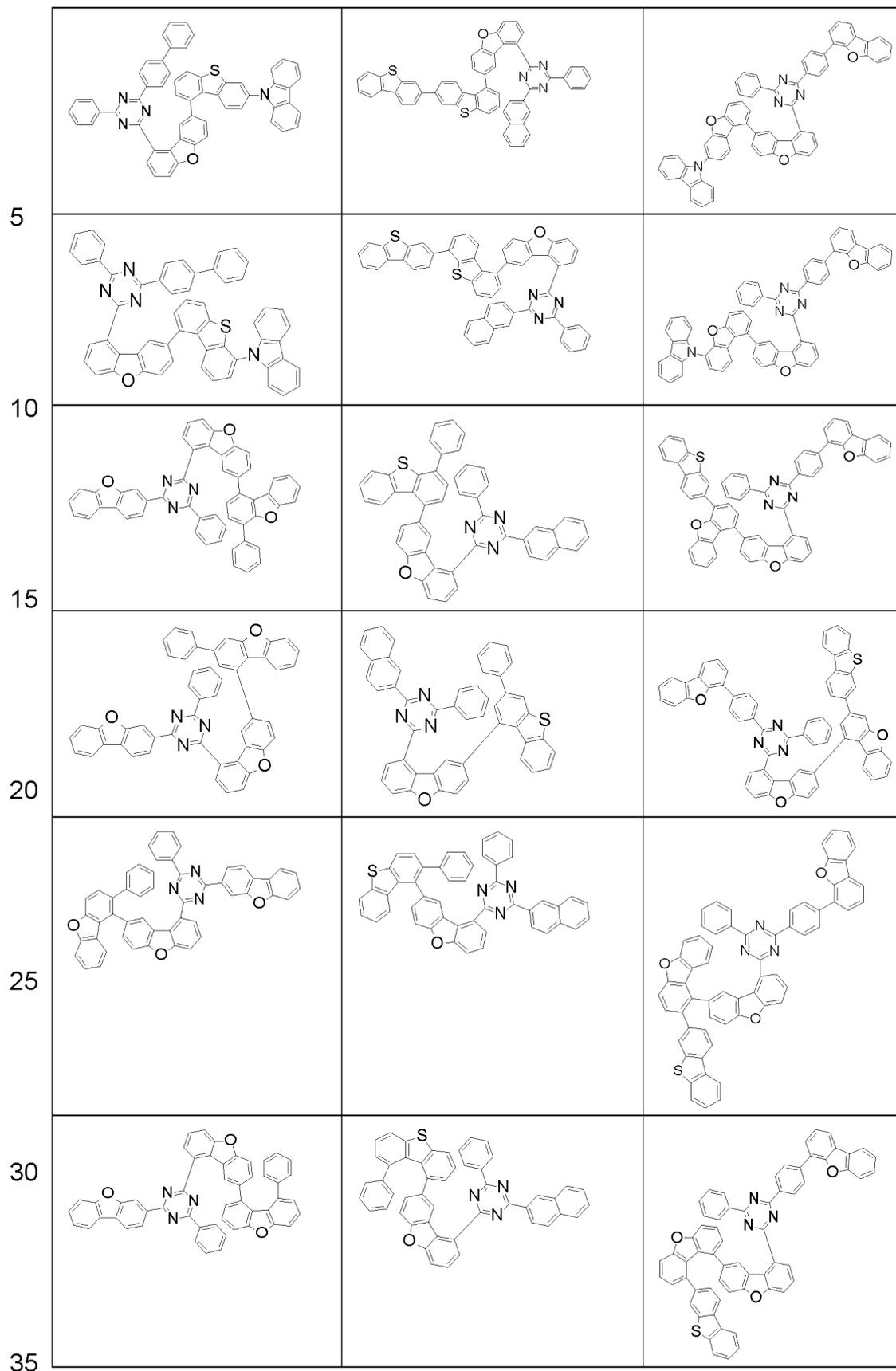


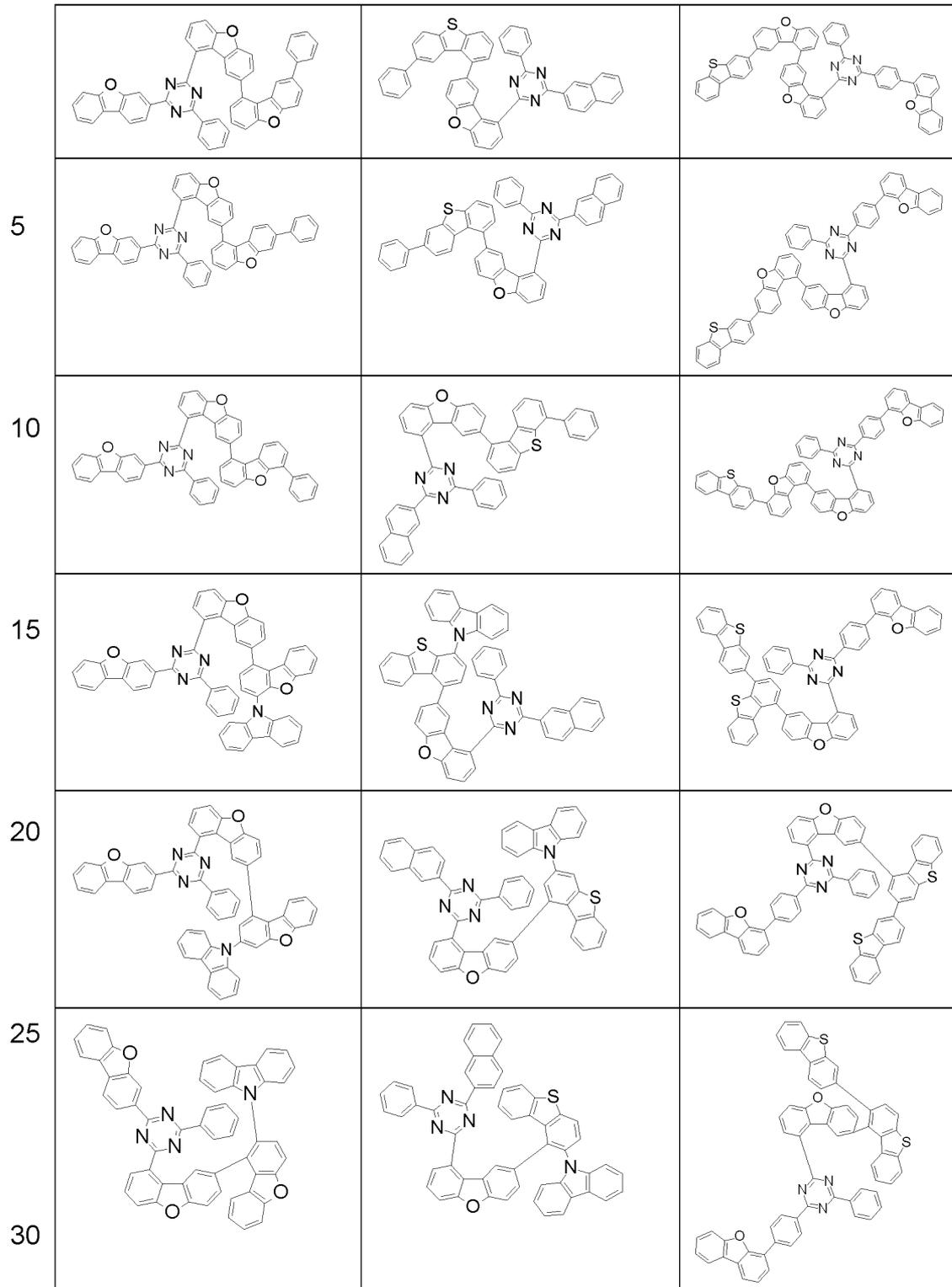


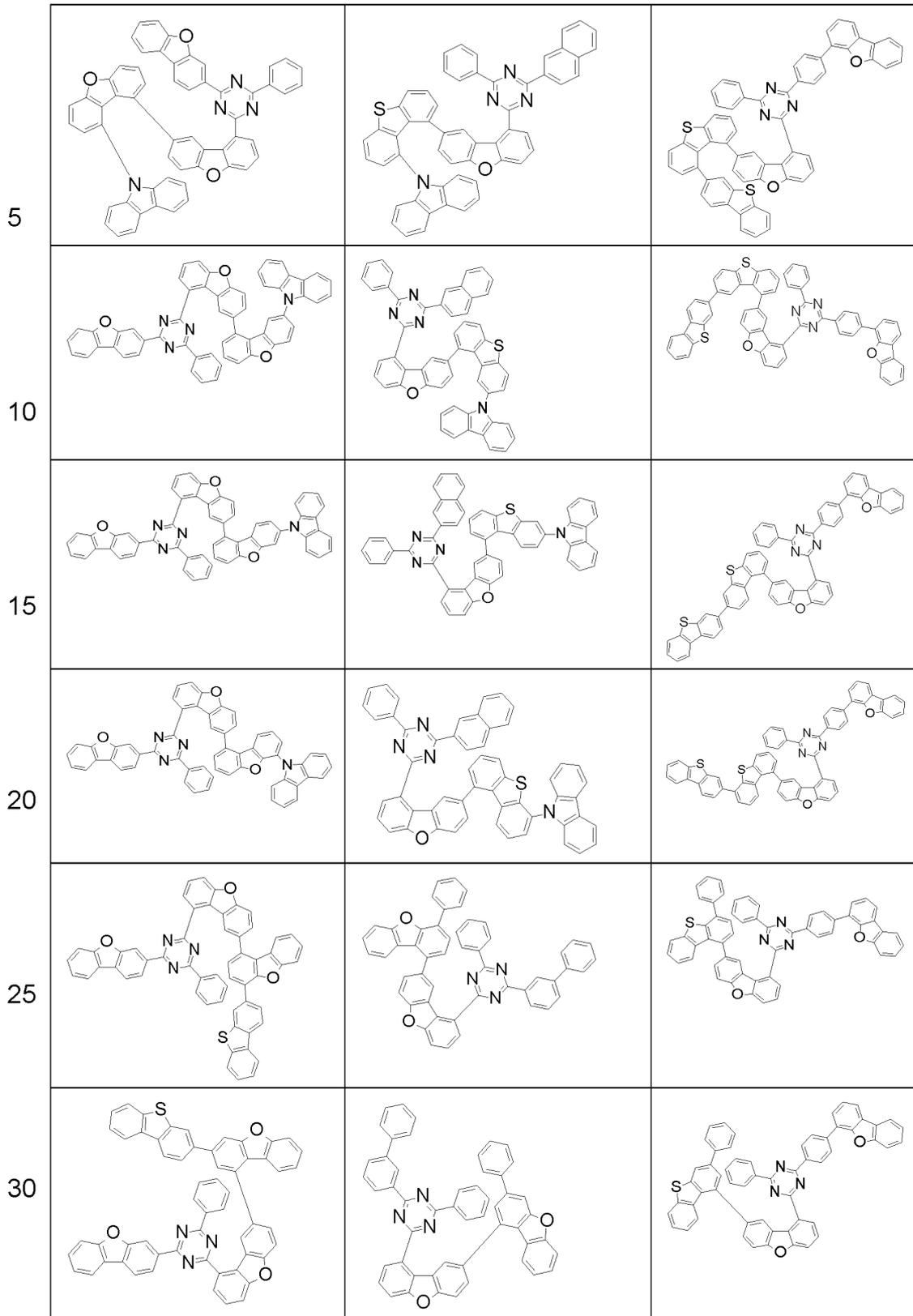
35

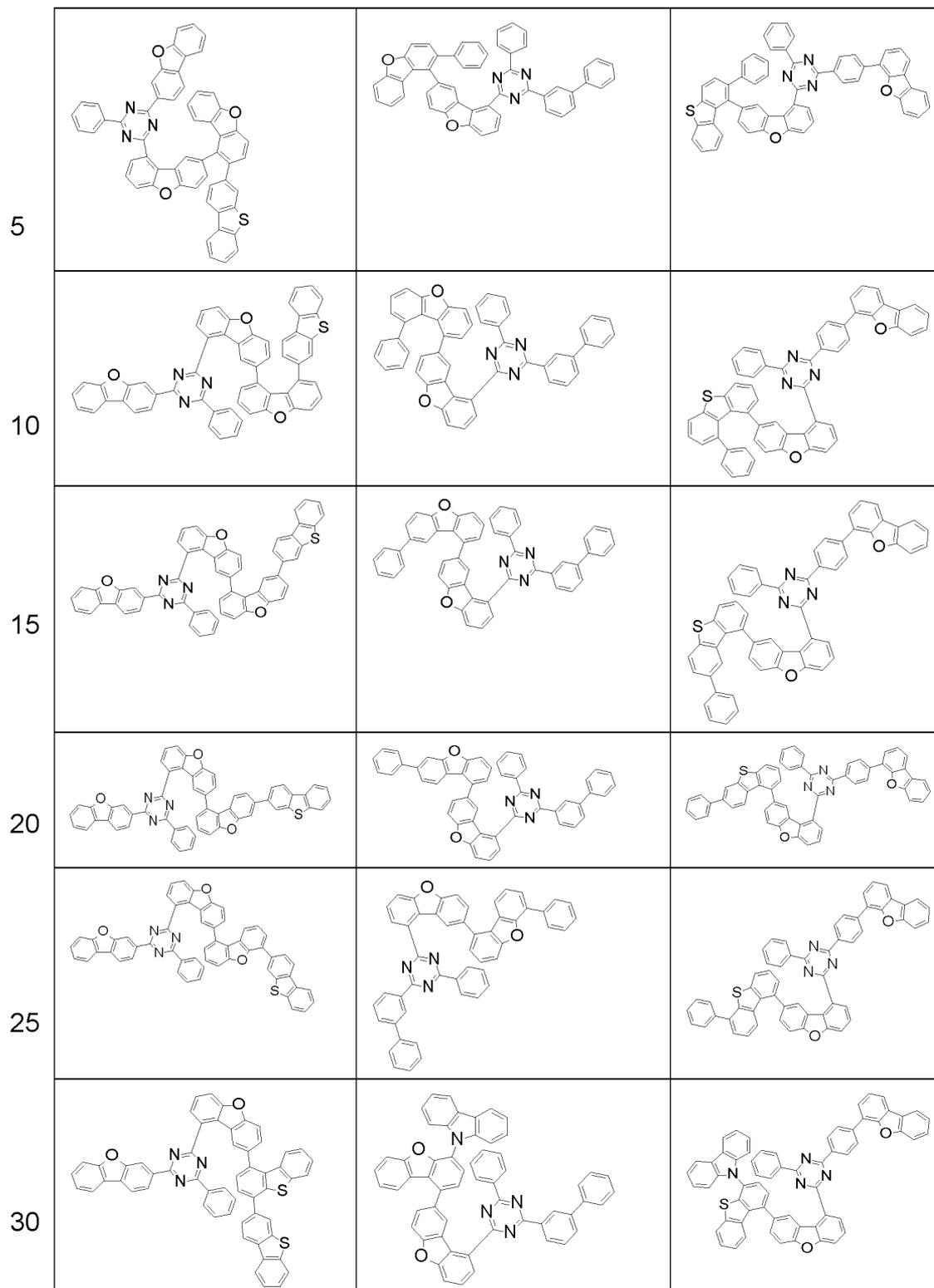


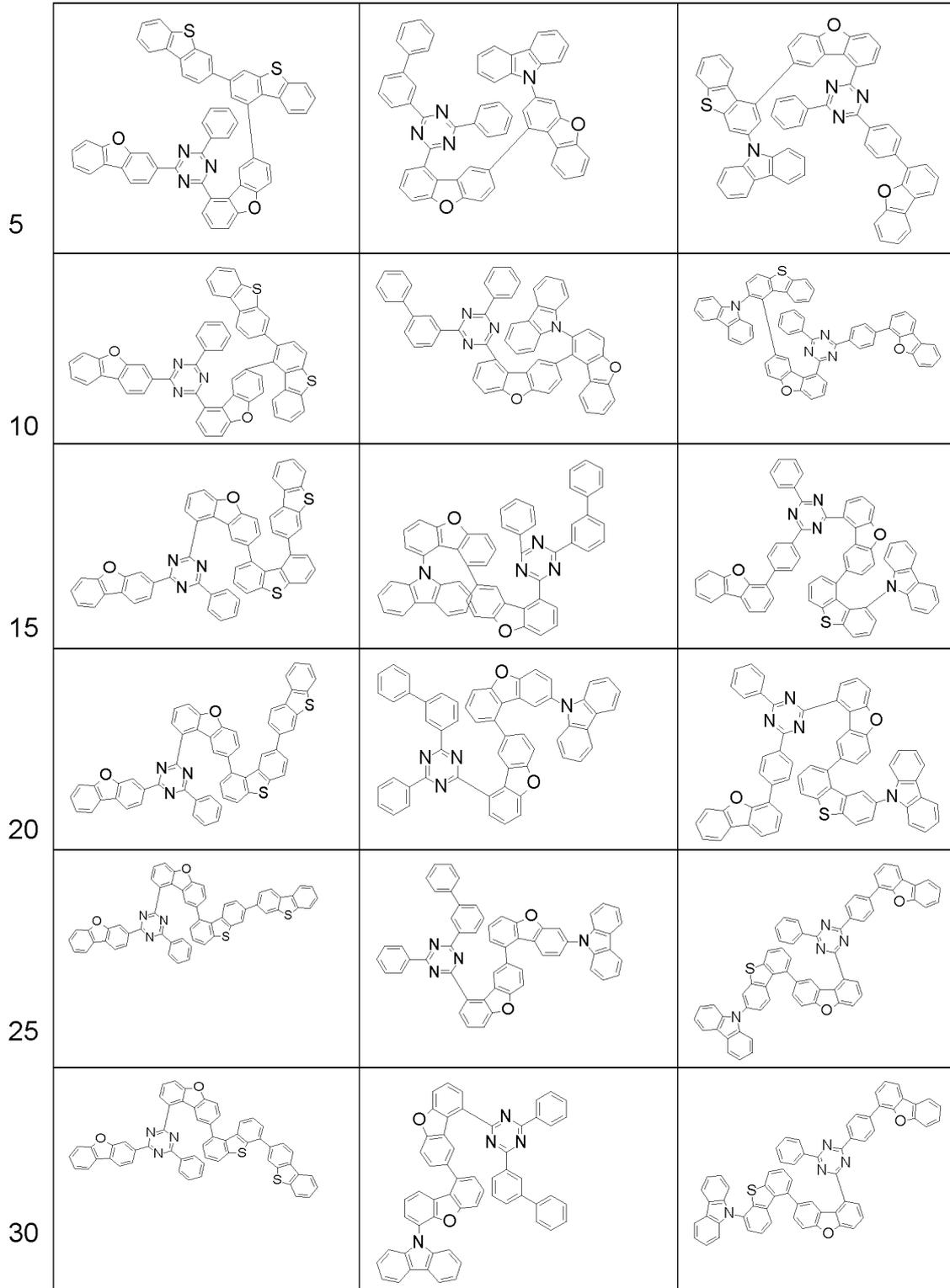




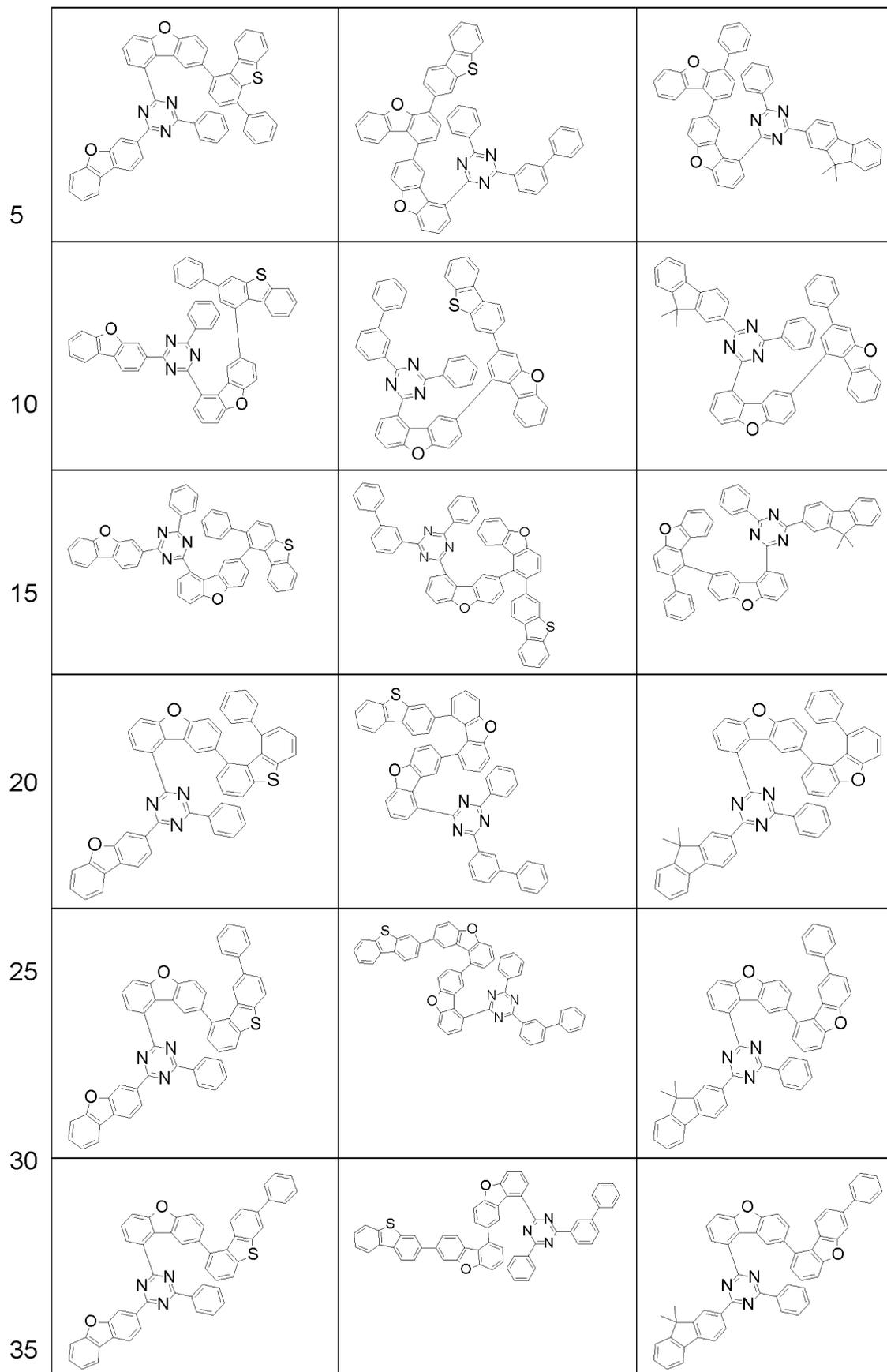


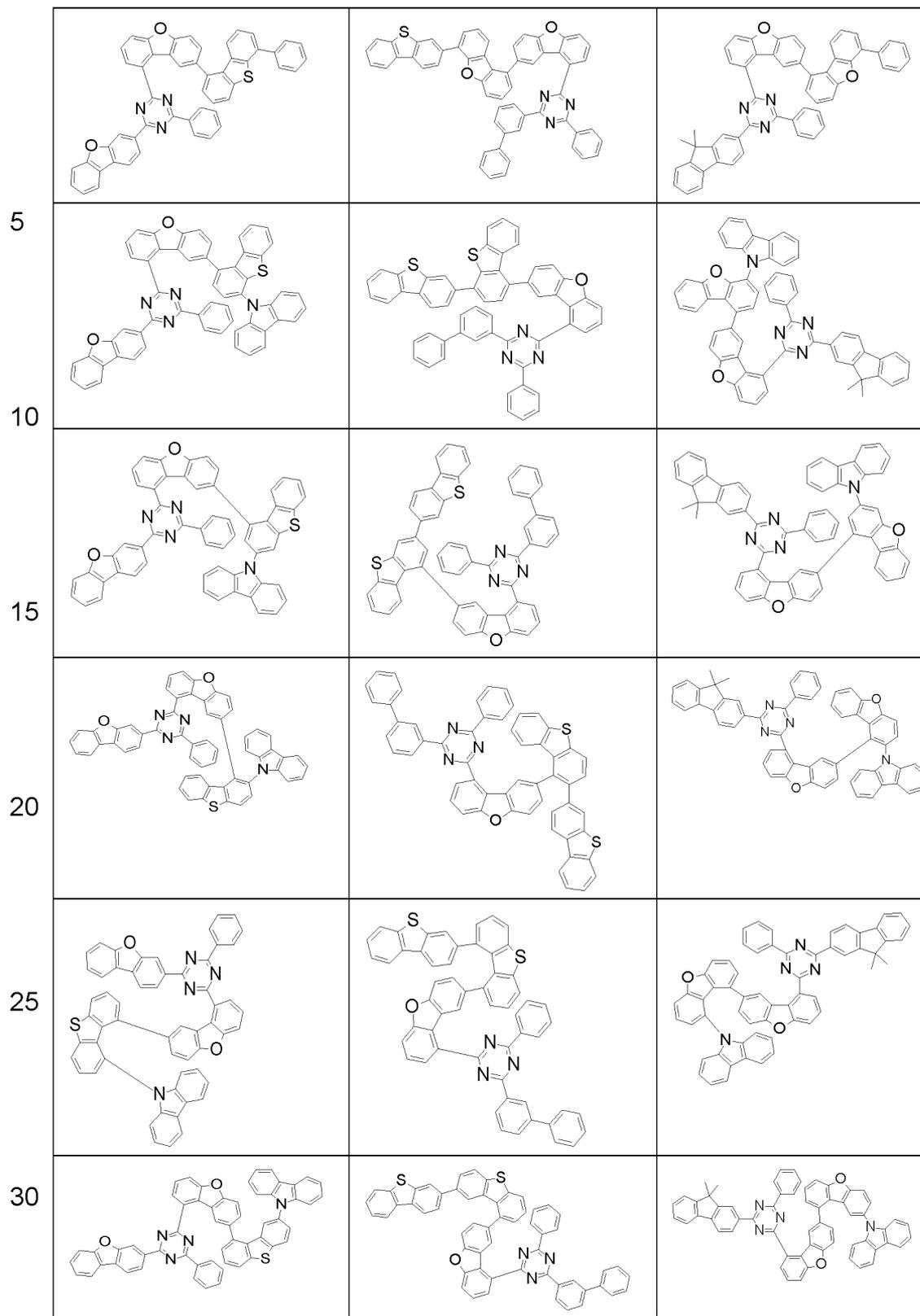


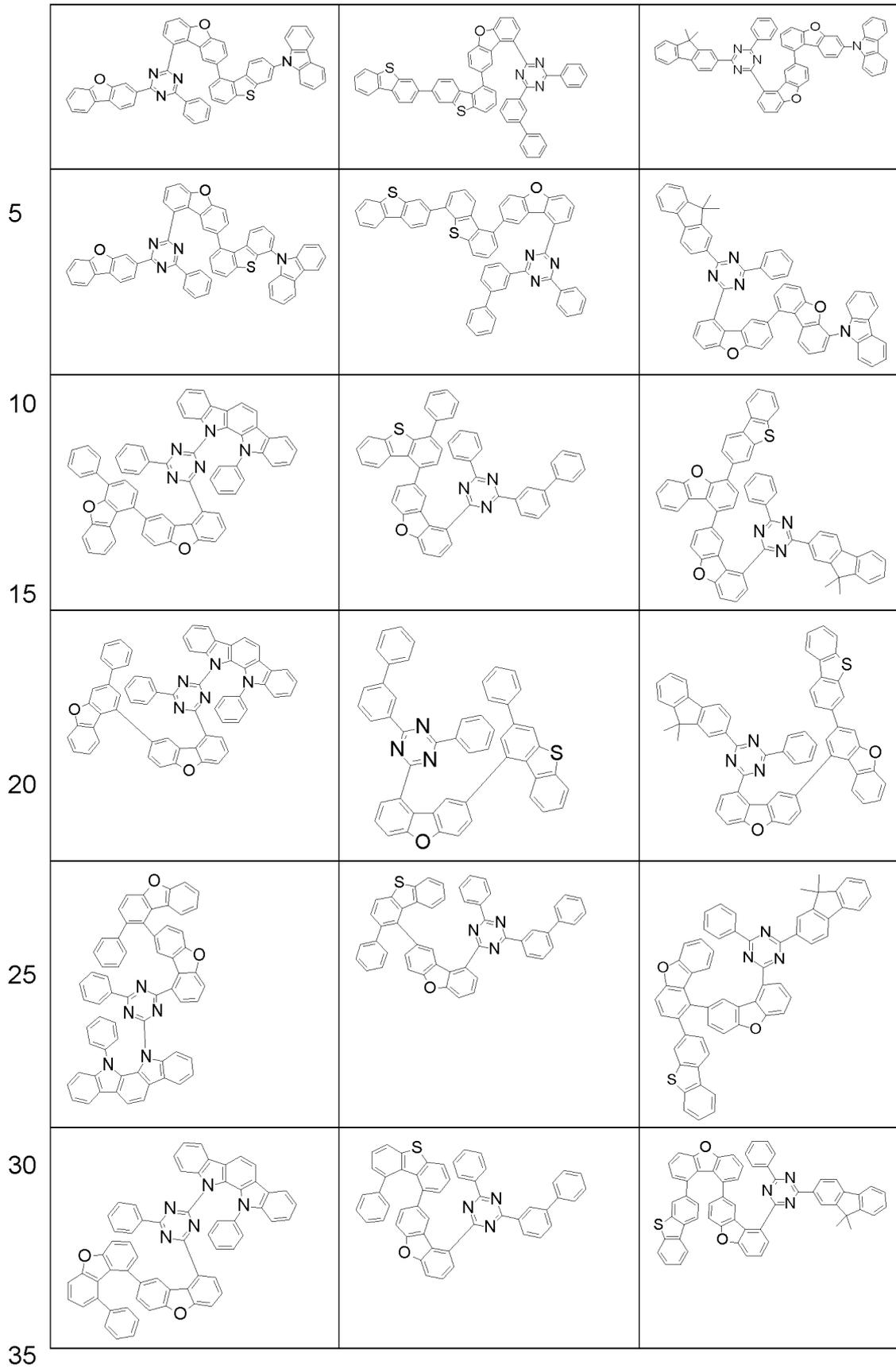


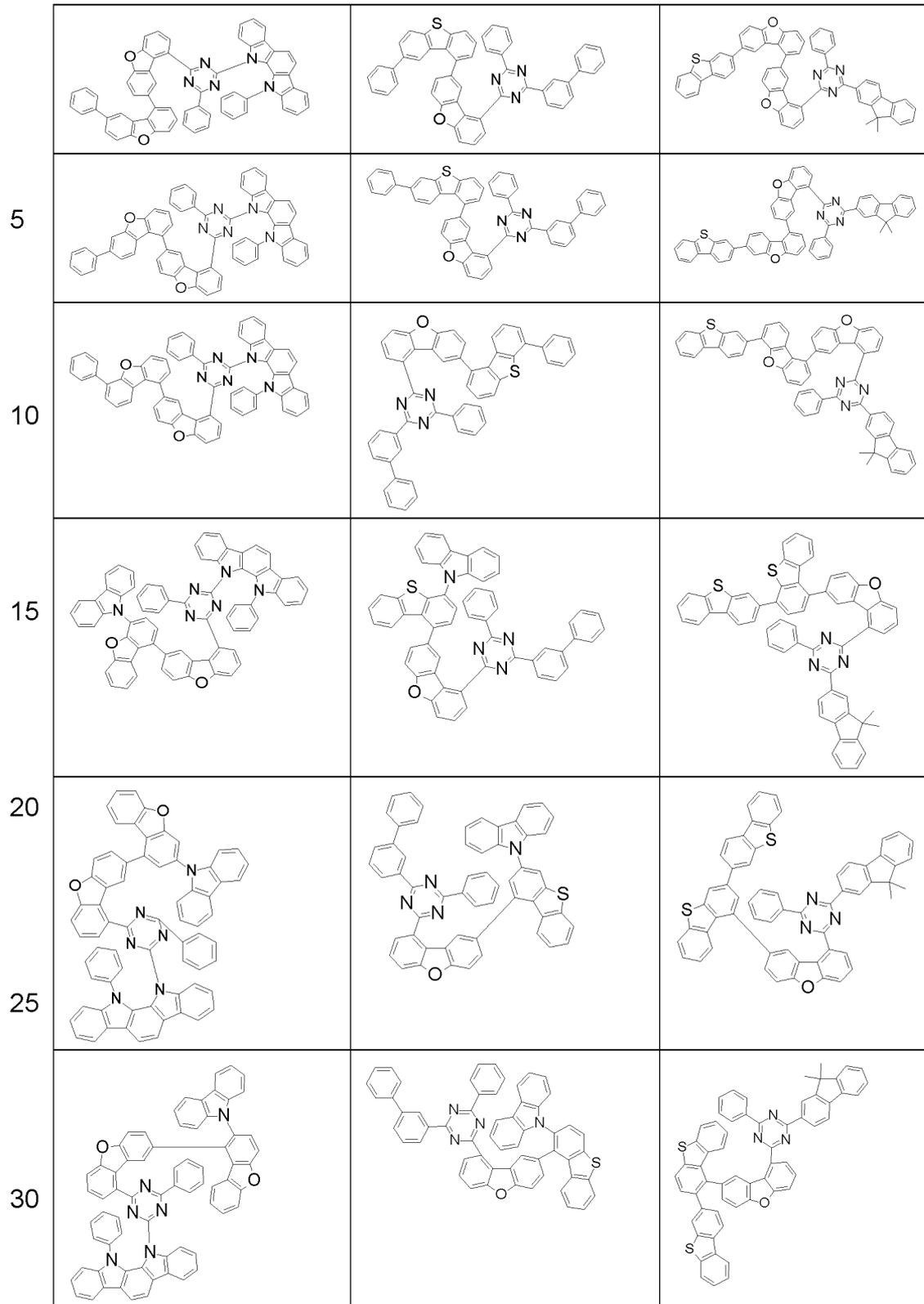


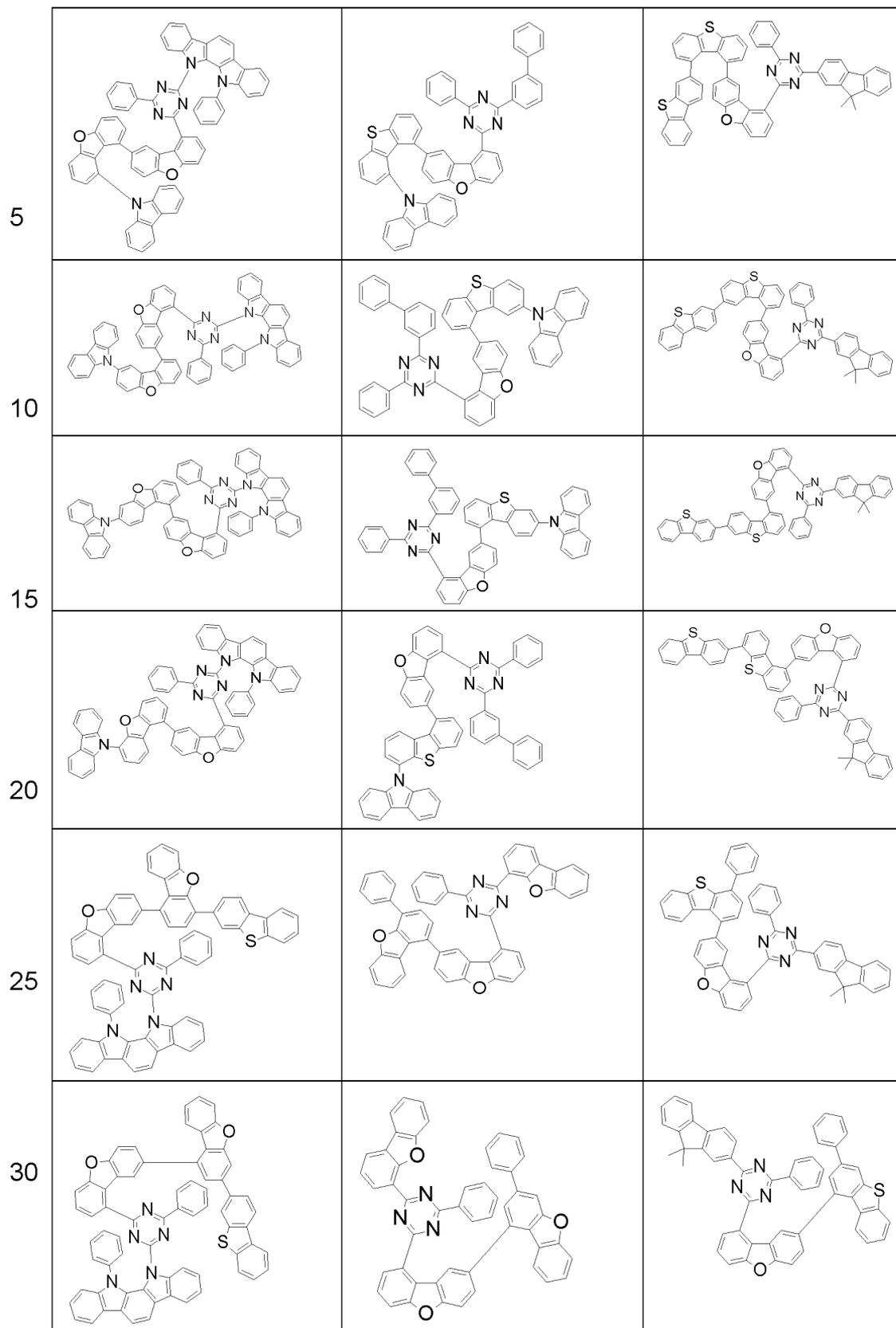
35



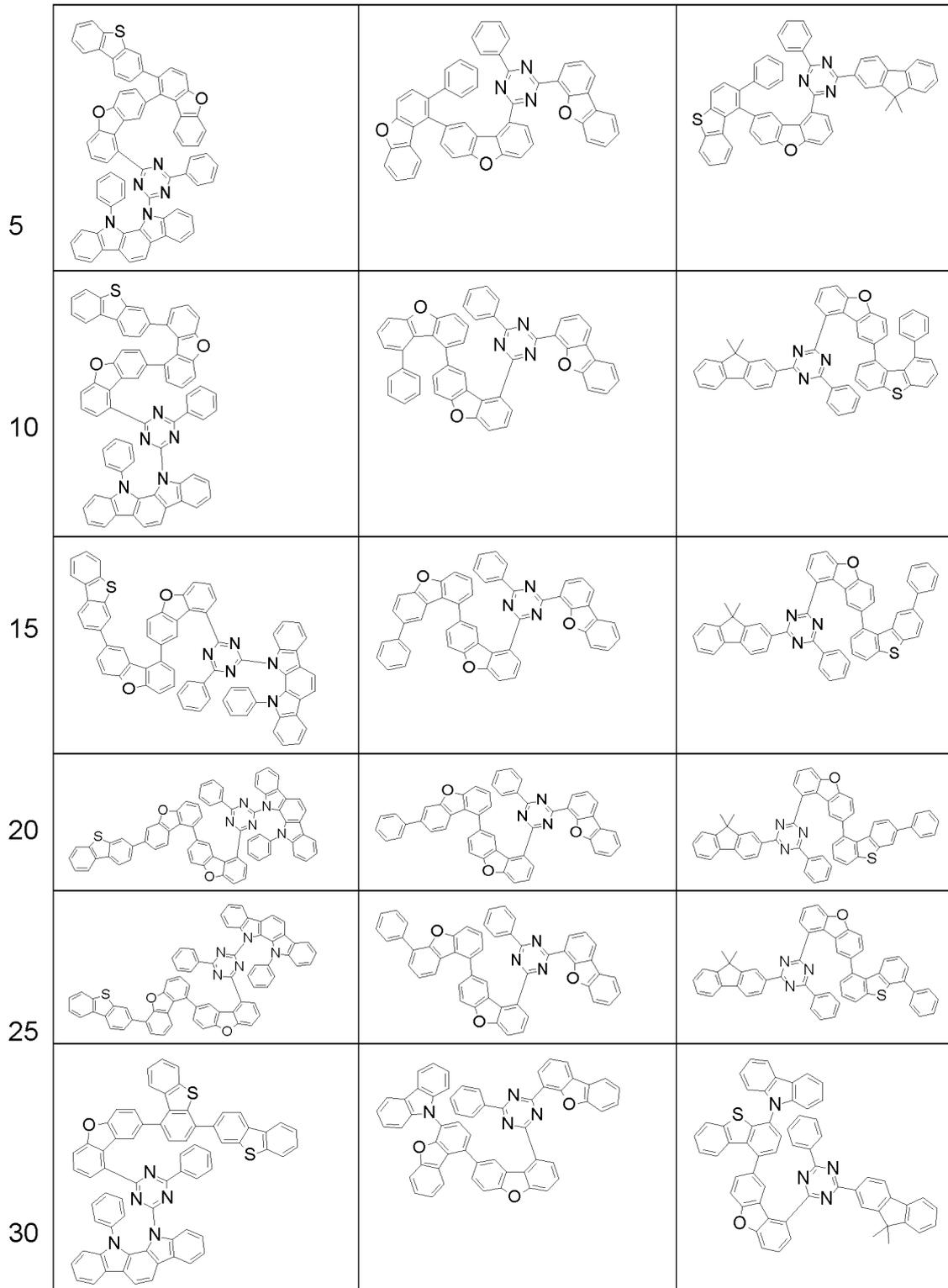


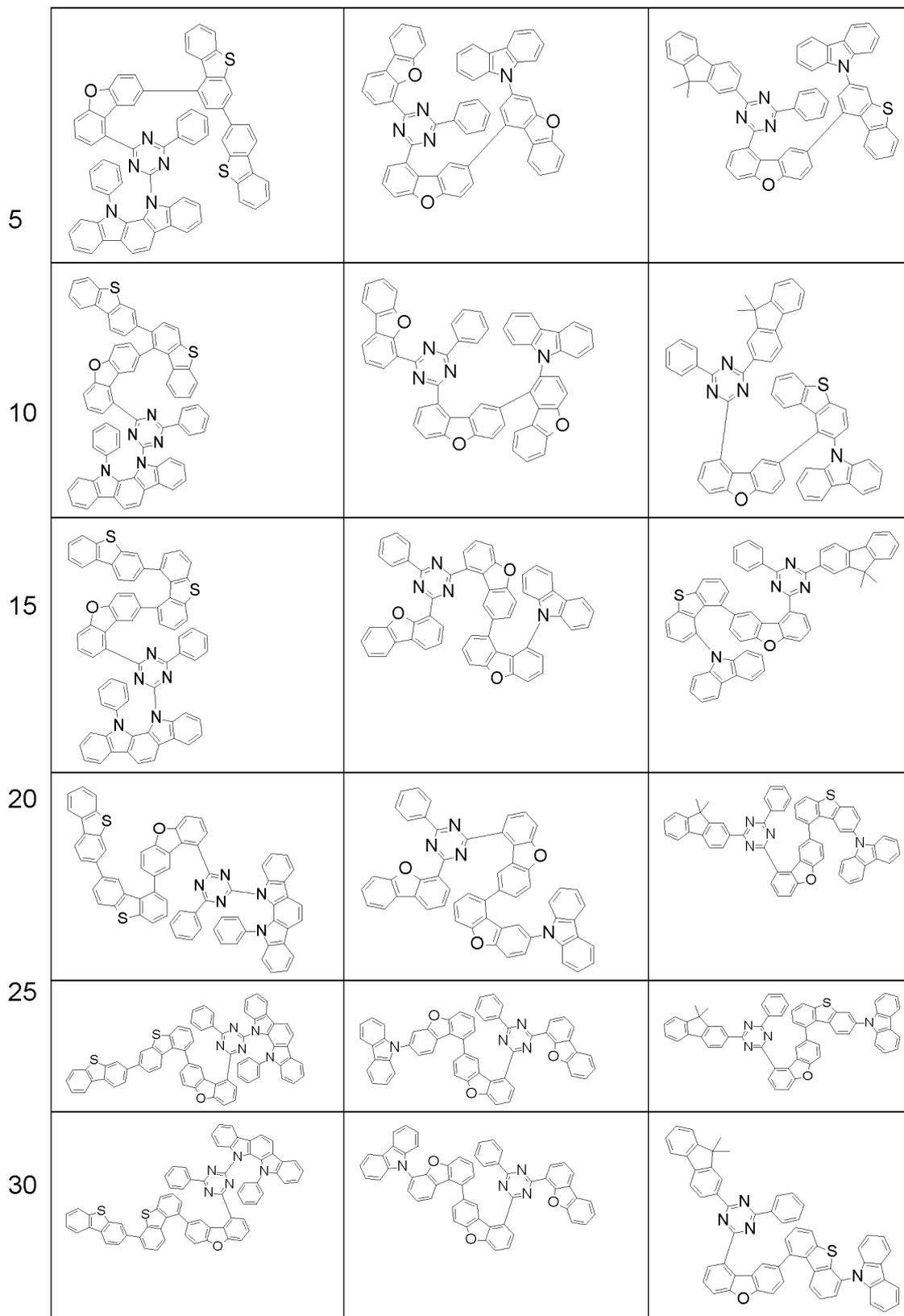






35

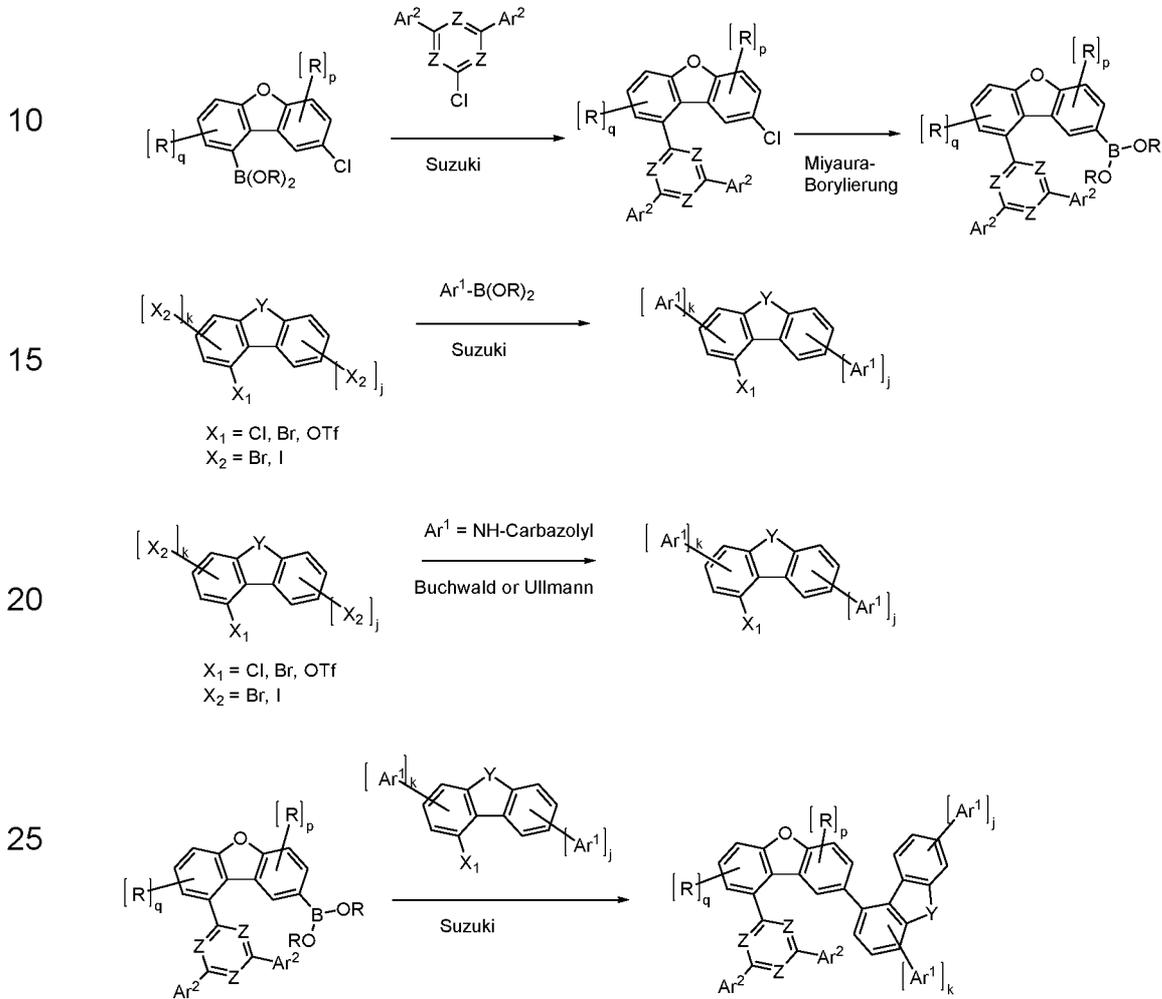




Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Bromierung, Suzuki-Kupplung, Ullmann-Kupplung, Hartwig-Buchwald-Kupplung, etc., dargestellt werden. Ein geeignetes Syntheseverfahren ist allgemein im folgenden Schema 1 dargestellt, wobei die verwendeten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

5 genannten Bedeutungen aufweisen.

Schema 1



30 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

35 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,  $\alpha$ -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, enthaltend 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 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 weiteres Matrixmaterial. Geeignete emittierende Verbindungen und weitere Matrixmaterialien sind hinten im Zusammenhang mit der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung aufgeführt. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für die Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung

in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

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

10 Eine elektronische Vorrichtung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei auch anorganische Materialien enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind. 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),  
15 organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen (DSSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs),  
20 organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“, bevorzugt aber organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), besonders bevorzugt phosphoreszierenden OLEDs.

25 Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder  
30 Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann  
35

mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissions-  
schichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere  
Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt  
weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden  
verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren  
oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit  
5 drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und  
orange oder rote Emission zeigen. Es kann sich bei der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung auch um eine  
Tandem-OLED handeln, insbesondere für weiß emittierende OLEDs.

10

Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Aus-  
führungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt  
werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektro-  
lumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1)  
15 bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen in einer  
emittierenden Schicht als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter  
oder für Emitter, die TADF (thermally activated delayed fluorescence)  
zeigen, insbesondere für phosphoreszierende Emitter. Dabei kann die  
organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht ent-  
halten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei  
20 mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße  
Verbindung als Matrixmaterial enthält. Weiterhin kann die erfindungs-  
gemäße Verbindung auch in einer Elektronentransportschicht und/oder in  
einer Lochblockierschicht eingesetzt werden.

25

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für eine phos-  
phoreszierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird,  
wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphores-  
zierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz  
im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten  
30 Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand  
> 1, insbesondere aus einem angeregten Tripletzustand. Im Sinne dieser  
Anmeldung sollen alle lumineszierenden Komplexe mit Übergangs-  
metallen oder Lanthaniden, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupfer-  
komplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

35

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  
 5 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089,  
 WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO  
 2011/066898, WO 2011/157339, WO 2012/007086, WO 2014/008982,  
 WO 2014/023377, WO 2014/094961, WO 2014/094960, WO  
 2015/036074, WO 2015/104045, WO 2015/117718, WO 2016/015815,  
 10 WO 2016/124304, WO 2017/032439, WO 2018/011186 und WO  
 2018/041769, WO 2019/020538, WO 2018/178001, WO 2019/115423 und  
 WO 2019/158453 entnommen werden. Generell eignen sich alle phospho-  
 reszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phos-  
 phoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf  
 dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der  
 15 Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende  
 Komplexe verwenden.

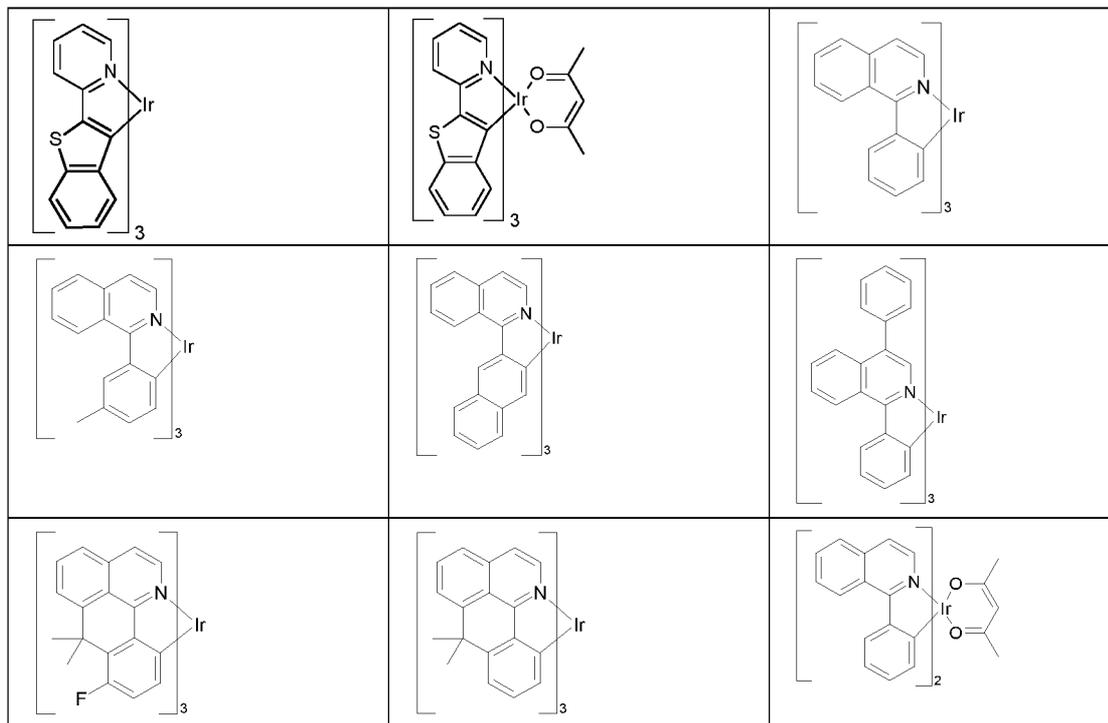
Beispiele für phosphoreszierende Dotanden sind nachfolgend aufgeführt.

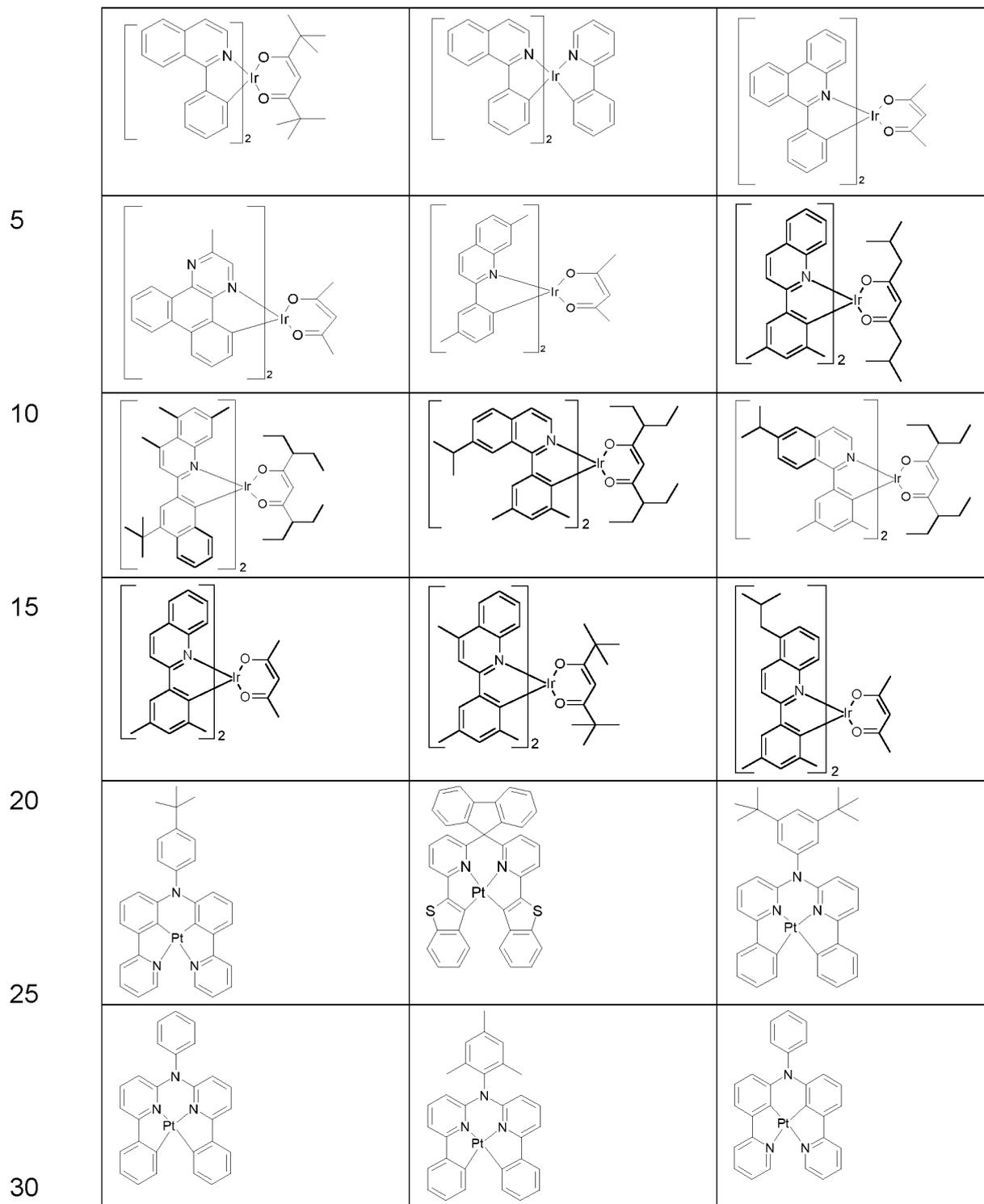
20

25

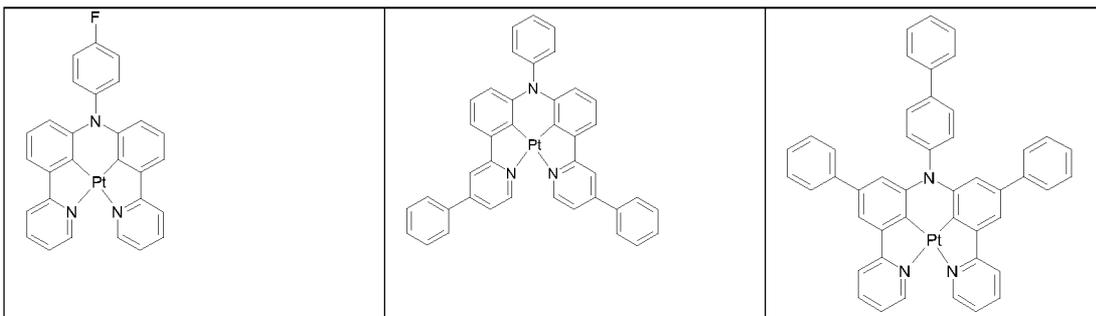
30

35

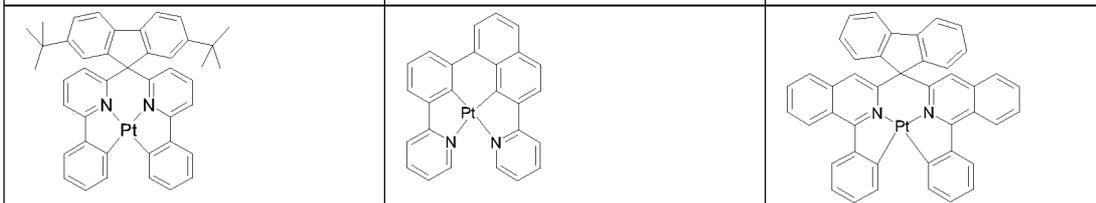




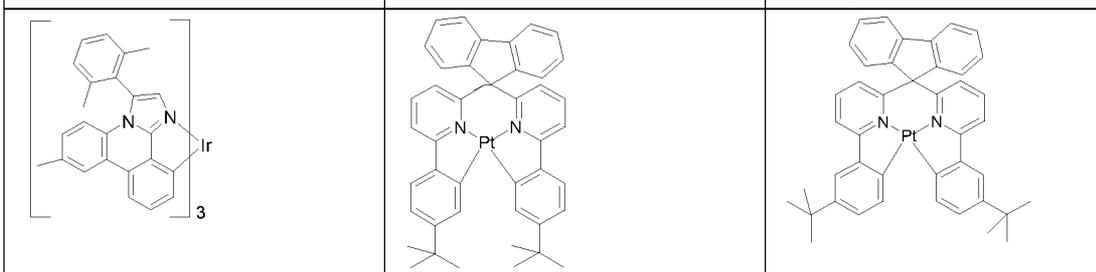
5



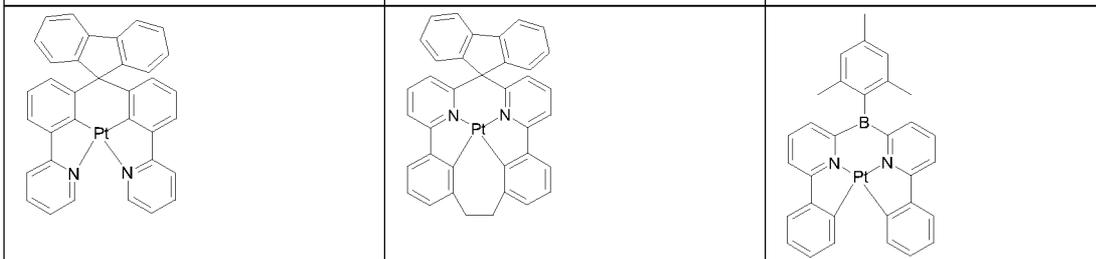
10



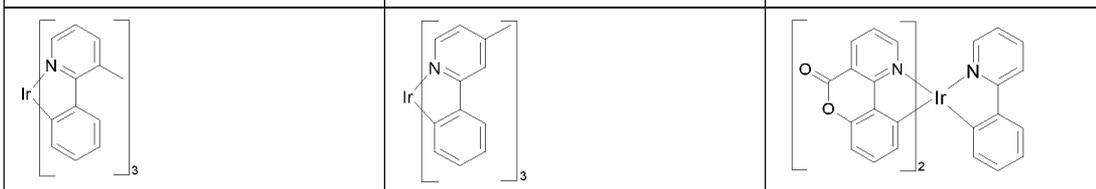
15



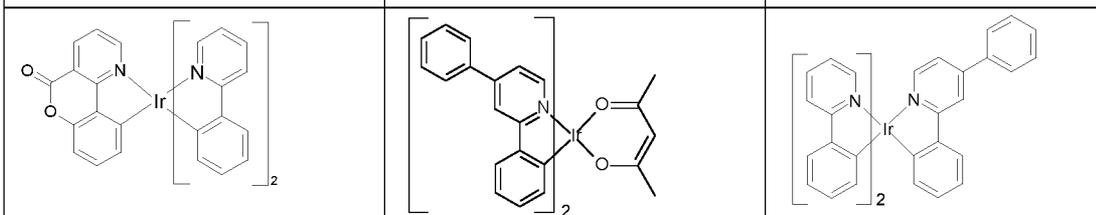
20



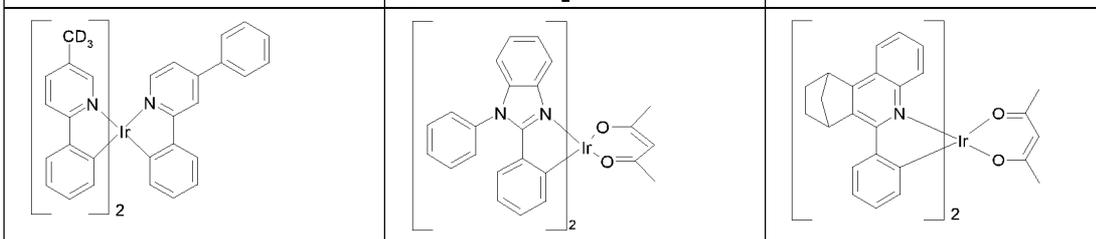
25



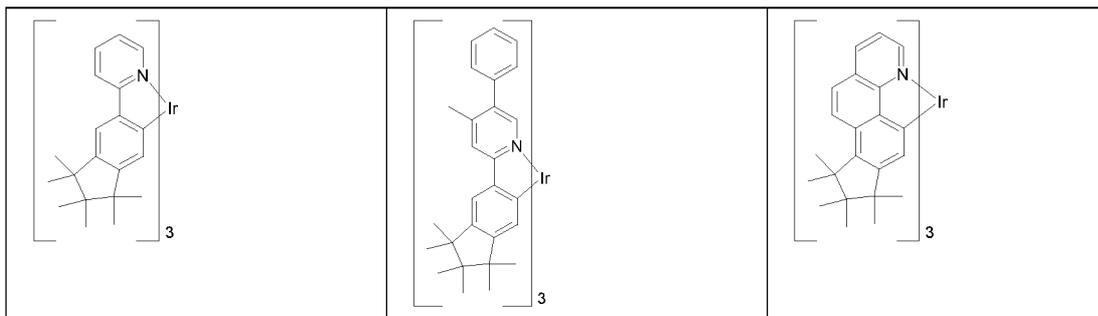
30



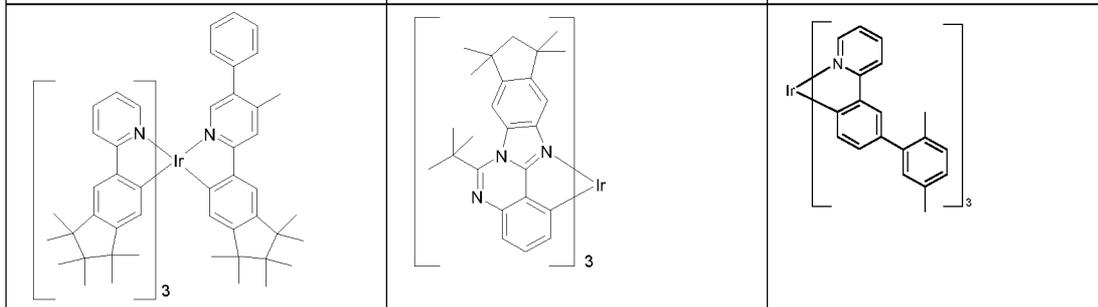
35



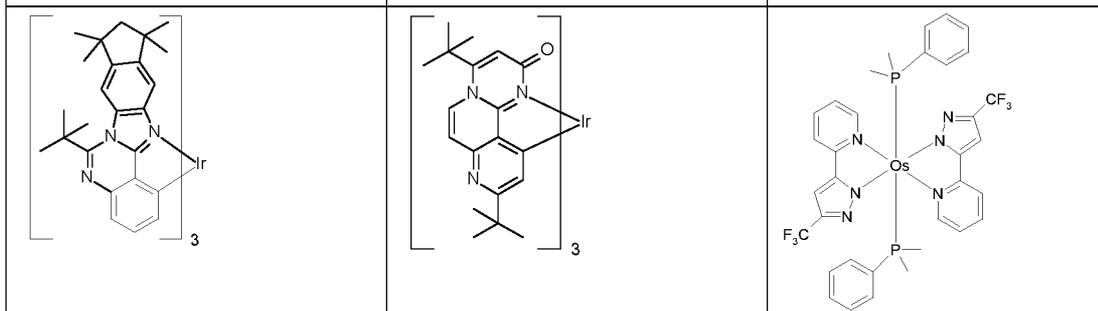
5



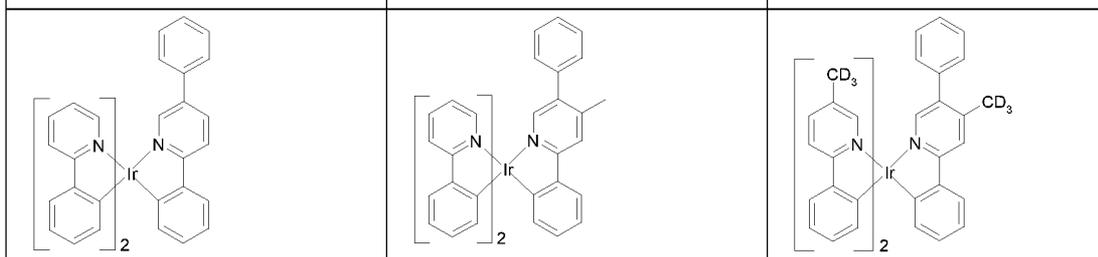
10



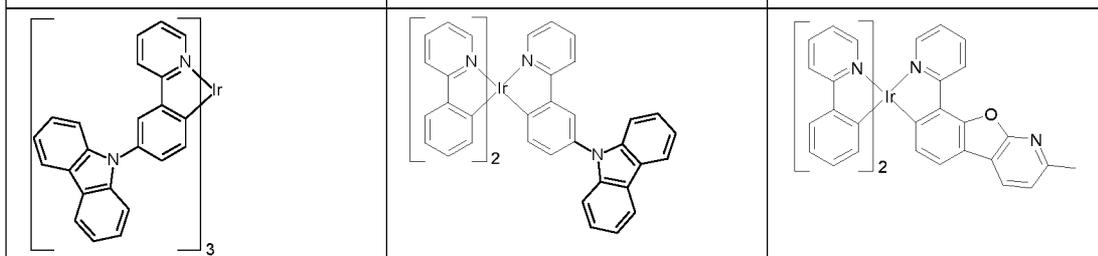
15



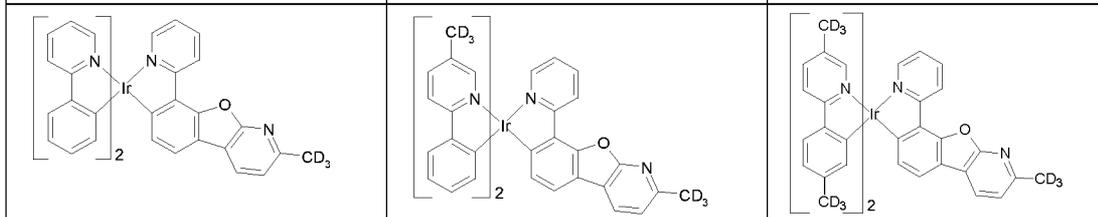
20



25

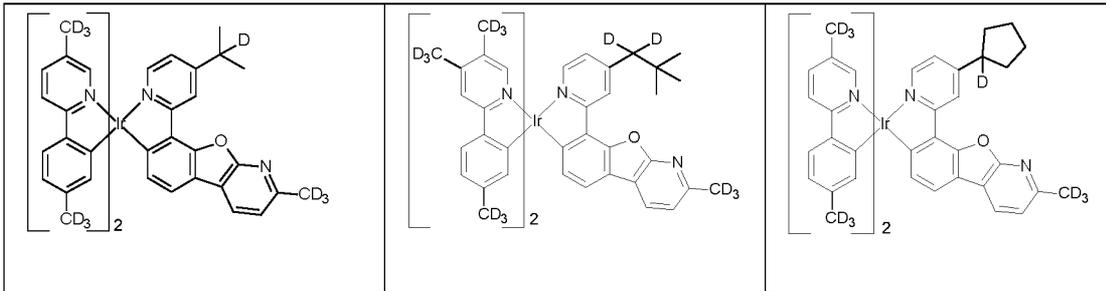


30

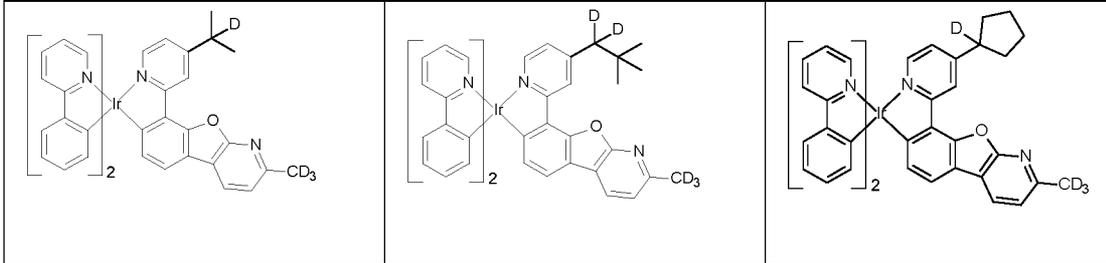


35

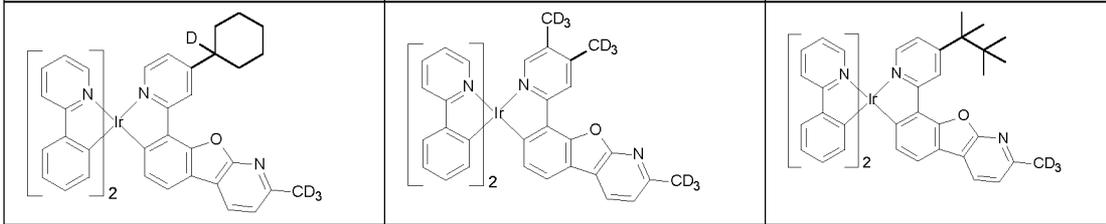
5



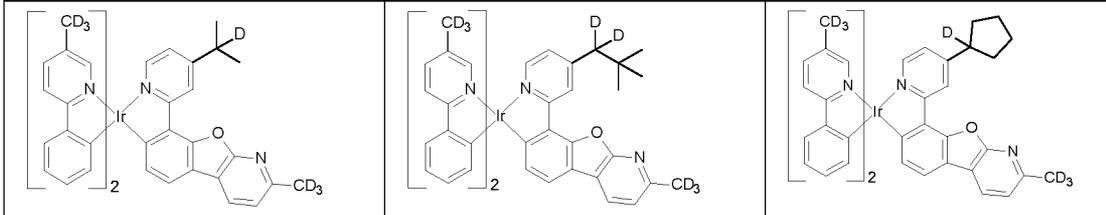
10



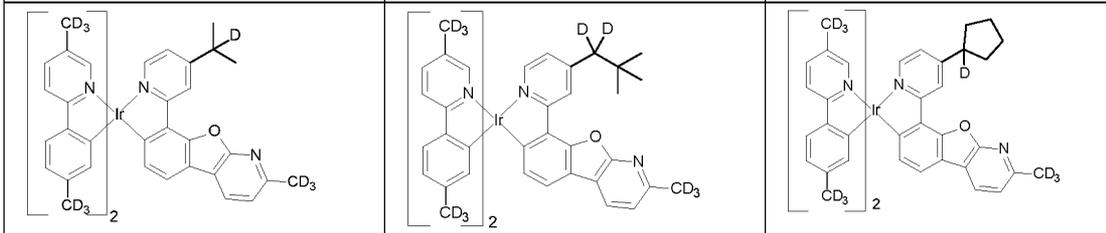
15



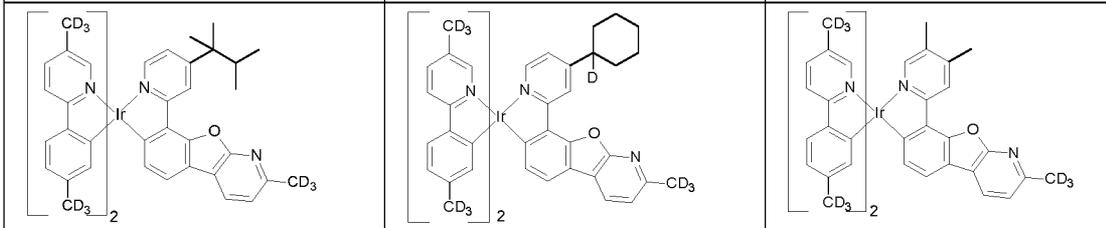
20



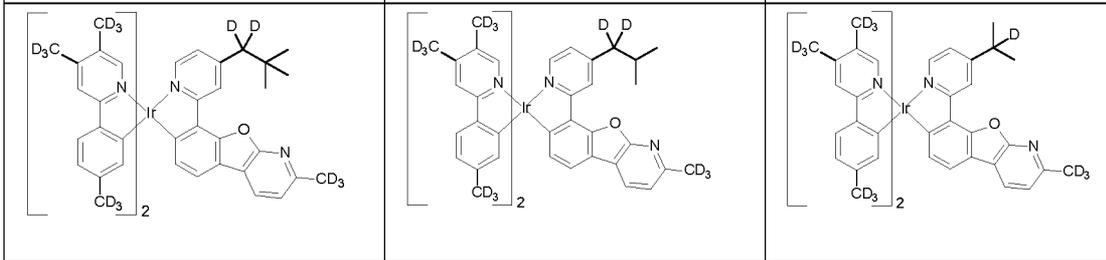
25



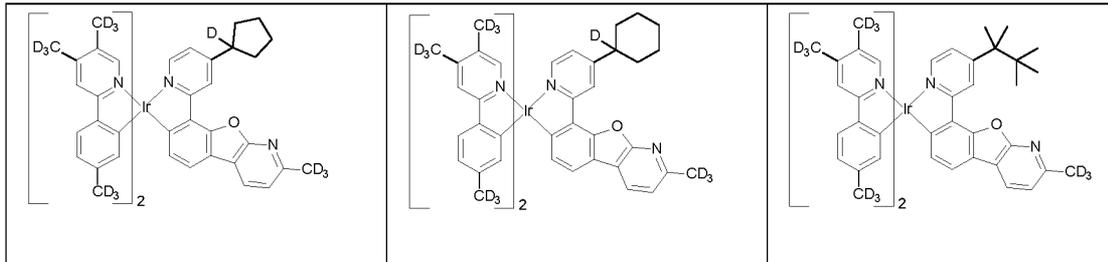
30



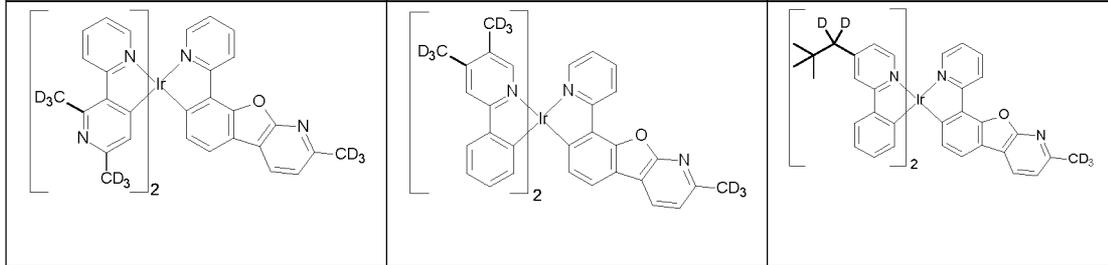
35



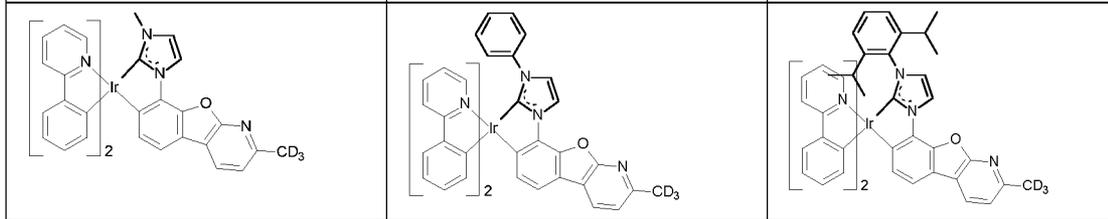
5



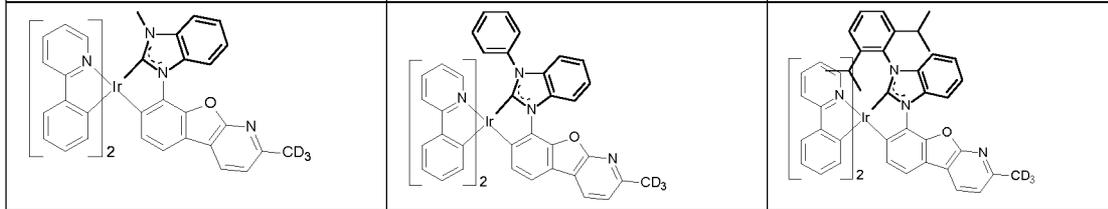
10



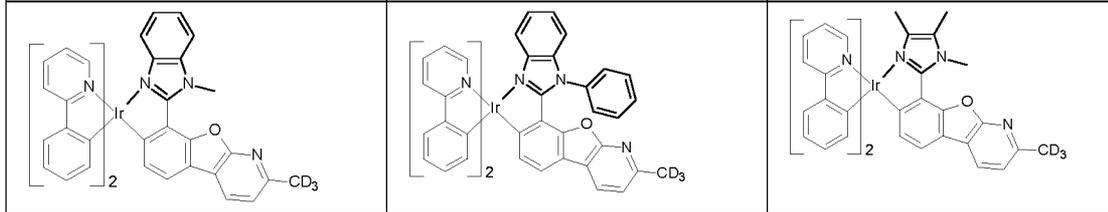
15



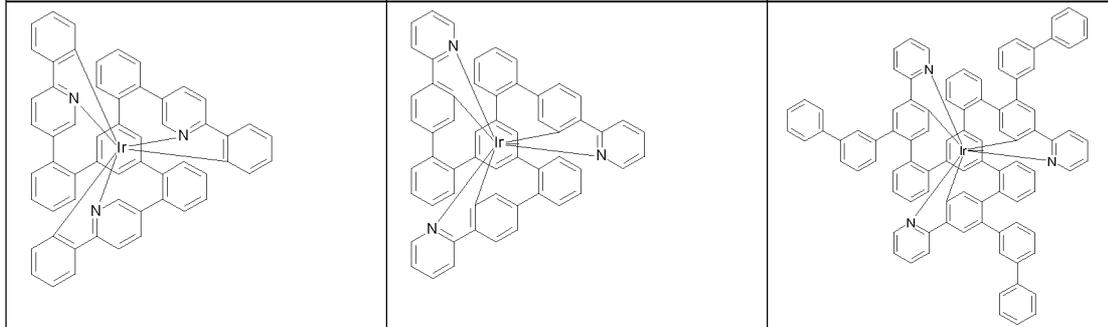
20



25

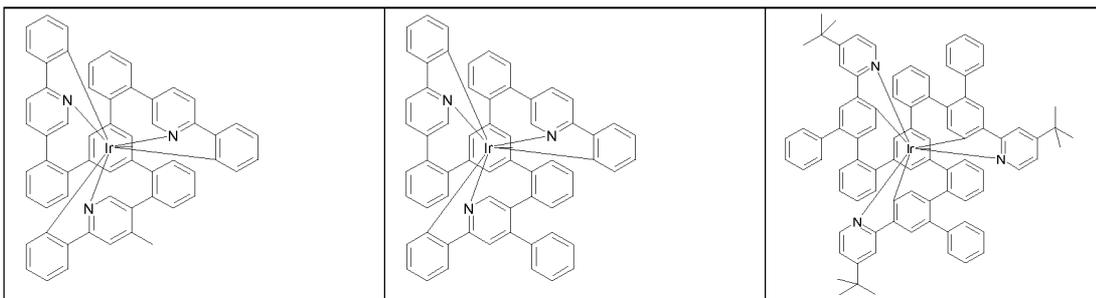


30

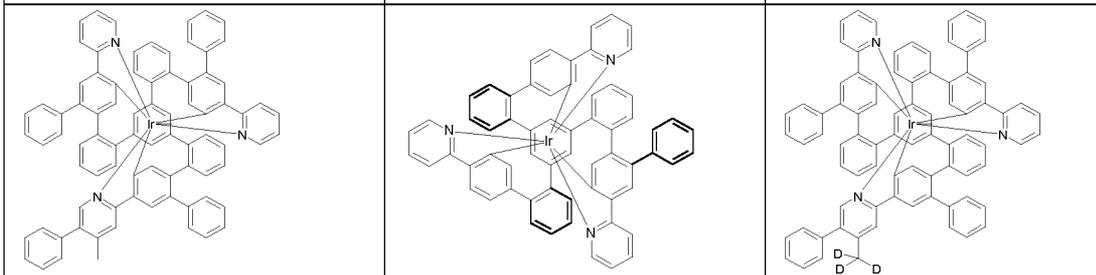


35

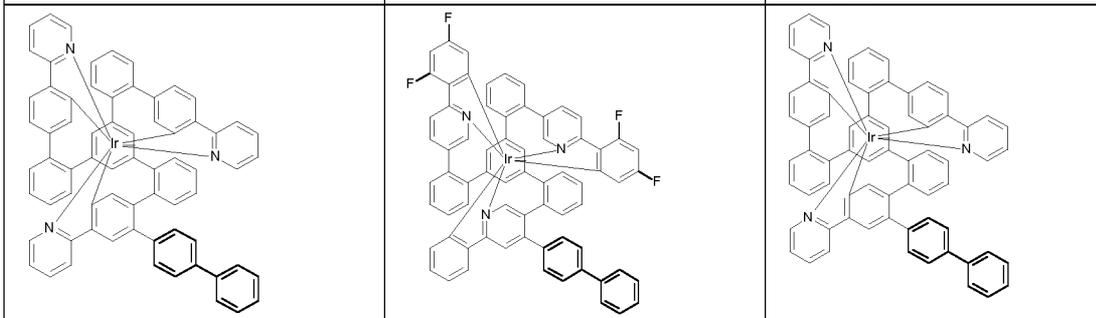
5



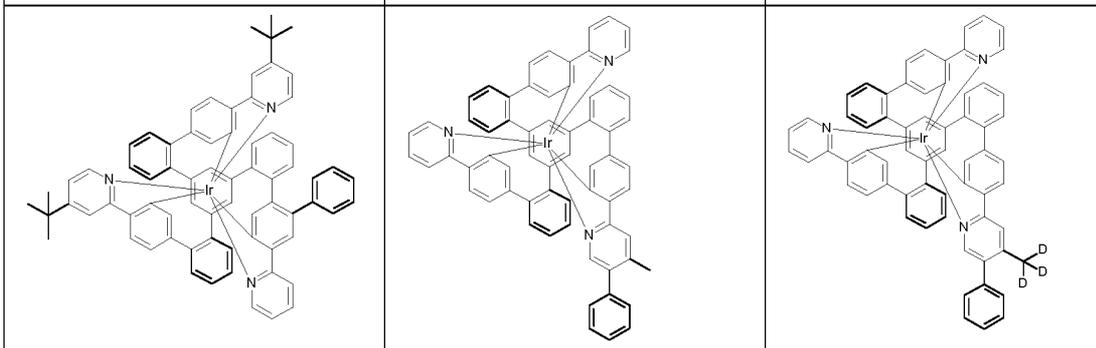
10



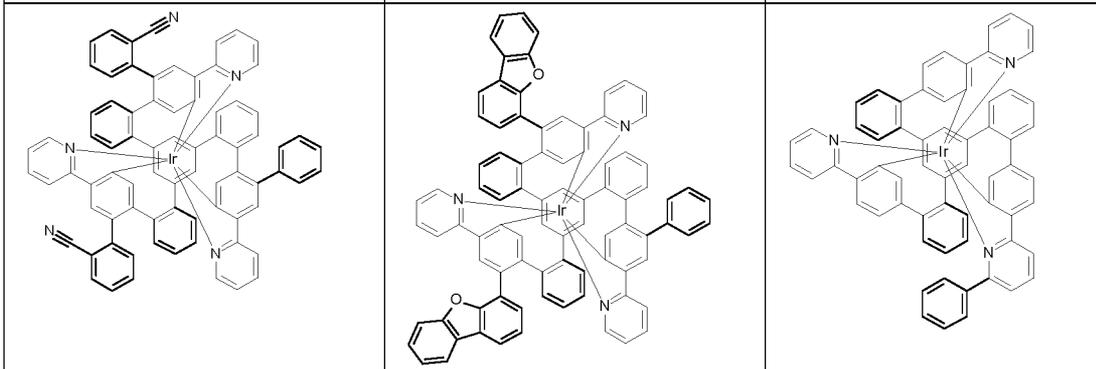
15



20



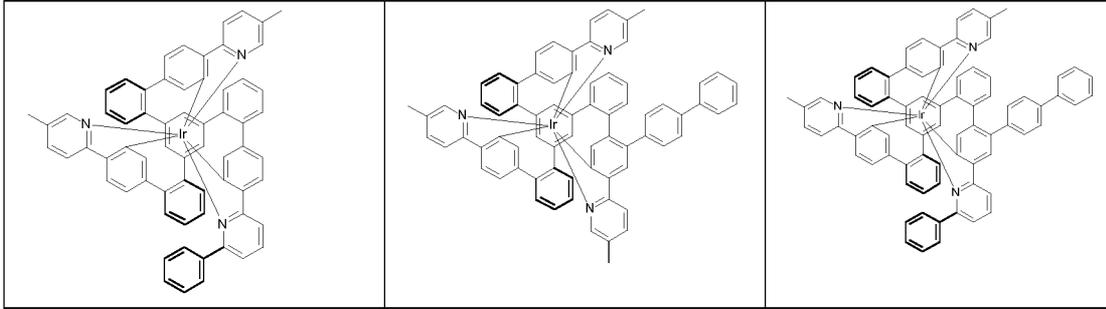
25



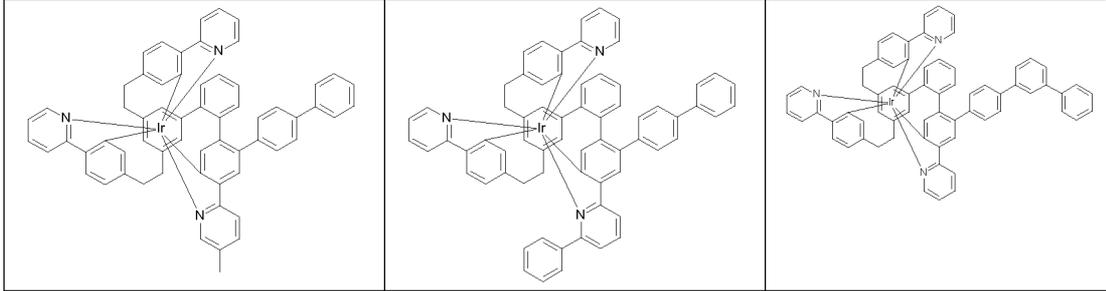
30

35

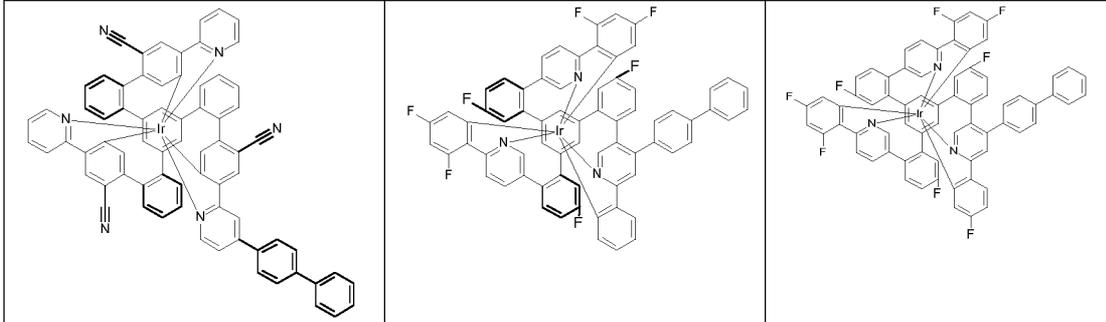
5



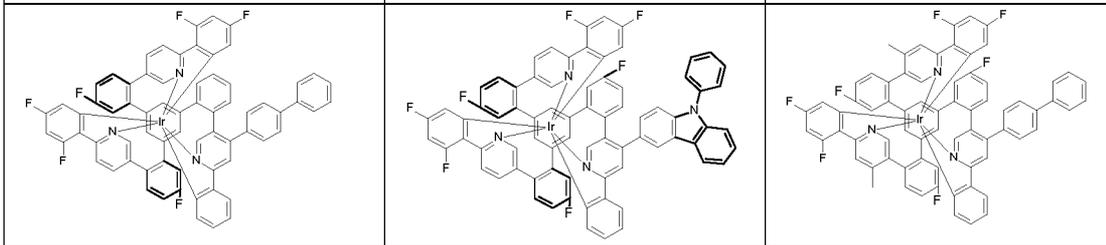
10



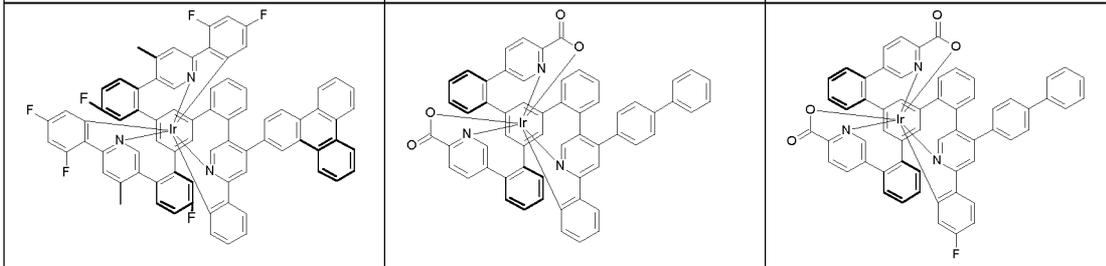
15



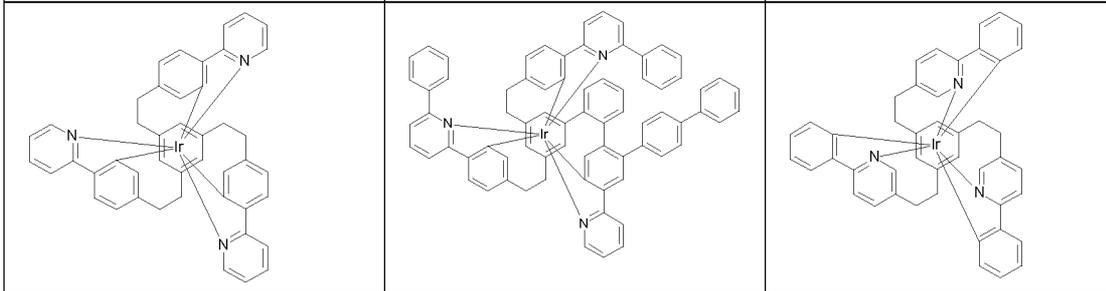
20



25

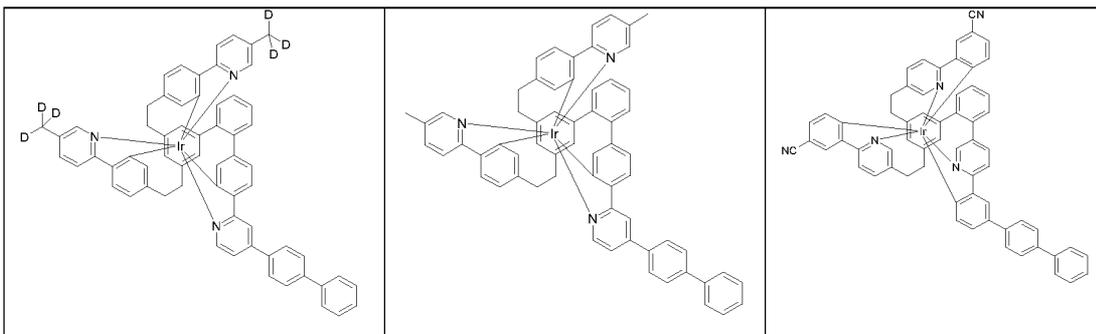


30

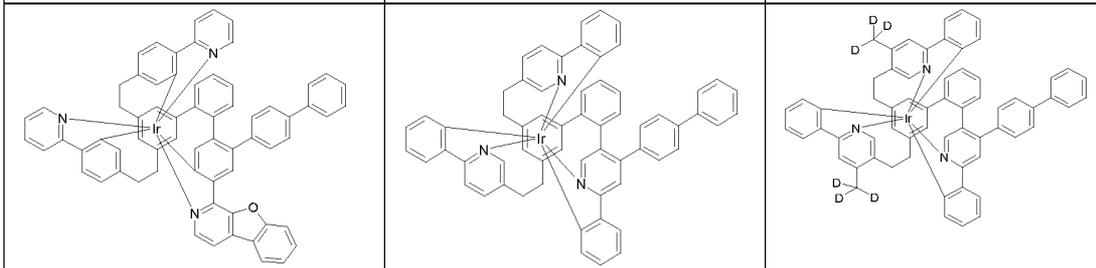


35

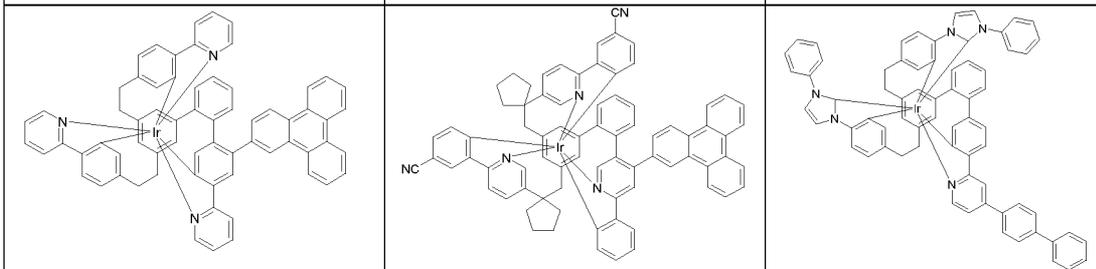
5



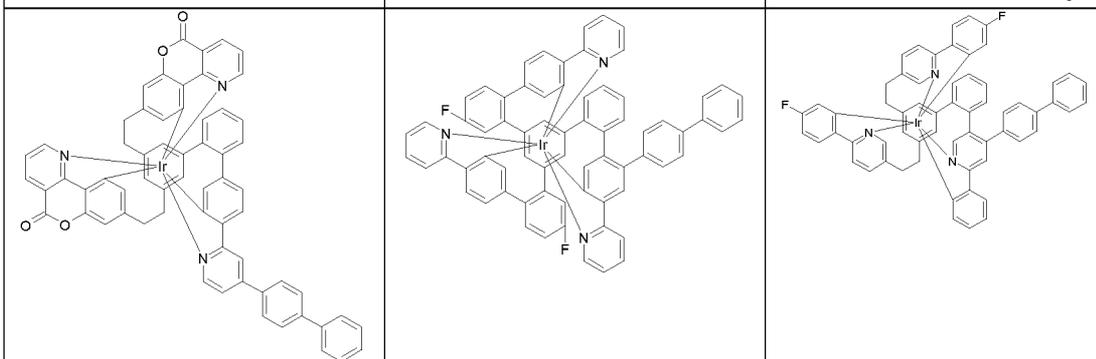
10



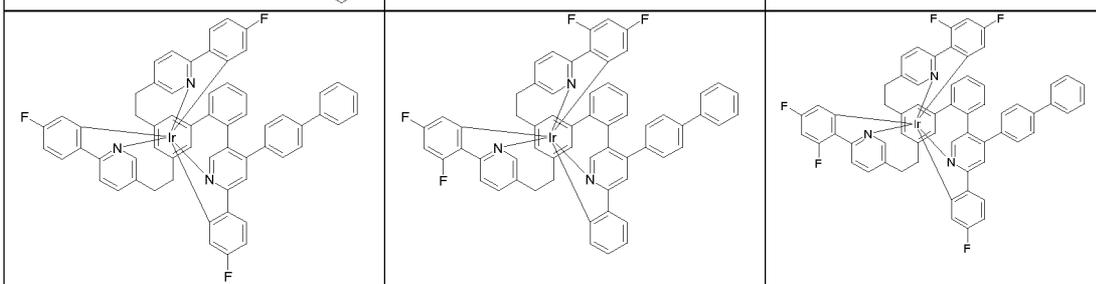
15



20



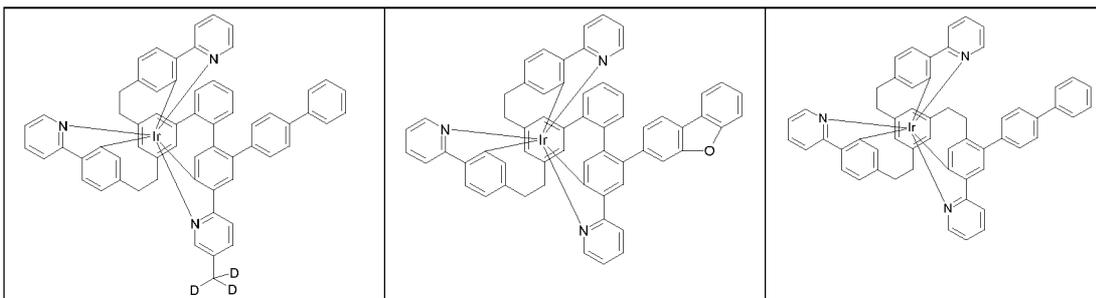
25



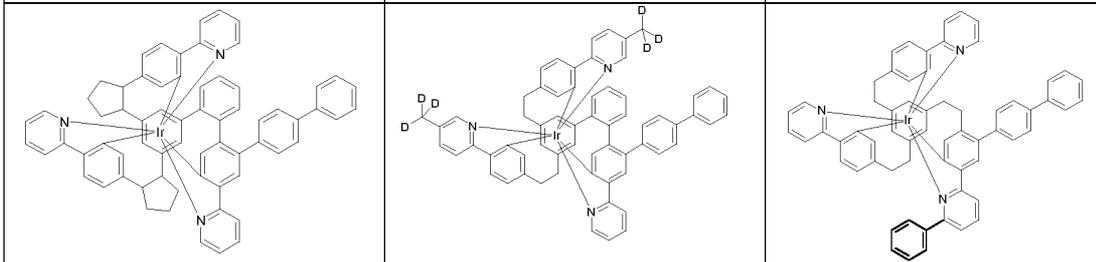
30

35

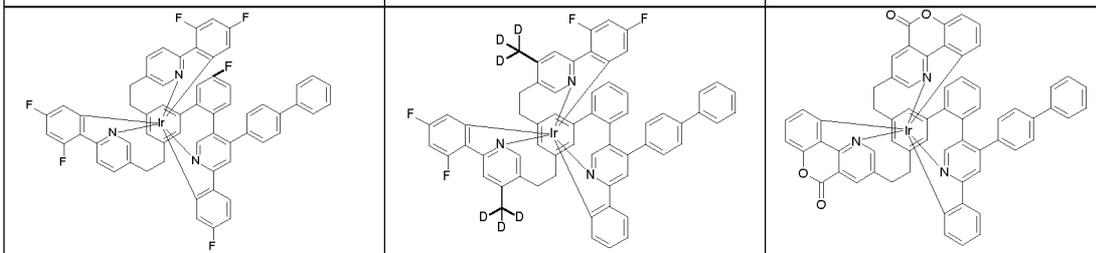
5



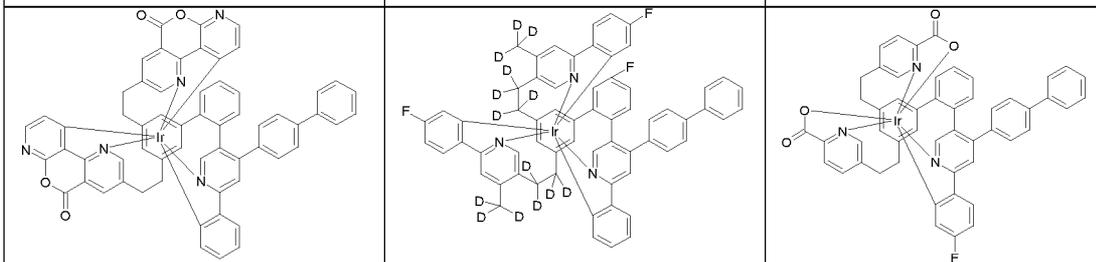
10



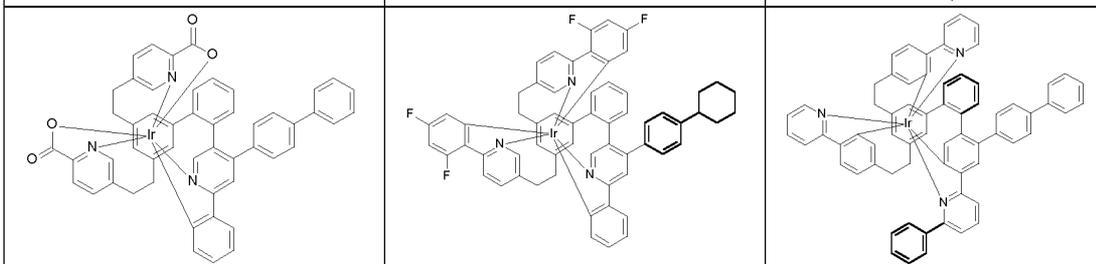
15



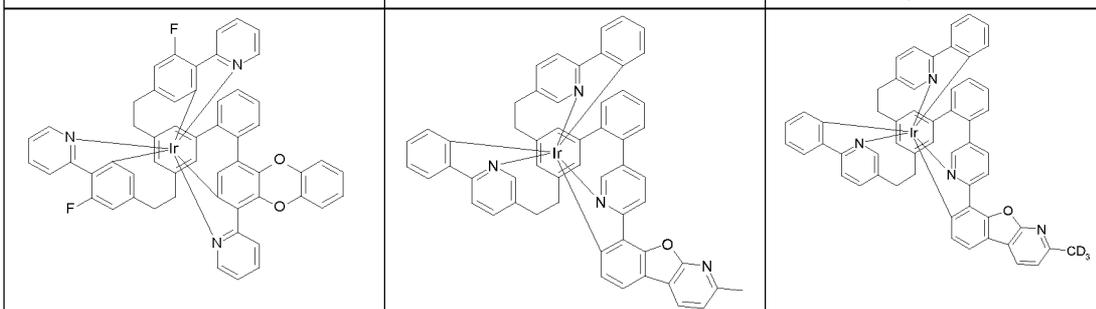
20



25

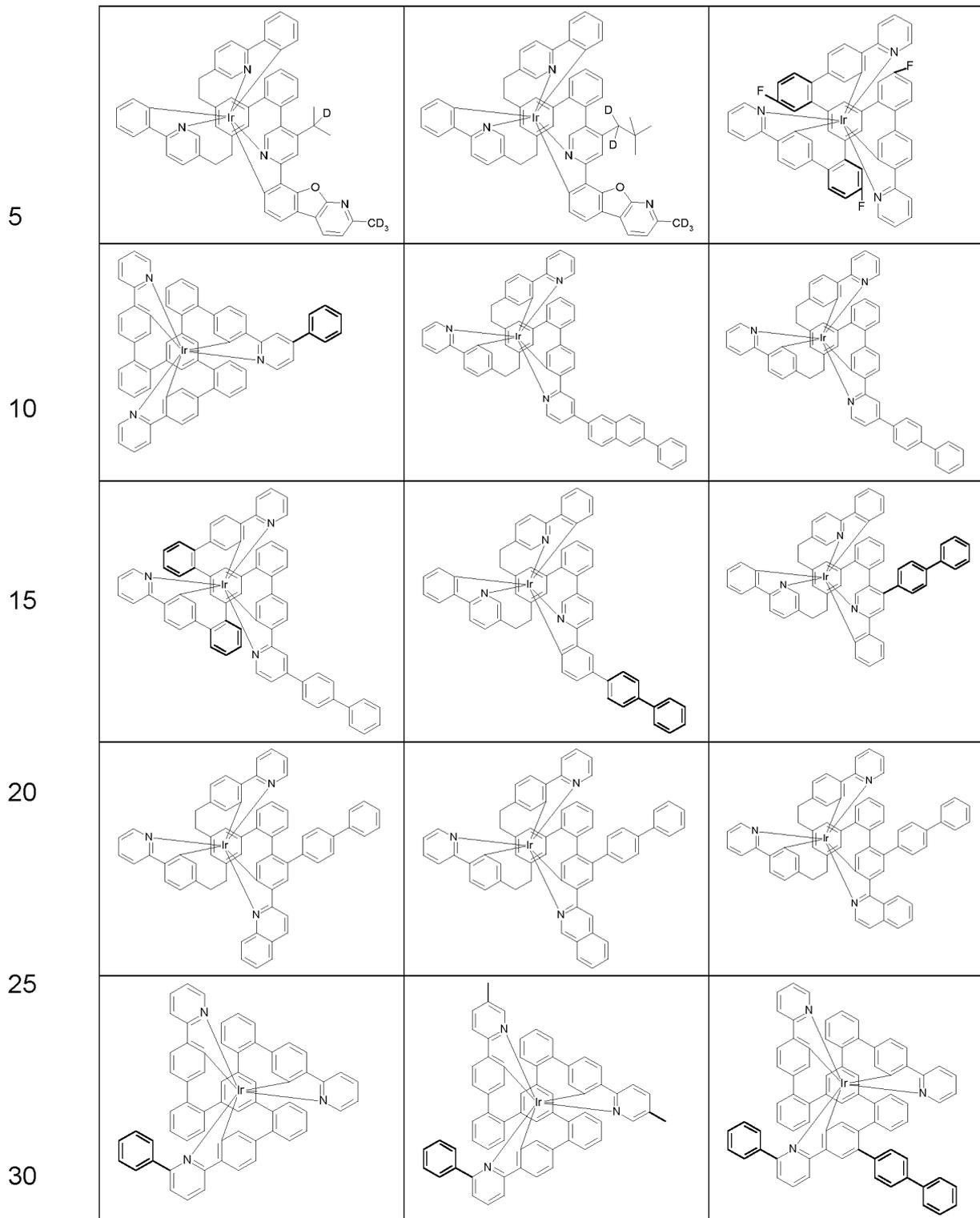


30



35

-79-



Die Mischung aus der erfindungsgemäßen Verbindung und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise  
 35 zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60

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

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder WO 2013/041176, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109, WO 2011/000455, WO 2013/041176 oder WO 2013/056776, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754, WO 2008/056746, WO 2010/015306, WO 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 2011/060867, WO 2011/088877 und WO 2012/143080, Triphenylenderivate, z. B. gemäß WO 2012/048781, 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 emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein oder eine Verbindung, die nicht oder nicht in wesentlichem Umfang am

-81-

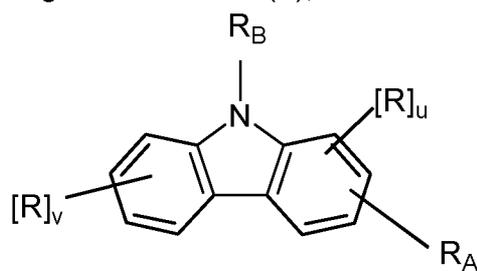
Ladungstransport teilnimmt, wie beispielsweise in WO 2010/108579 beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Materialien in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial eingesetzt, insbesondere mit einem lochtransportierenden Matrixmaterial. Bevorzugte Co-Matrixmaterialien sind gewählt aus der Gruppe der Carbazol- und Triarylamin-derivate, insbesondere der Biscarbazole, der verbrückten Carbazole, der Triarylamine, der Dibenzofuran-Carbazol-Derivate bzw. Dibenzofuran-Amin-Derivate und der Carbazolamine.

10

Bevorzugte lochtransportierende Matrixmaterialien sind Verbindungen der folgenden Formel (9),

15



Formel (9)

20

wobei R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Ar<sup>i</sup> die oben aufgeführten Bedeutungen aufweisen und für die weiteren verwendeten Symbole und Indizes gilt:

25

R<sub>A</sub> ist H, -L<sup>3</sup>-Ar<sup>5</sup> oder -L<sup>1</sup>-N(Ar<sup>i</sup>)<sub>2</sub>;

R<sub>B</sub> ist Ar<sup>4</sup> oder -L<sup>2</sup>-N(Ar<sup>i</sup>)<sub>2</sub>;

30

L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

35

L<sup>3</sup> ist eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei ein Sub-

-82-

stituent  $R^1$  mit einem Substituenten R am Carbazol einen Ring bilden kann;

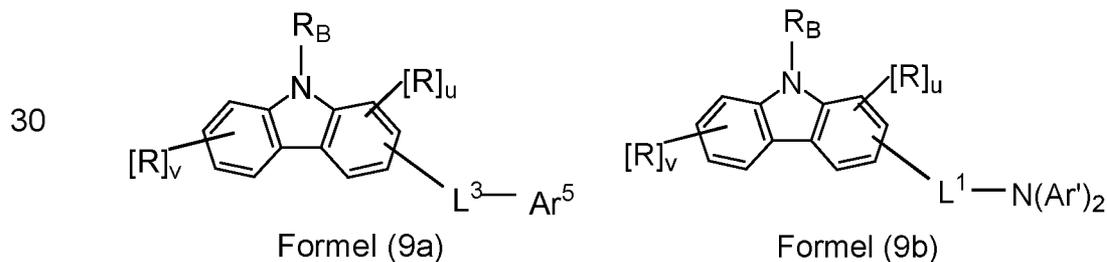
5  $Ar^4$  ist ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann;

10  $Ar^5$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein unsubstituiertes oder substituiertes 9-Aryl-carbazolyl oder ein unsubstituiertes oder substituiertes Carbazol-9-yl, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann und wobei unabhängig voneinander ein- oder mehrmals jeweils zwei Reste  $R^1$  oder ein Rest  $R^1$  zusammen mit einem Rest R einen monocyclischen oder polycyclischen, aliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Ring bilden können, wobei Aryl ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen bedeutet, das durch  $R^1$  substituiert sein kann;

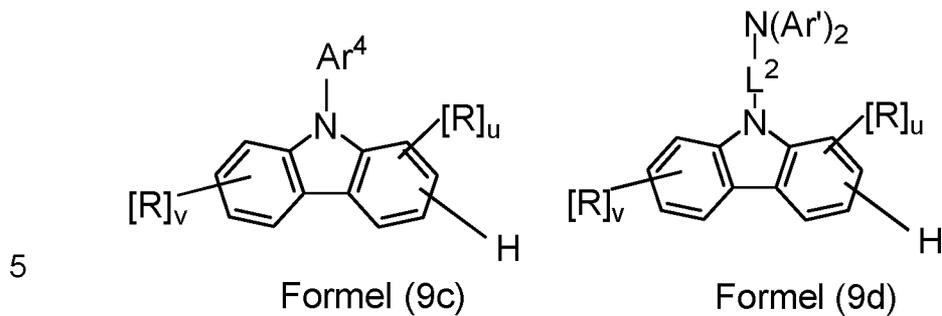
20 u bedeutet unabhängig voneinander bei jedem Auftreten 0, 1, 2 oder 3;

v bedeutet unabhängig voneinander bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3 oder 4.

25 Verbindungen der Formel (9) können durch die folgenden Formeln (9a), (9b), (9c) und (9d) dargestellt werden,



35

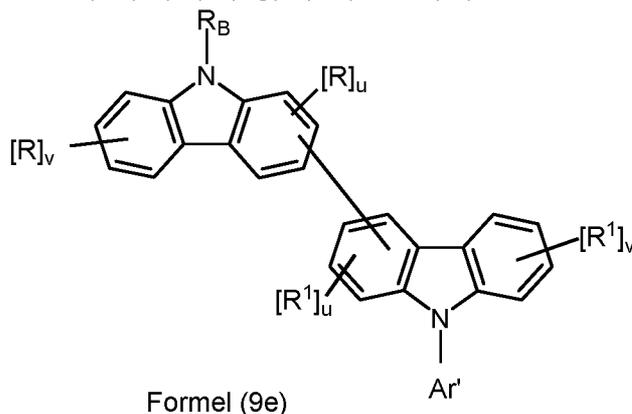


wobei L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, Ar', Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, R, u und v die zuvor oder nachfolgend genannte Bedeutung aufweisen.

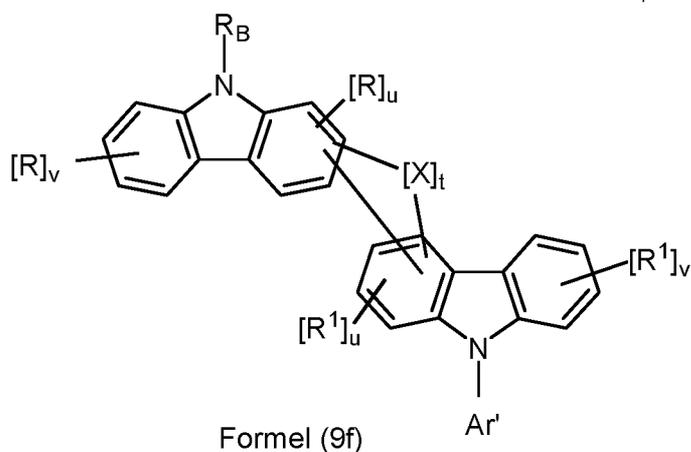
10

Bevorzugte Verbindungen der Formel (9) bzw. (9a) sind Verbindungen der Formeln (9e), (9f), (9g), (9h) und (9i),

15



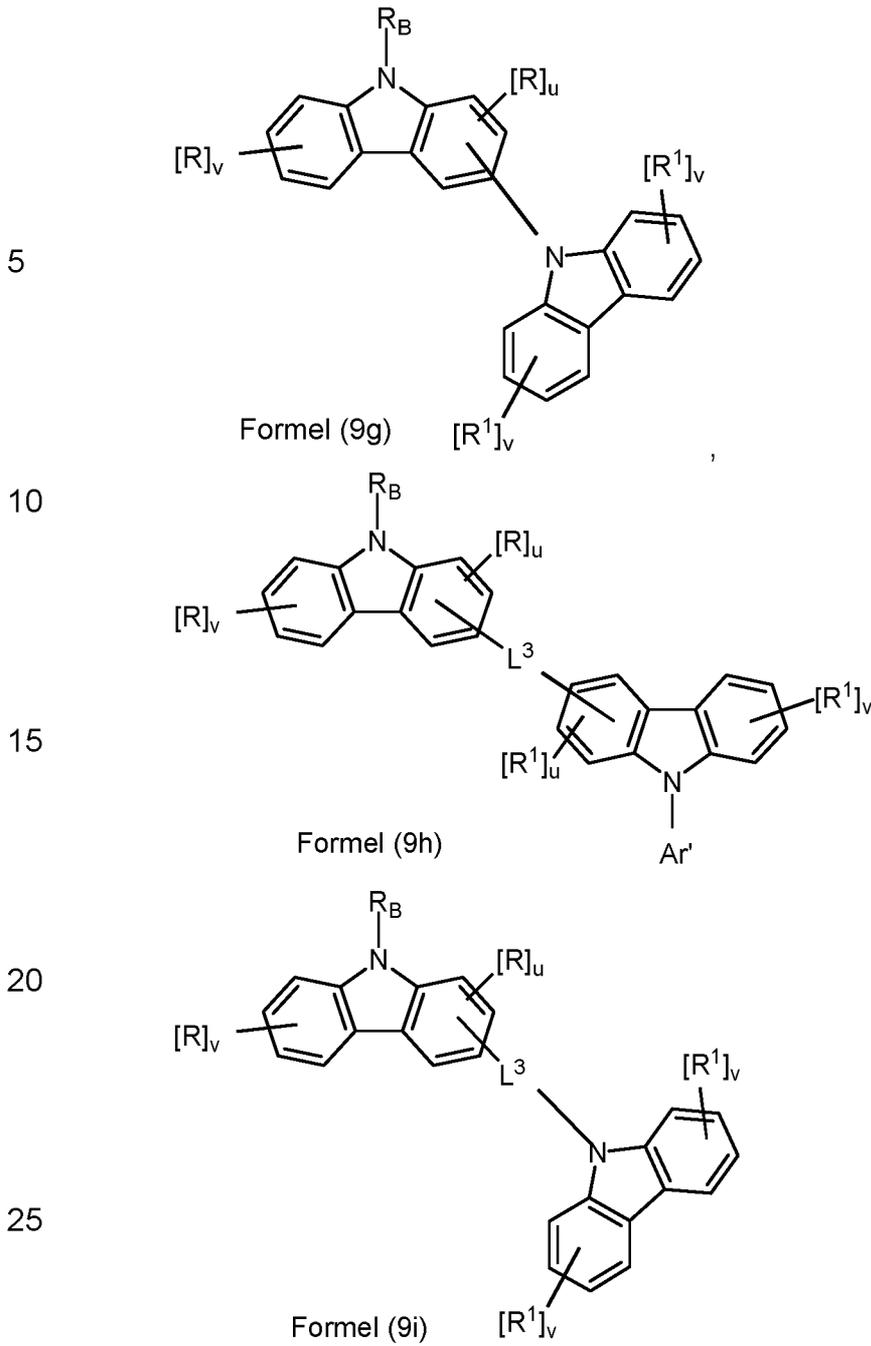
20



25

30

35

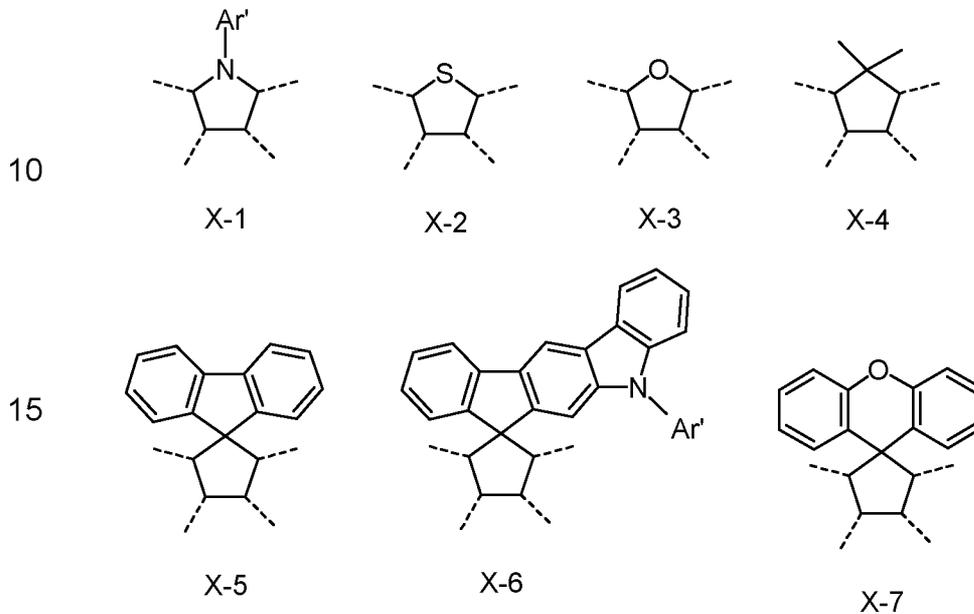


30 wobei  $R_B$ ,  $Ar'$ ,  $R$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $u$  und  $v$  die zuvor oder nachfolgend genannten Bedeutungen haben,  $L^3$  in den Formeln (9h) und (9i) ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen bedeutet, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, wobei ein Substituent  $R$  am Carbazol mit einem Substituenten  $R^1$  einen Ring bilden kann,  $X = C(R^1)_2$ ,  $NAr'$ ,  $O$  oder  $S$  und  $t = 0$  oder 1

35 bedeutet.

In den Verbindungen der Formel (9), (9a), (9b), (9c), (9d), (9e), (9f), (9g), (9h) und (9i) kann ein Substituent R und ein Substituent R<sup>1</sup> einen Ring bilden, beispielsweise in Formel (9f) auch durch [X]<sub>i</sub> definiert, wobei bevorzugt die folgenden Ringe X-1 bis X-7 gebildet werden und die gestrichelten Linien jeweils die Bindung an die Carbazole darstellen:

5



10

15

20

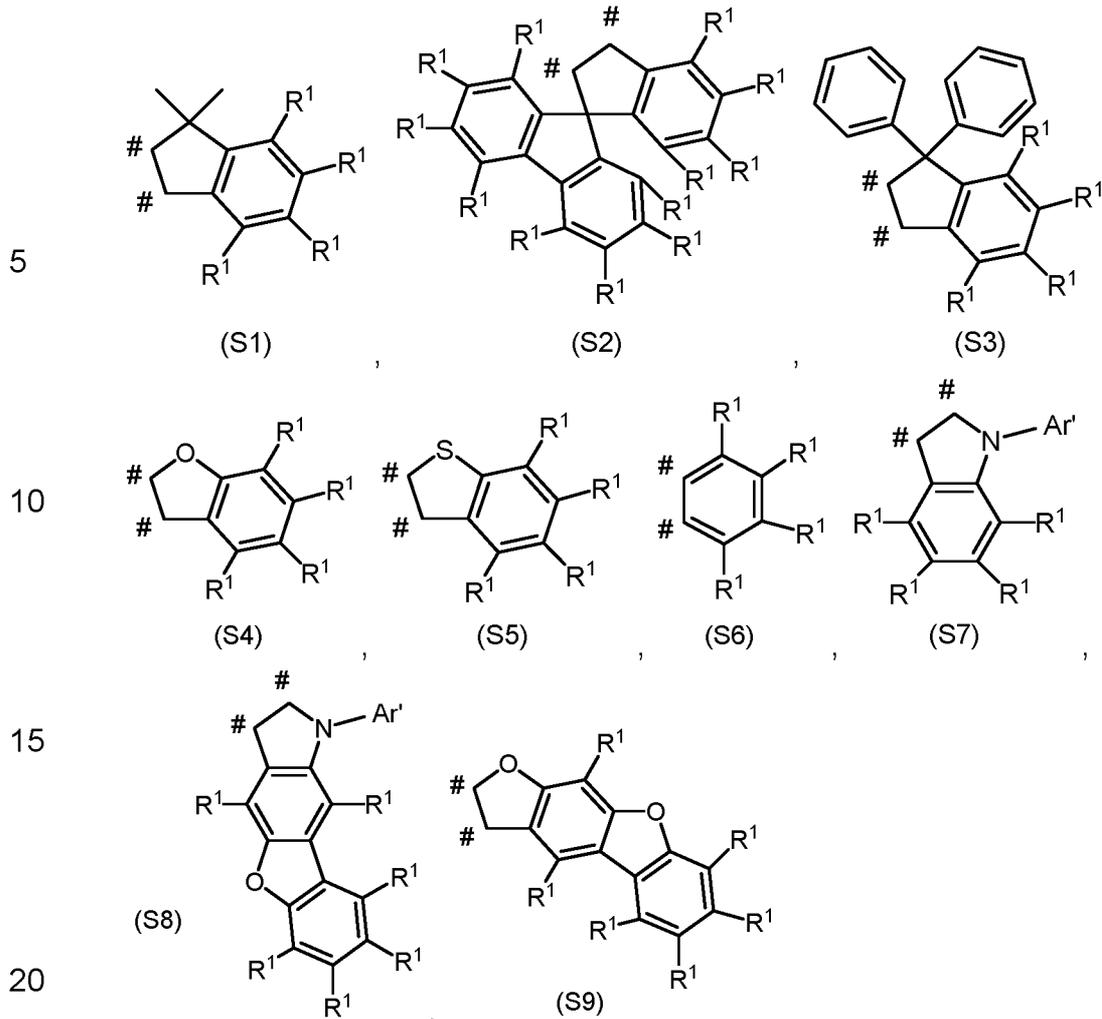
In den Verbindungen der Formel (9), (9a), (9b), (9c), (9d), (9e), (9f), (9g), (9h) und (9i) können zwei Substituenten R ein- oder mehrmals zusammen einen Ring bilden, oder zwei Substituenten R<sup>1</sup> können ein- oder mehrmals zusammen einen Ring bilden, der bevorzugt aus den folgenden Strukturen (S1) bis (S9) ausgewählt wird, wobei # und # die jeweilige Verknüpfungsstelle mit den C-Atomen darstellt und die Strukturen jeweils mit einem oder mehreren Substituenten R<sup>1</sup> substituiert sein können:

25

30

35

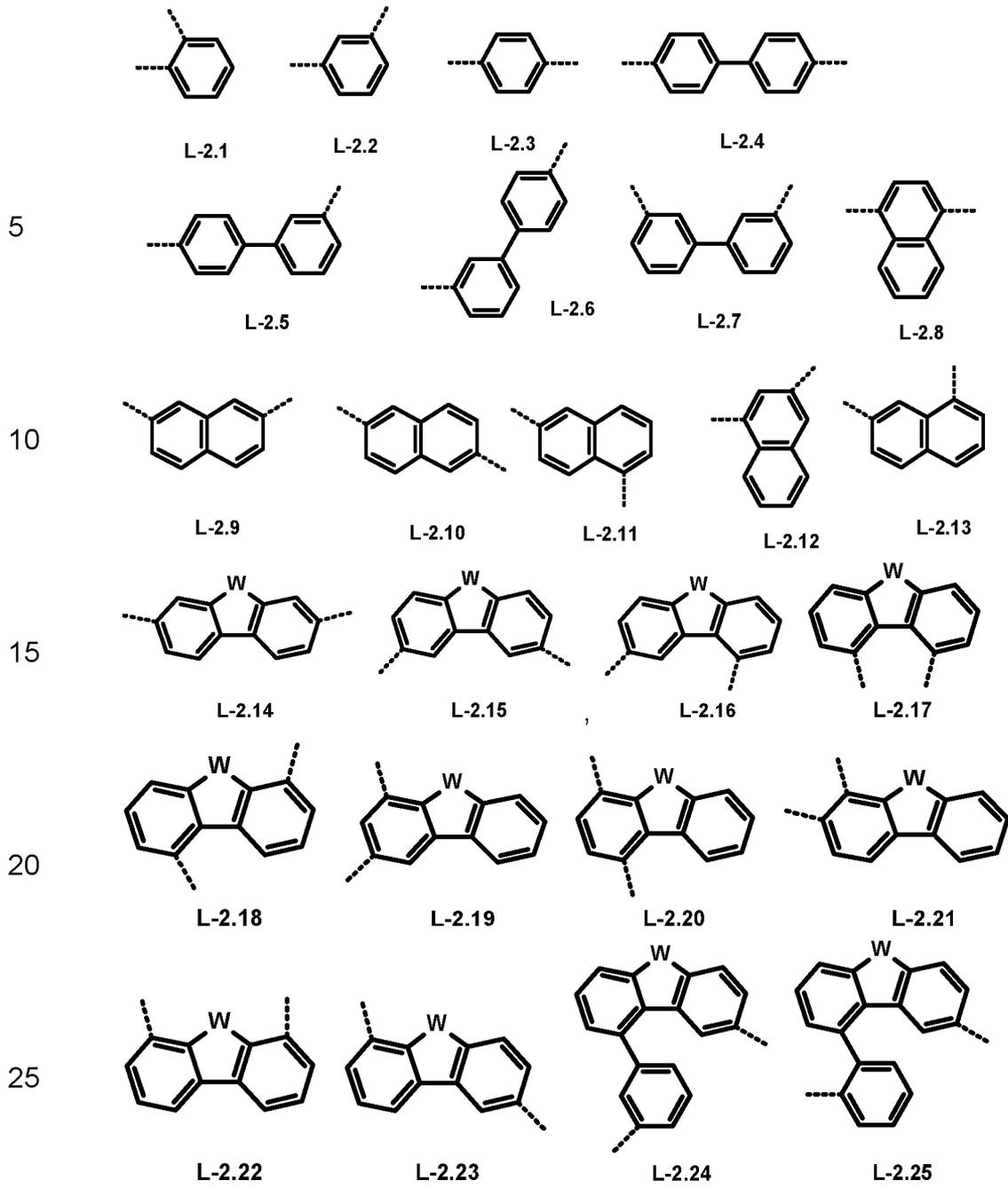
-86-



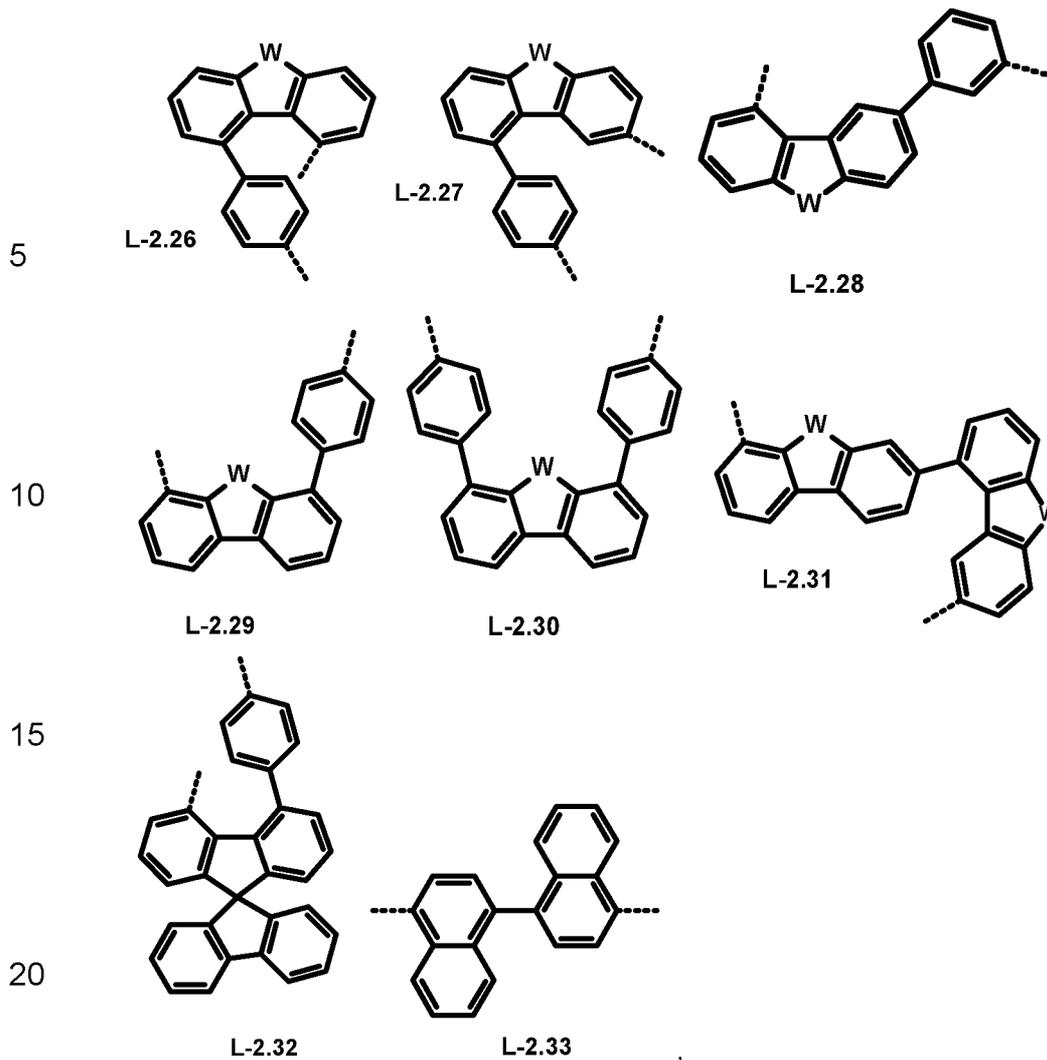
$R^1$  in den Teilstrukturen (S1) bis (S9) ist bevorzugt H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 Ringatomen, welches durch  $R^2$  substituiert sein kann, bevorzugt H oder Phenyl. Wenn es sich bei den Strukturen (S1) bis (S9) um Strukturen handelt, die durch Ringbildung von zwei Substituenten  $R^1$  entstehen, so sind diese Strukturen mit  $R^2$  statt mit  $R^1$  substituiert.

30 In den Verbindungen der Formel (9), (9a), (9b), (9c), (9d), (9e), (9f), (9g), (9h) und (9i) werden die Linker  $L^1$ ,  $L^2$  und  $L^3$ , sofern sie keine Einfachbindung sind, jeweils unabhängig voneinander aus den Linkern L-2.1 bis L-2.33 ausgewählt,

35



-88-



wobei W für  $\text{NAr}'$ , O, S oder  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  steht,  $\text{Ar}'$  eine zuvor angegebene Bedeutung hat, die Linker L-2.1 bis L-2.33 durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein können und die gestrichelten Linien die Anbindung an die Carbazole bedeuten. Für den Linker  $\text{L}^3$  kann ein Rest  $\text{R}^1$  an einem der Linker L-2.1 bis L-2.33 mit einem Rest R des Carbazols einen Ring bilden.

30 Bevorzugt sind die Linker L-2.1 bis L-2.33 unsubstituiert oder durch ein Phenyl substituiert.

35 Bevorzugte Linker für  $\text{L}^1$  werden aus den Strukturen L-2.1 bis L-2.33 ausgewählt, in denen W die Bedeutung S oder O hat, besonders bevorzugt die Bedeutung O hat.

Bevorzugte Linker für  $L^3$  werden aus den Strukturen L-2.1 bis L-2.33 ausgewählt, in denen W die Bedeutung O, S oder  $NAr'$  hat, besonders bevorzugt O oder  $NAr'$ .

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen der (9), (9a), (9b), (9c), (9d), (9e), (9f), (9g), (9h) und (9i) sind die beiden Carbazole jeweils in 3-Position miteinander verknüpft.

10 In Verbindungen der Formel (9), (9a), (9b), (9c), (9d), (9e), (9f), (9g), (9h) und (9i) ist u bevorzugt 0, 1 oder 2, wobei R eine zuvor angegebene Bedeutung oder eine nachfolgend angegebene Bedeutung hat. Besonders bevorzugt ist  $u = 0$  oder 1. Ganz besonders bevorzugt ist  $u = 0$ .

15 Wenn in Verbindungen der Formel (9), (9a), (9b), (9c), (9d), (9e), (9f), (9g), (9h) und (9i) u größer 0 ist, so wird der Substituent R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus D, F, einer Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein  
20 kann. Das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen in diesem R ist bevorzugt abgeleitet von Benzol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, 9-Phenylcarbazol, Biphenyl und Terphenyl, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann. Die bevorzugte Position des/der Substituenten  $[R]_u$  ist Position 1, 2, 3 oder  
25 4 bzw. die Kombinationen der Positionen 1 und 4 und 1 und 3, besonders bevorzugt 1 und 3, 2 oder 3, ganz besonders bevorzugt 3, wobei R eine der zuvor angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat und u größer 0 ist. Besonders bevorzugte Substituenten R in  $[R]_u$  sind Carbazol-9-yl, Biphenyl, Terphenyl und Dibenzofuranyl.

30 In Verbindungen der Formel (9), (9a), (9b), (9c), (9d), (9e), (9f), (9g), (9h) und (9i) ist v bevorzugt 0, 1 oder 2, wobei R eine zuvor oder nachfolgend angegebene Bedeutung hat. Besonders bevorzugt ist  $v = 0$  oder 1, ganz besonders bevorzugt 0.

35

Wenn in Verbindungen der Formel (9), (9a), (9b), (9c), (9d), (9e), (9f), (9g), (9h) und (9i)  $v$  größer 0 ist, so wird der Substituent R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus D, F, einer Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder CN ersetzt sein können. Dabei können zwei oder mehr benachbarte Substituenten R miteinander ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden. Das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen in diesem R ist bevorzugt abgeleitet von Benzol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, 9-Phenylcarbazol, Biphenyl, Terphenyl und Triphenylen.

Die bevorzugte Position des/der Substituenten  $[R]_v$  ist Position 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 3, wobei R eine der zuvor angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat und  $v$  größer 0 ist.

$Ar'$  in  $N(Ar')_2$  ist bevorzugt abgeleitet von Benzol, Dibenzofuran, Fluoren, Spirobifluoren, Dibenzothiophen, 9-Phenylcarbazol, Biphenyl und Terphenyl, das mit einem oder mehreren Substituenten  $R^1$  substituiert sein kann. Bevorzugt ist  $Ar'$  hier unsubstituiert.

Bevorzugte Substituenten R und  $R^1$  sind dieselben, wie vorne bereits als bevorzugt für die Verbindungen der Formel (1) aufgeführt.

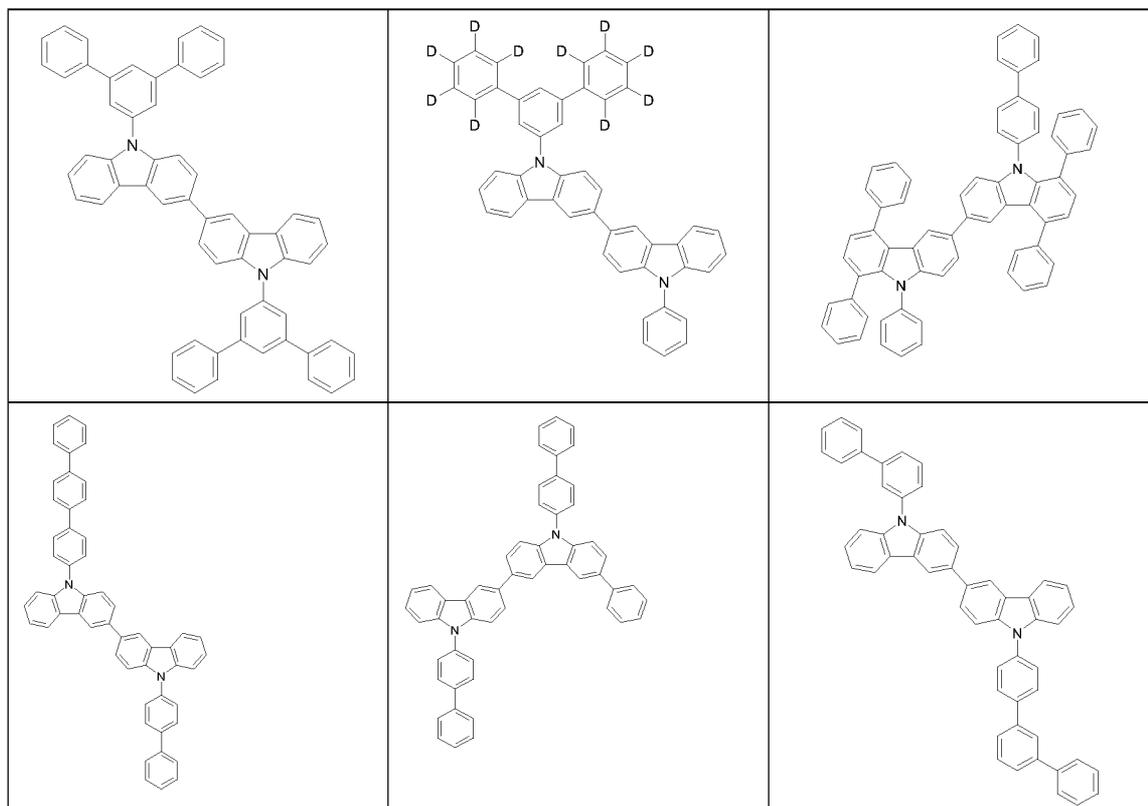
In Verbindungen der Formel (9), (9a), (9b), (9c), (9d), (9e), (9f), (9g), (9h) und (9i), wie zuvor beschrieben, ist  $Ar^4$  jeweils unabhängig voneinander ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 10 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann.  $Ar^4$  ist bevorzugt abgeleitet von Benzol, Dibenzofuran, Fluoren, Spirobifluoren, Dibenzothiophen, 9-Phenylcarbazol, Biphenyl und Terphenyl, die mit einem oder mehreren Substituenten  $R^1$  substituiert sein können, wobei  $R^1$  eine zuvor angegebene Bedeutung hat.

-91-

Bei den heteroaromatischen Ringsystemen mit 10 bis 40 C-Atomen, die mit einem oder mehreren der Substituenten R<sup>1</sup> substituiert sein können, sind elektronenreiche Ringsysteme besonders bevorzugt, wobei das gegebenenfalls durch R<sup>1</sup> substituierte Ringsystem vorzugsweise in der Gesamtheit nur ein N-Atom enthält oder das gegebenenfalls durch R<sup>1</sup> substituierte Ringsystem in der Gesamtheit ein oder mehrere O- und/oder S-Atome enthält.

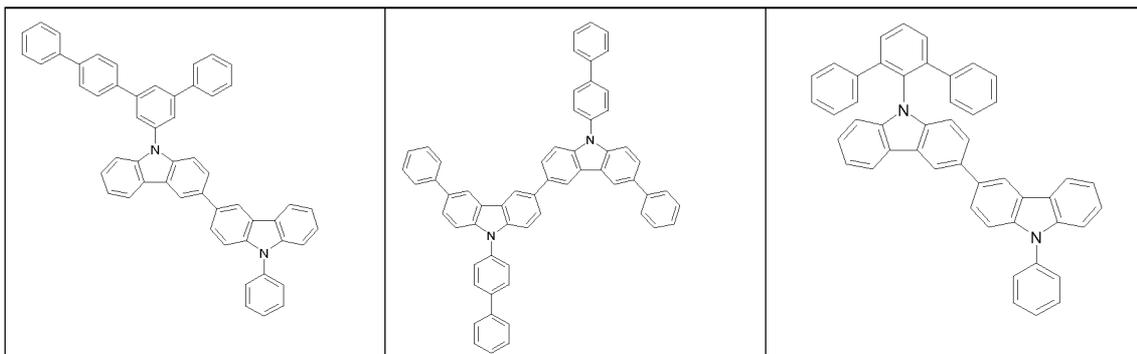
In Verbindungen der Formel (9), (9a), (9b), (9c), (9d), (9e), (9f), (9g), (9h) und (9i) wird Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>4</sup> bei jedem Auftreten unabhängig voneinander bevorzugt aus denselben Gruppen ausgewählt, wie oben als Strukturen R-1 bis R-81 ausgeführt.

Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel (9), (9a), (9b), (9c), (9d), (9e), (9f), (9g), (9h) und (9i) sind die in der nachstehenden Tabelle abgebildeten Strukturen.

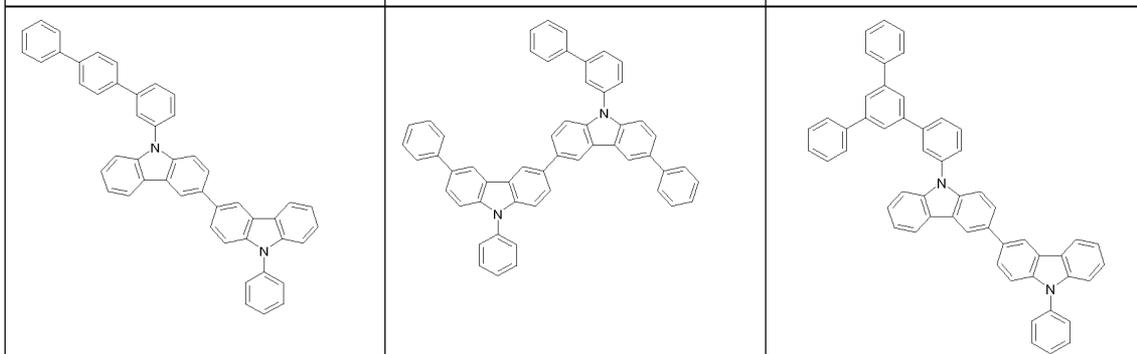


35

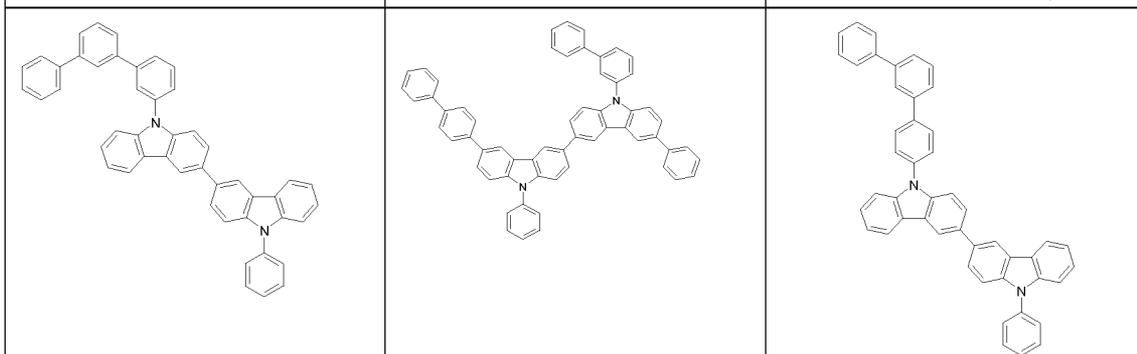
5



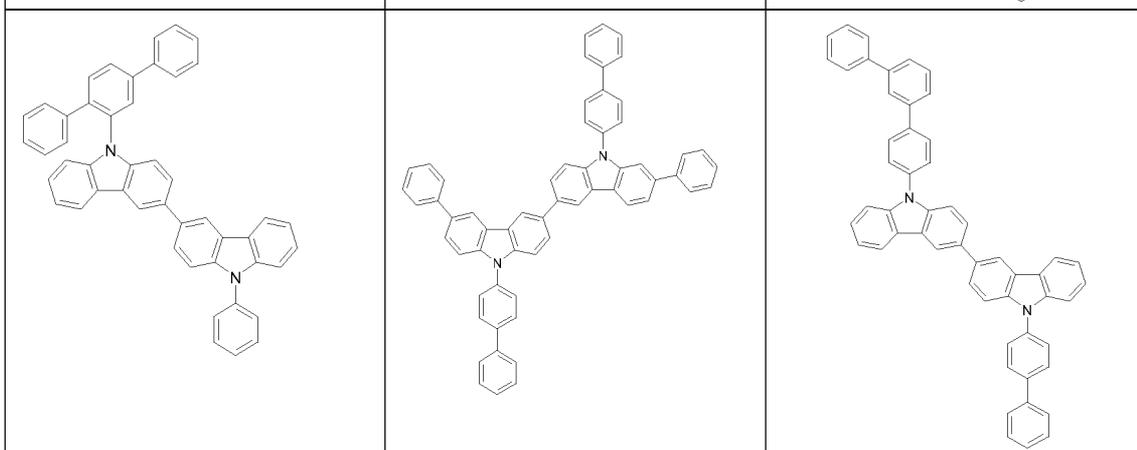
10



15



20

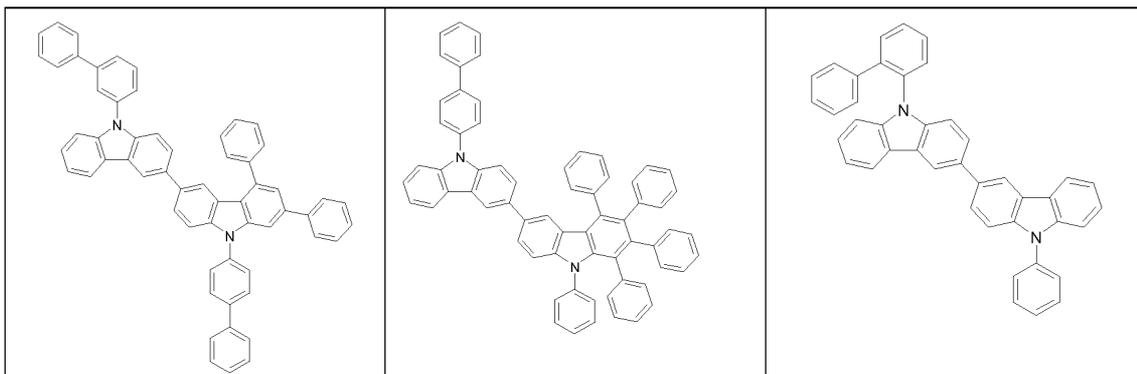


25

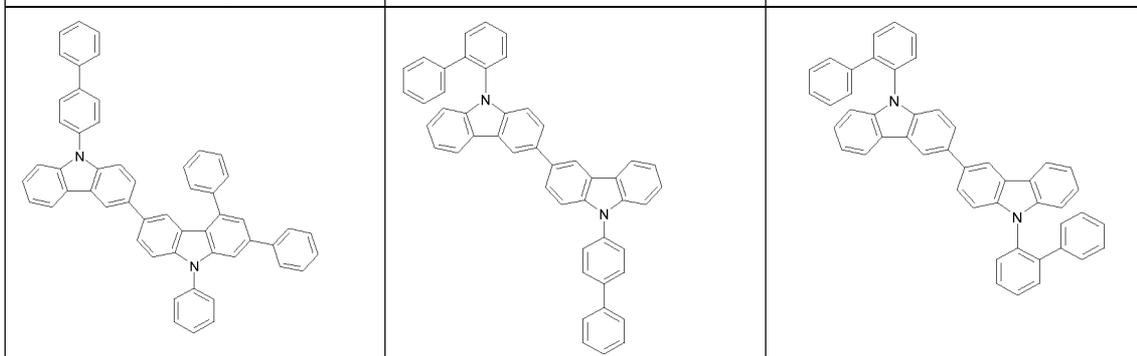
30

35

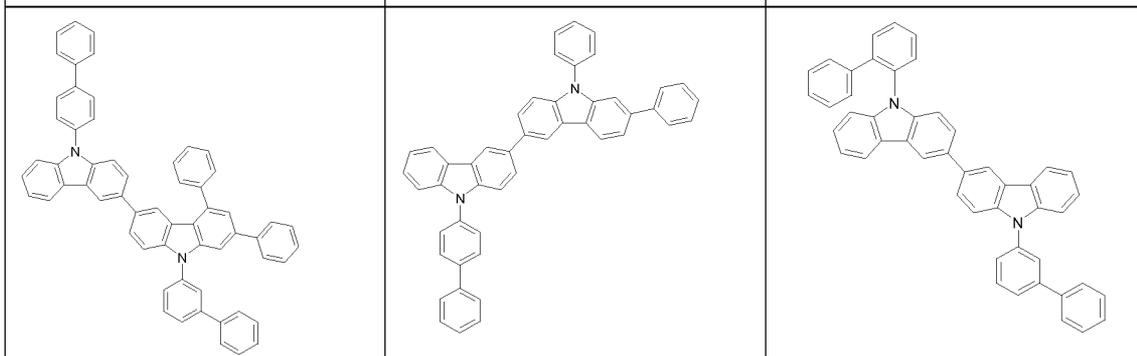
5



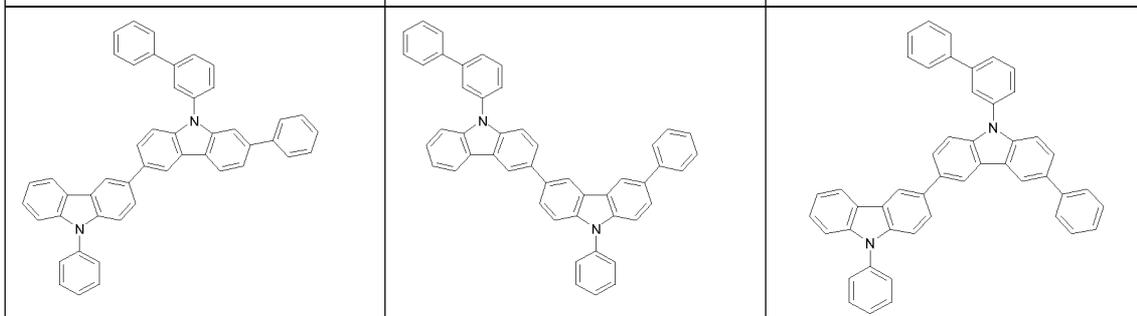
10



15



20

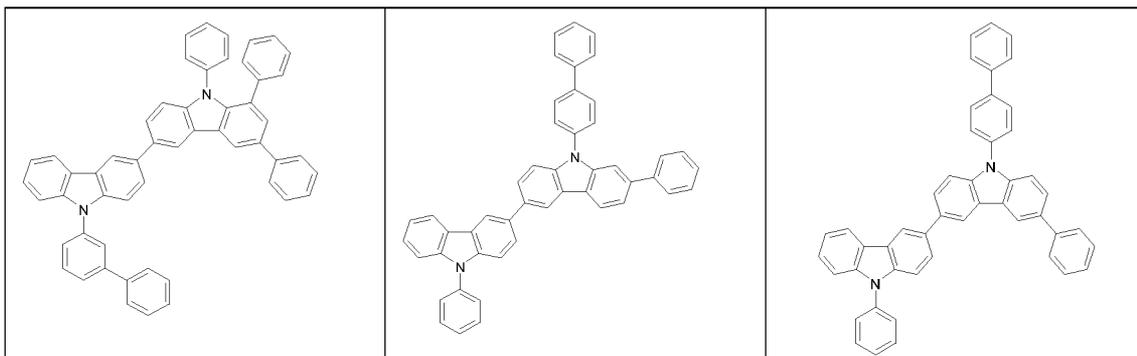


25

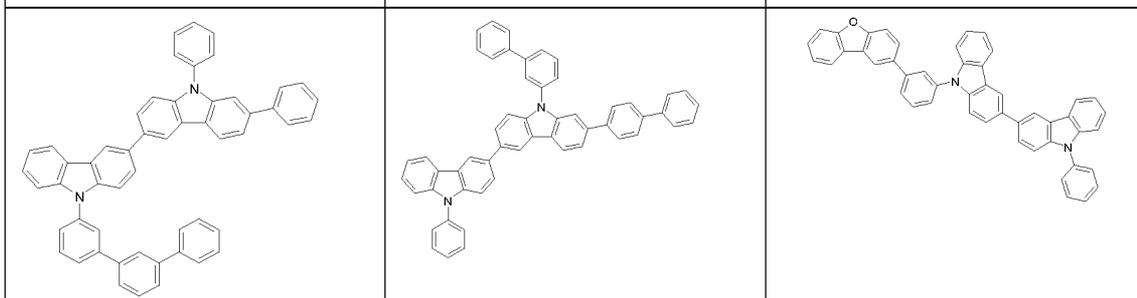
30

35

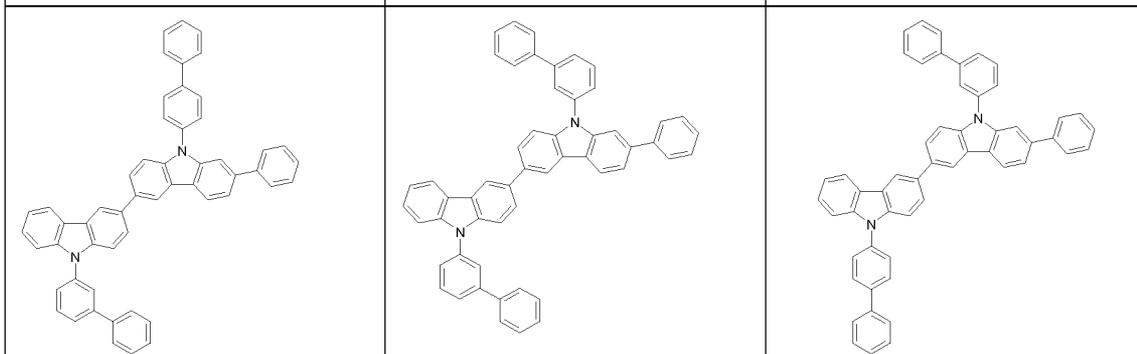
5



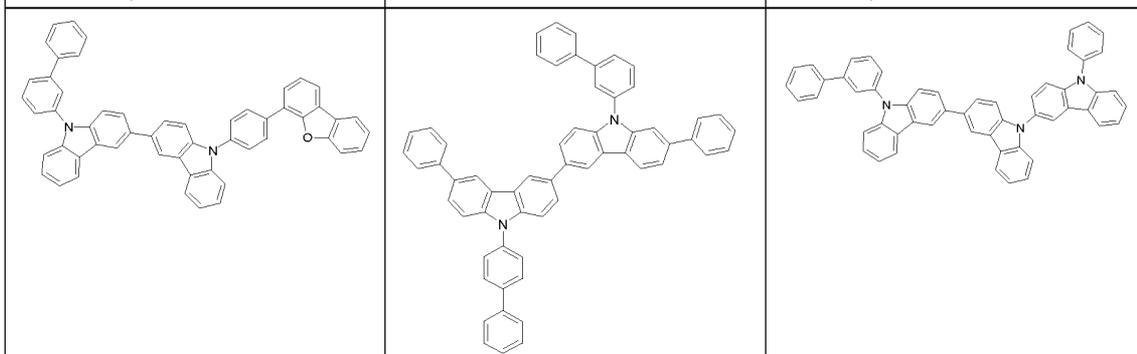
10



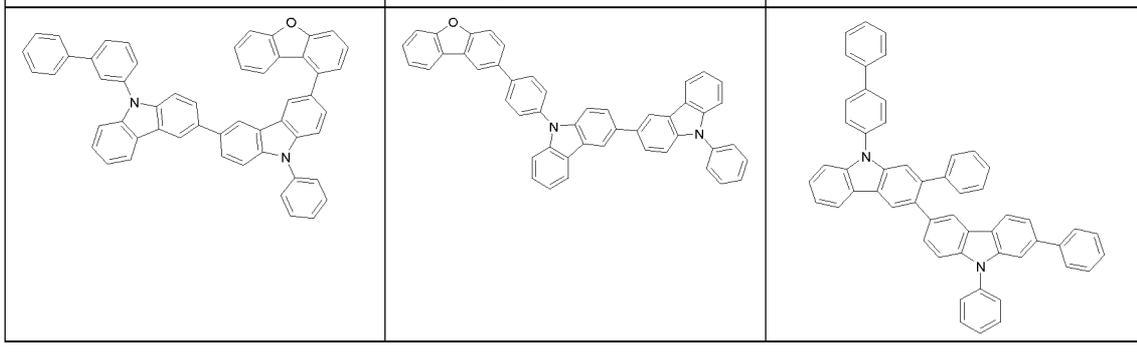
15



20



25

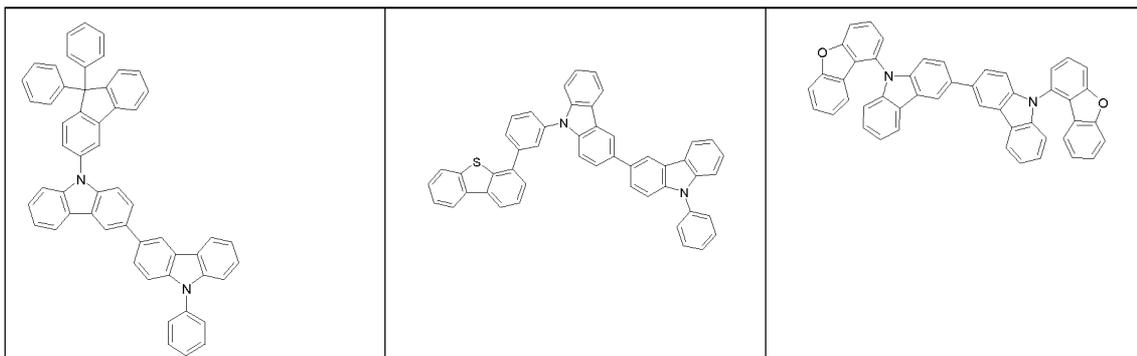


30

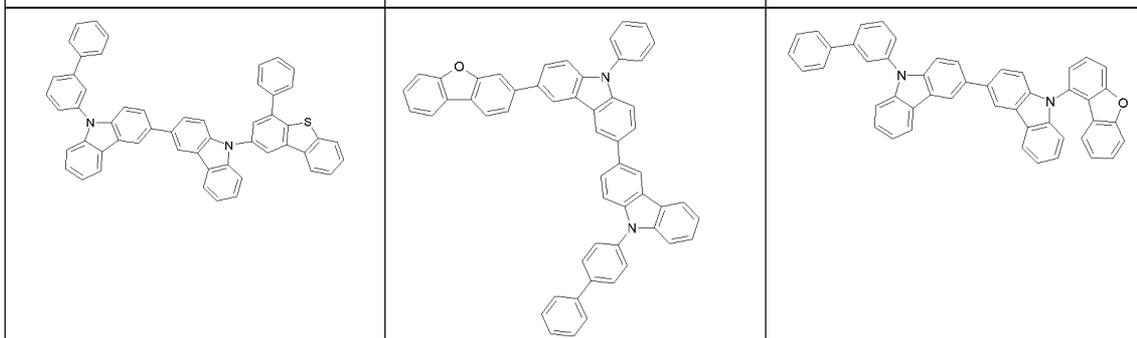


35

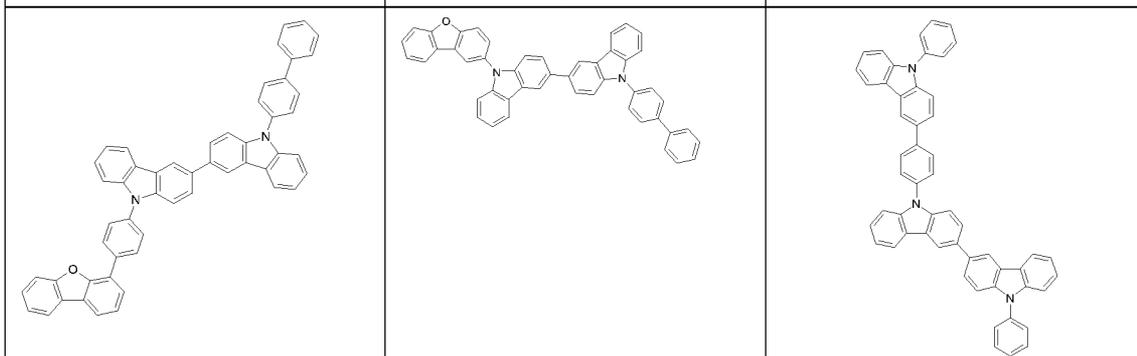
5



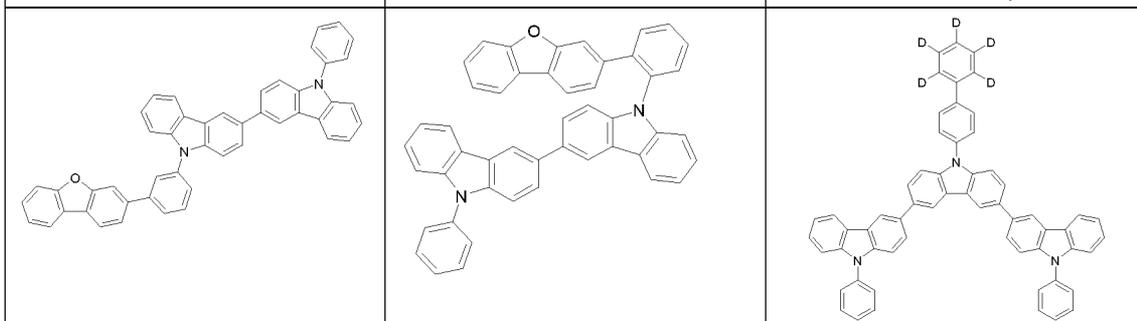
10



15



20

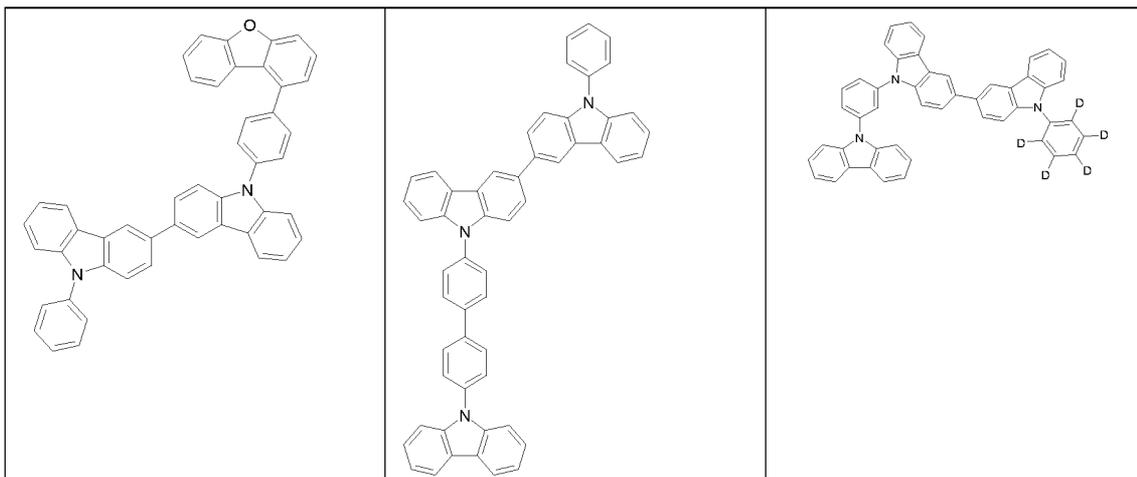


25

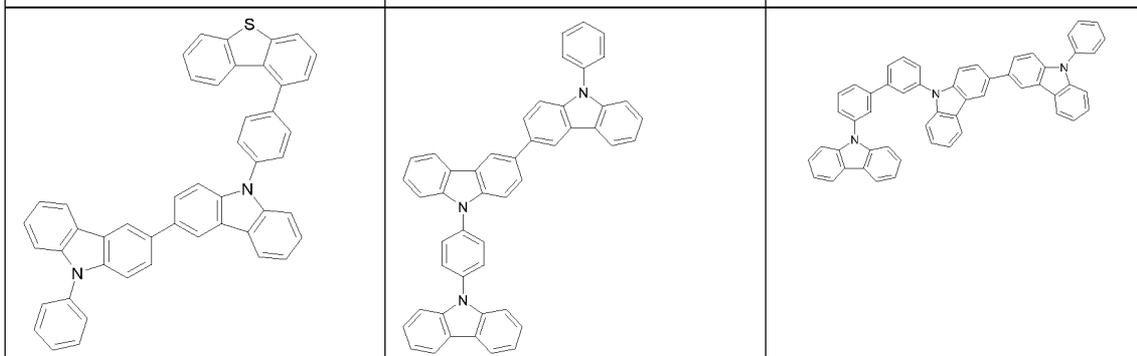
30

35

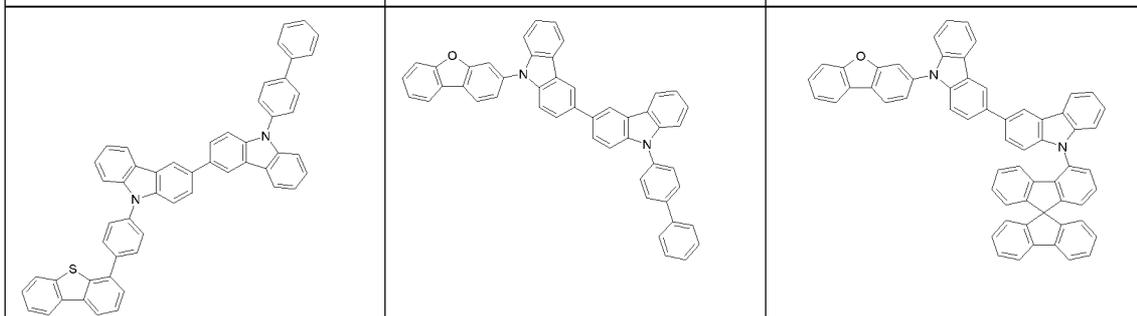
5



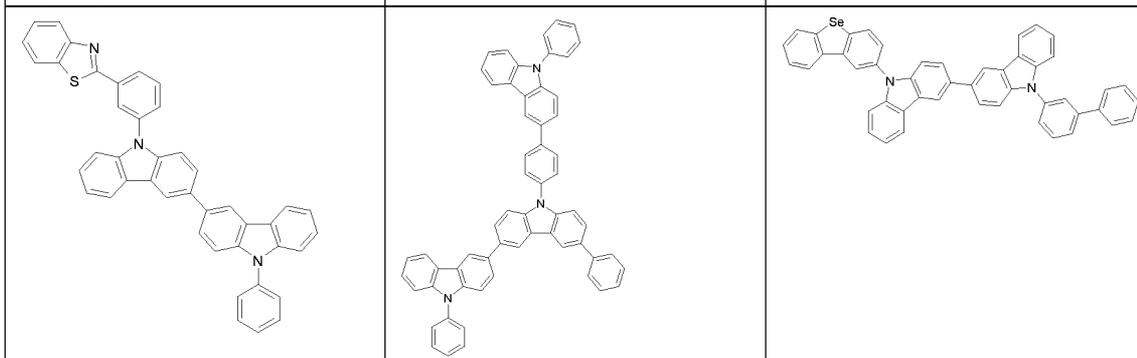
10



15



20

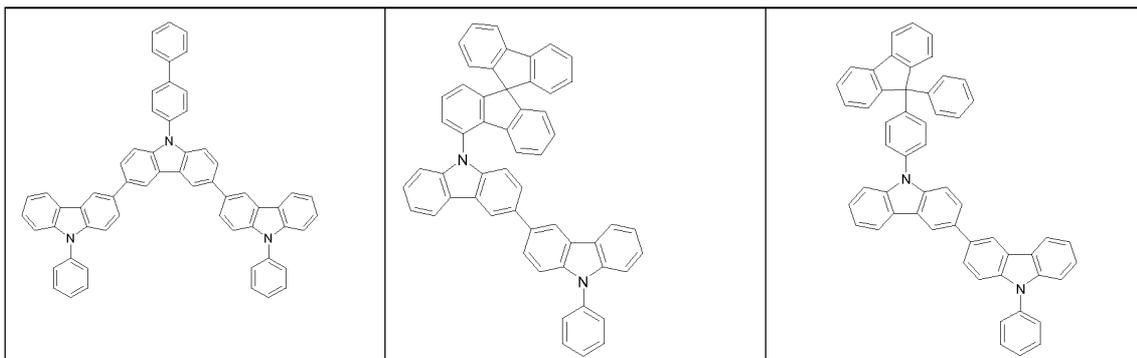


25

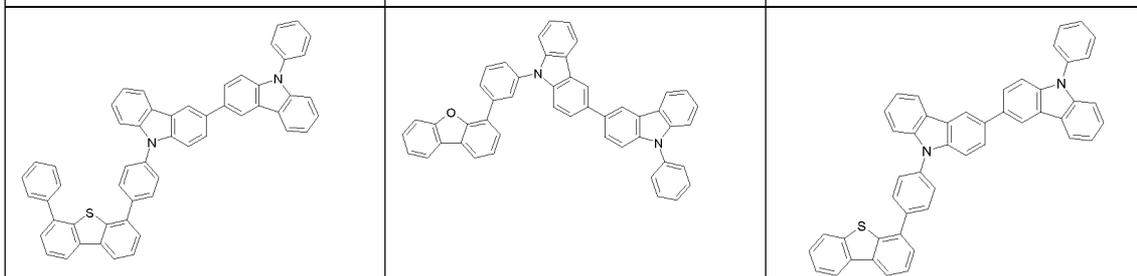
30

35

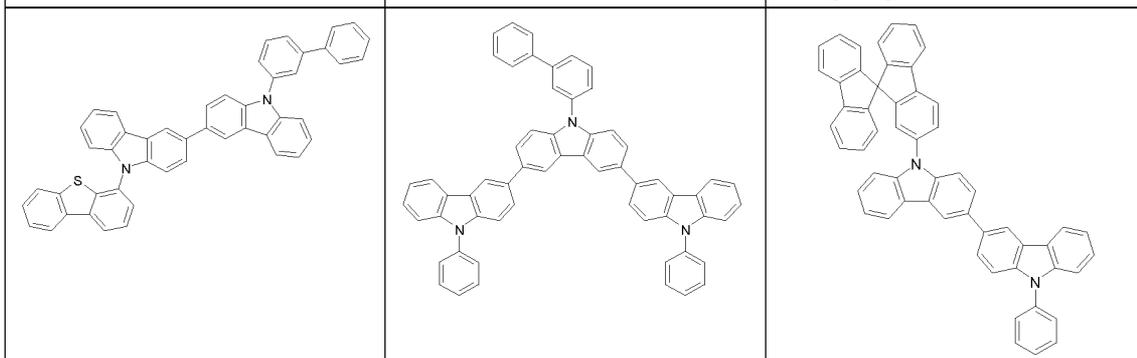
5



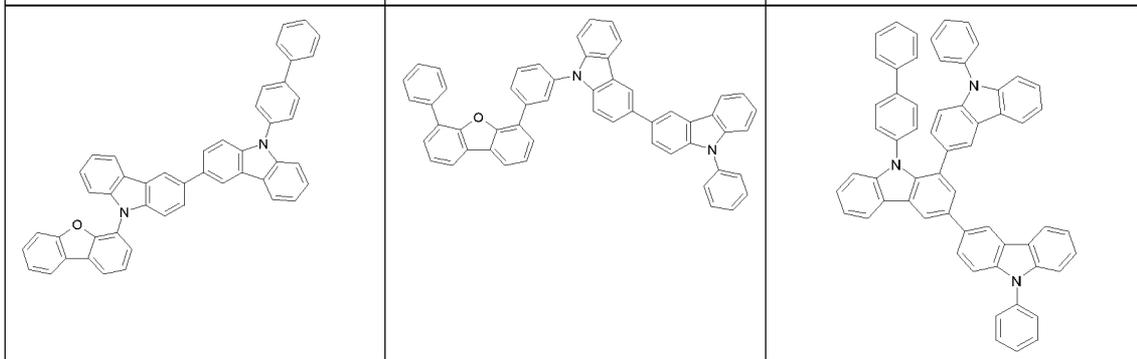
10



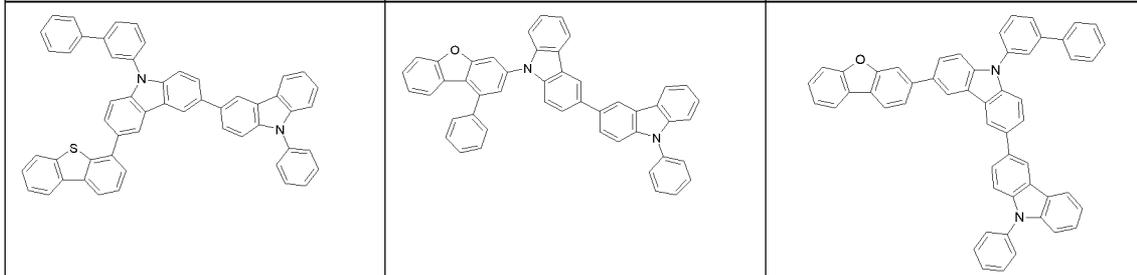
15



20



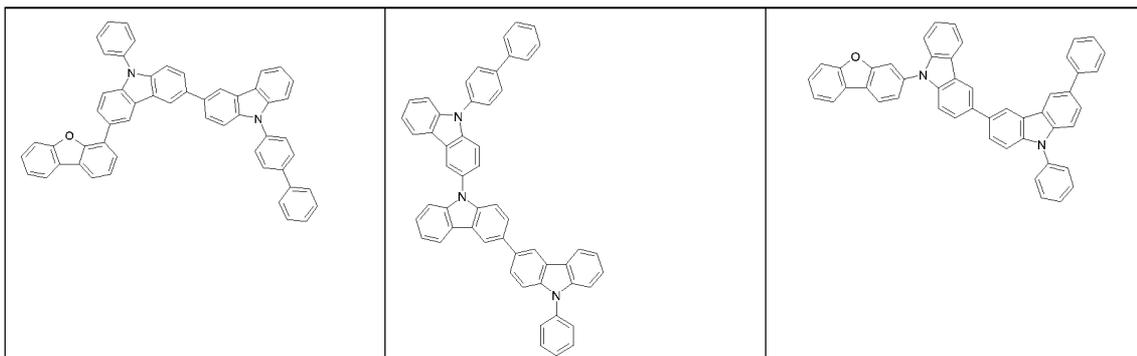
25



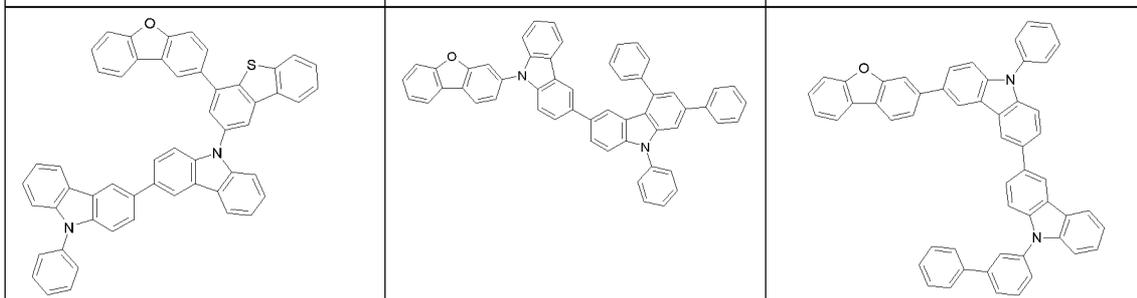
30

35

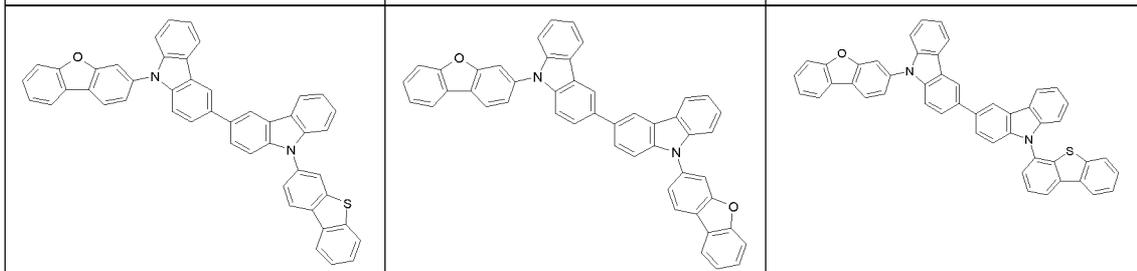
5



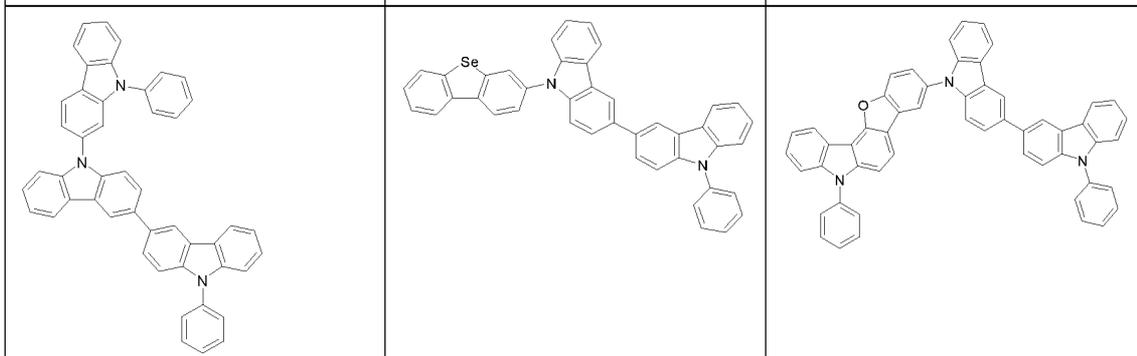
10



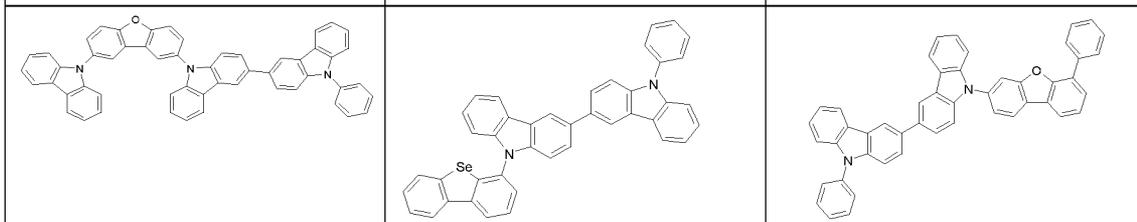
15



20



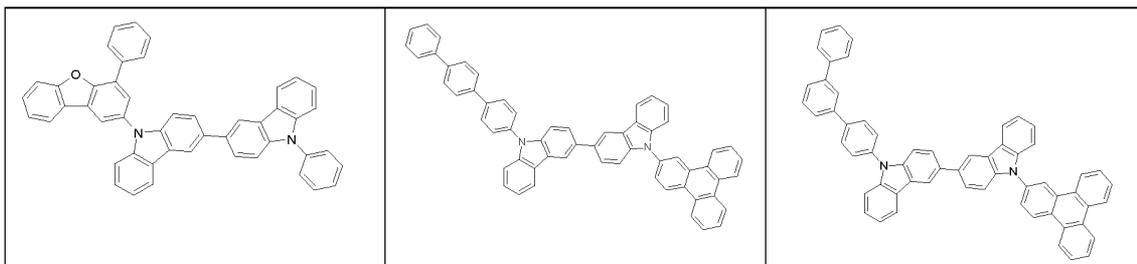
25



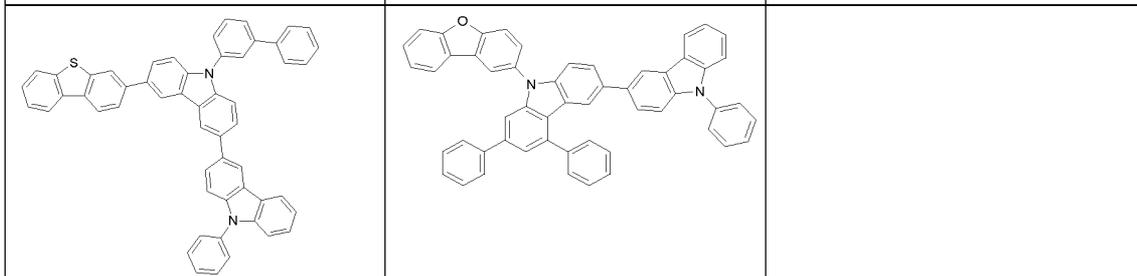
30

35

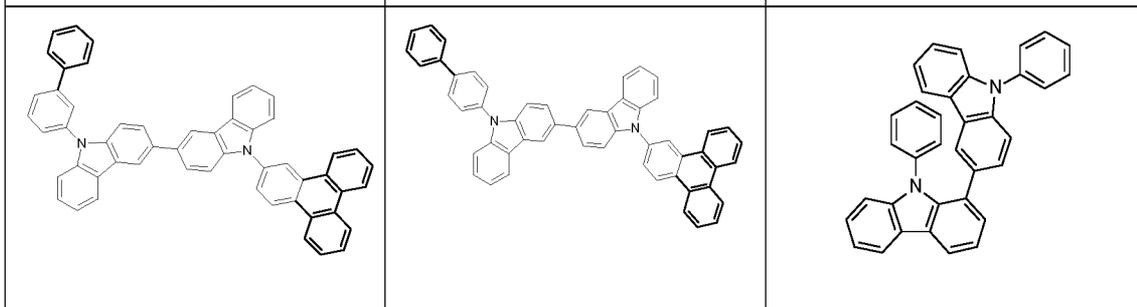
5



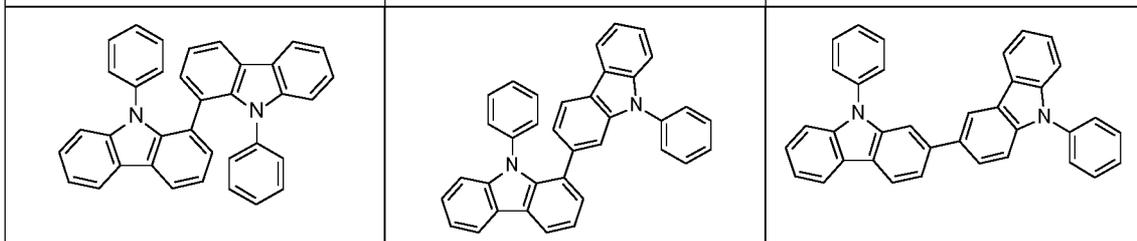
10



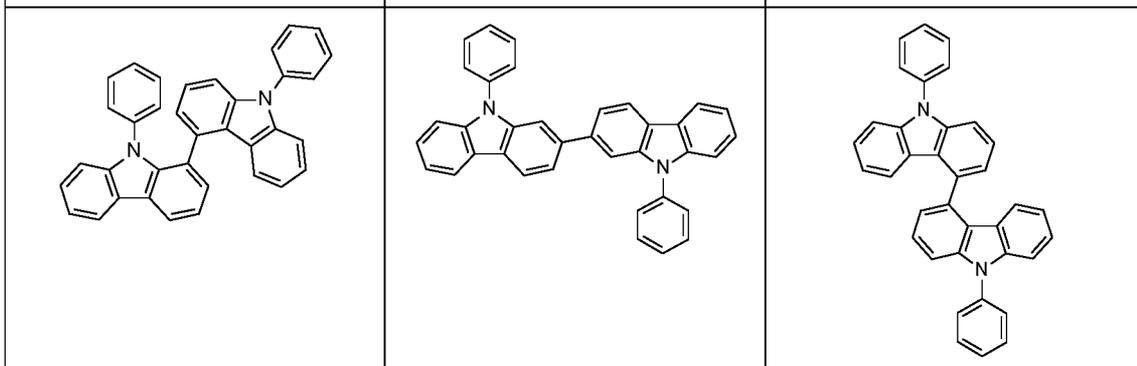
15



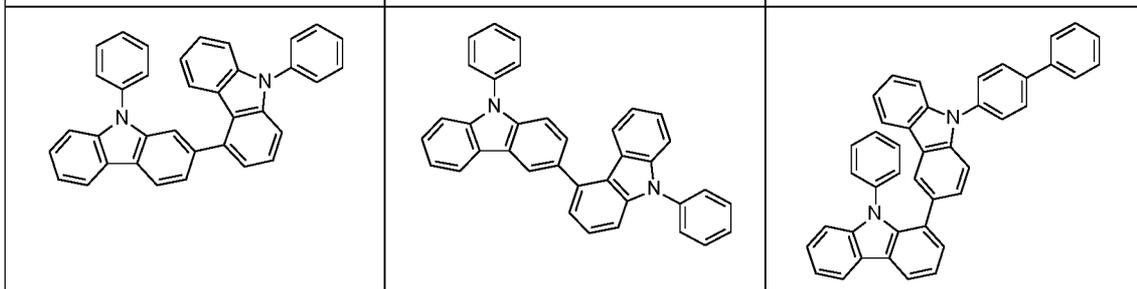
20



25

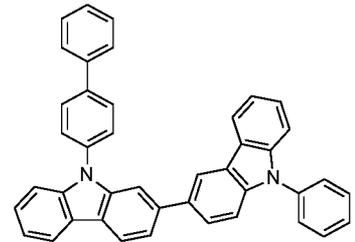
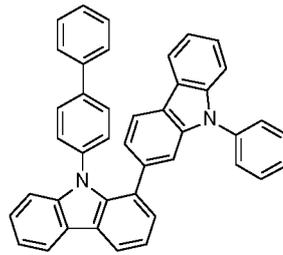
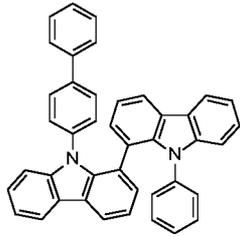


30

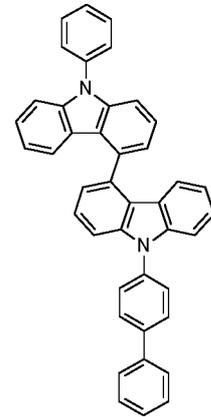
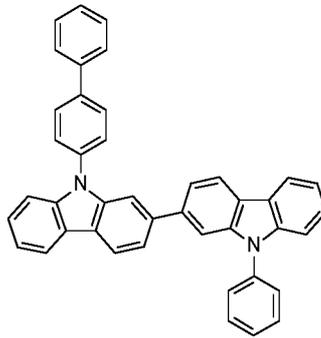
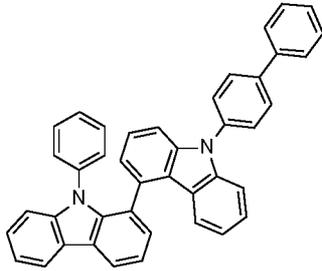


35

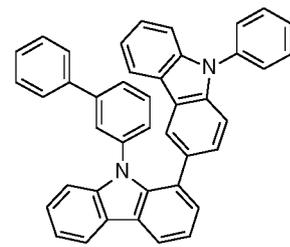
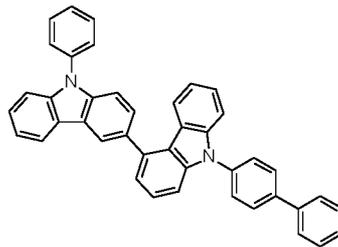
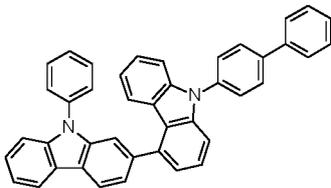
5



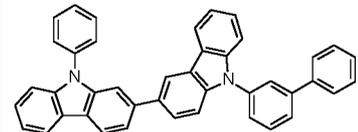
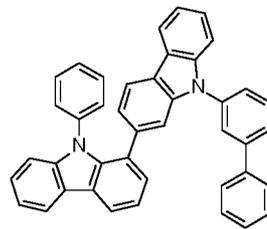
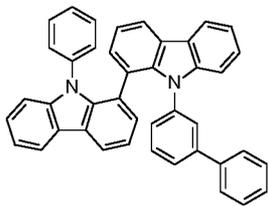
10



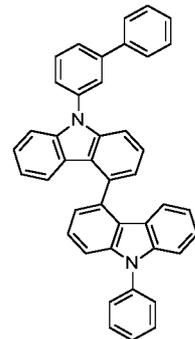
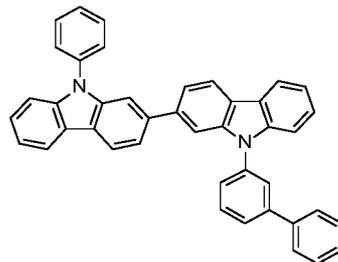
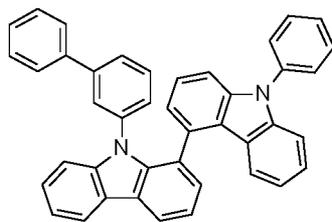
15



20



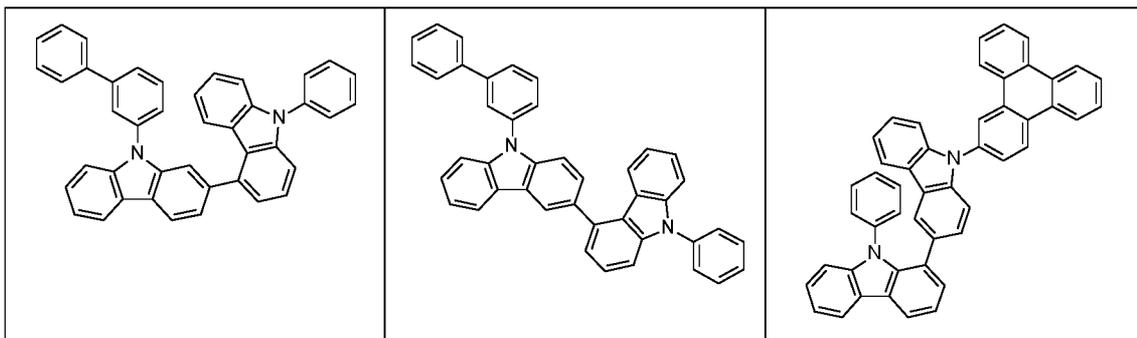
25



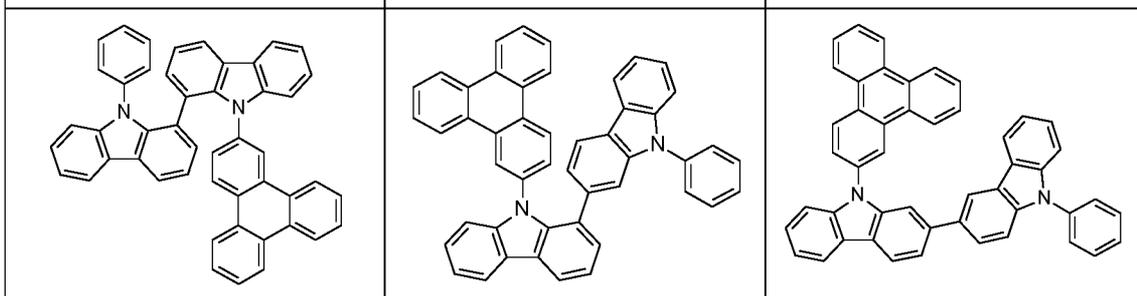
30

35

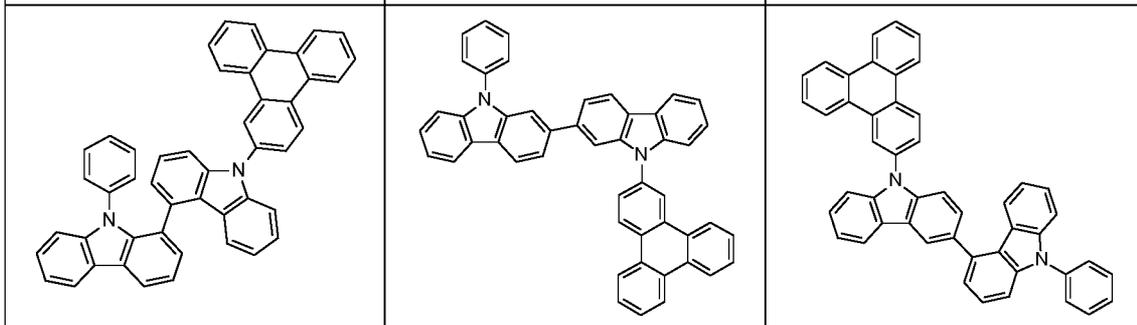
5



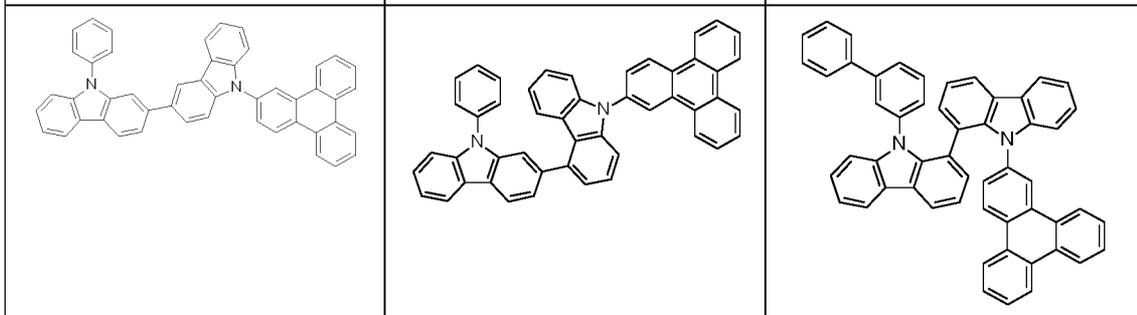
10



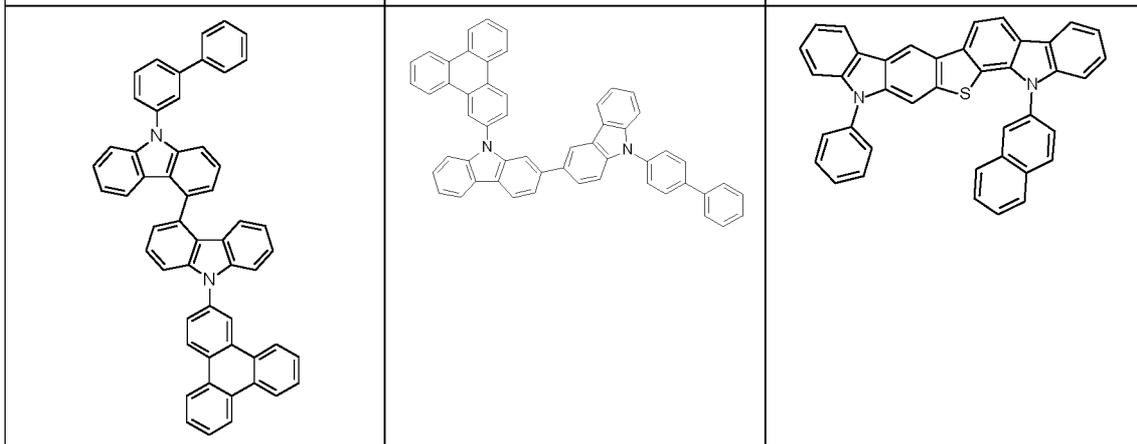
15



20



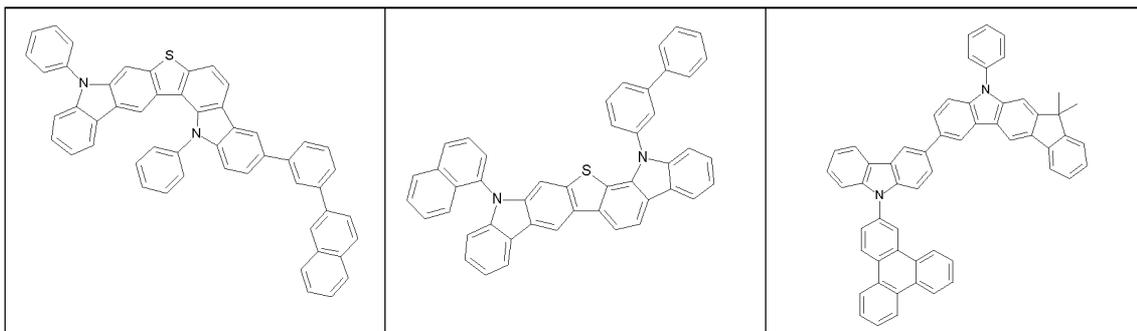
25



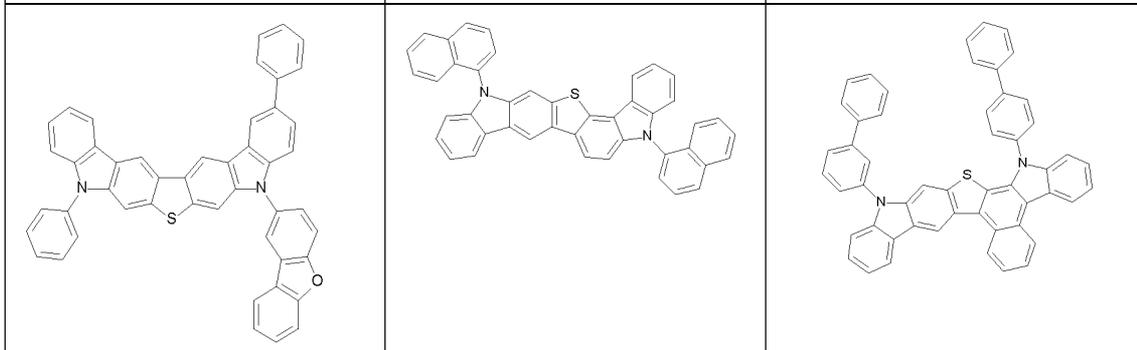
30

35

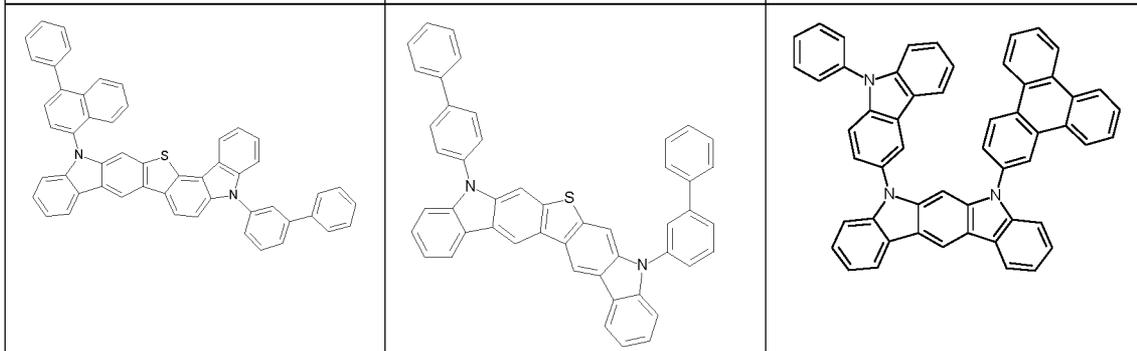
5



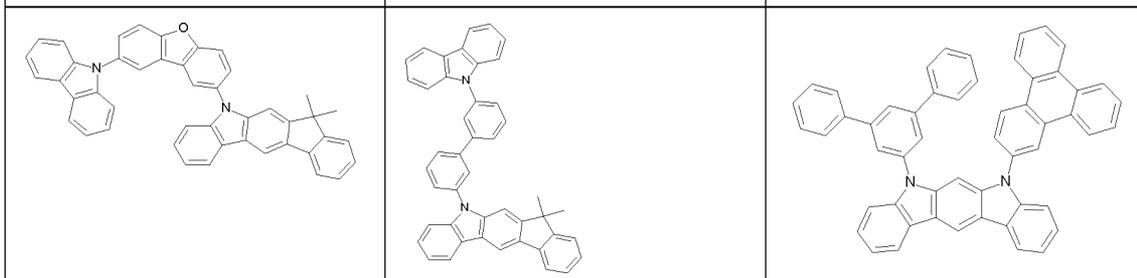
10



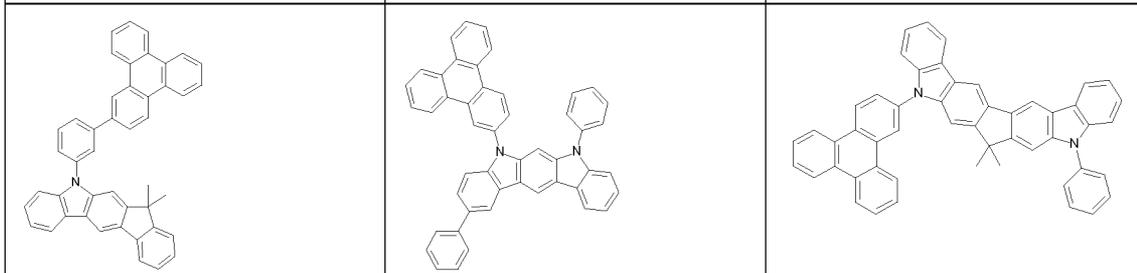
15



20



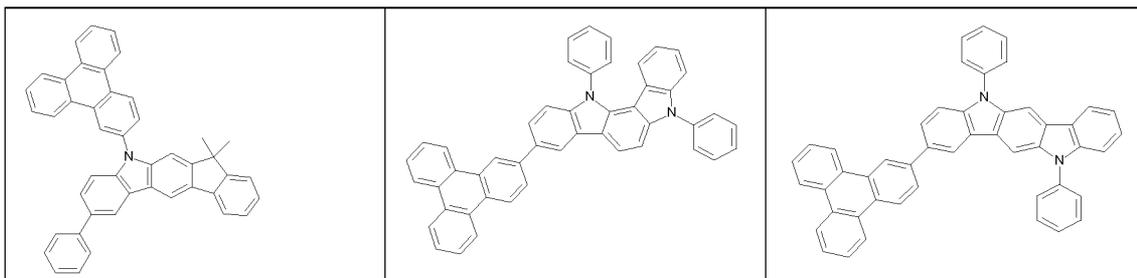
25



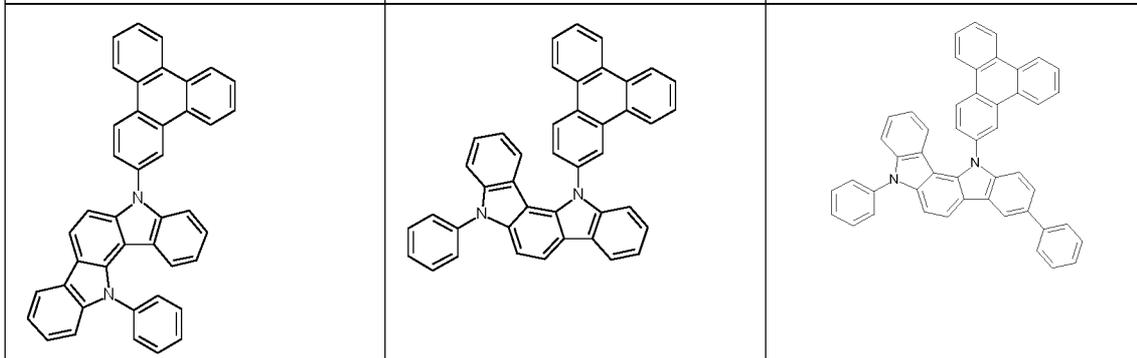
30

35

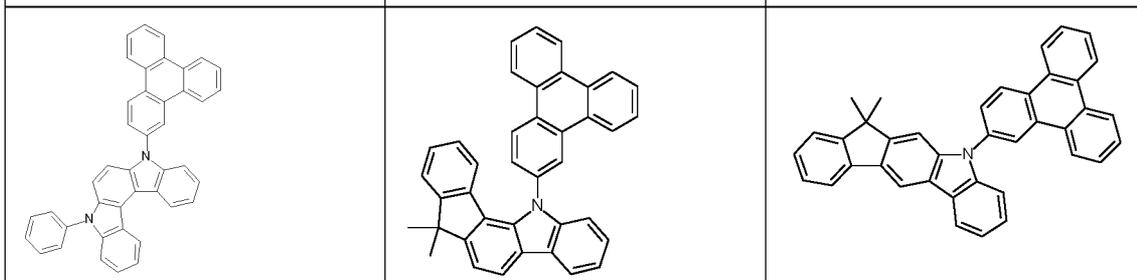
5



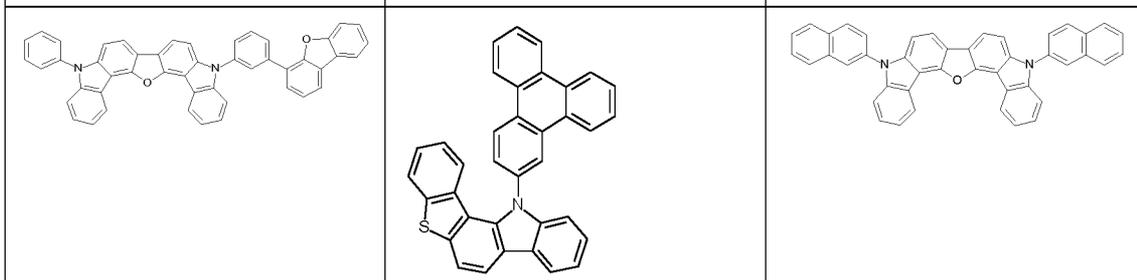
10



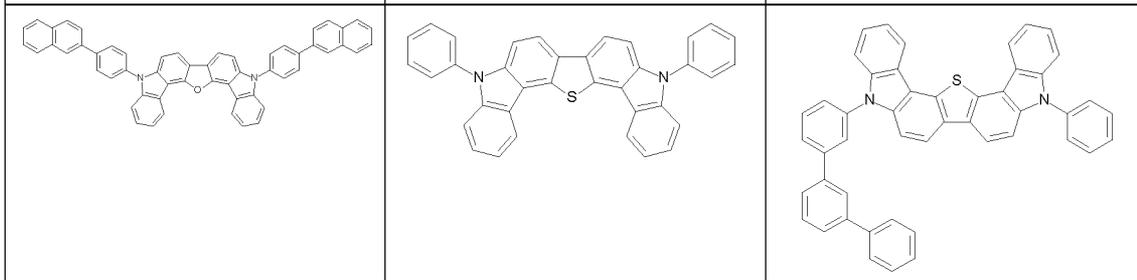
15



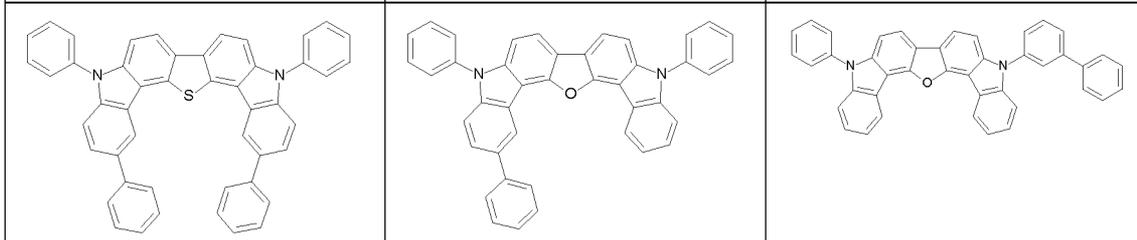
20



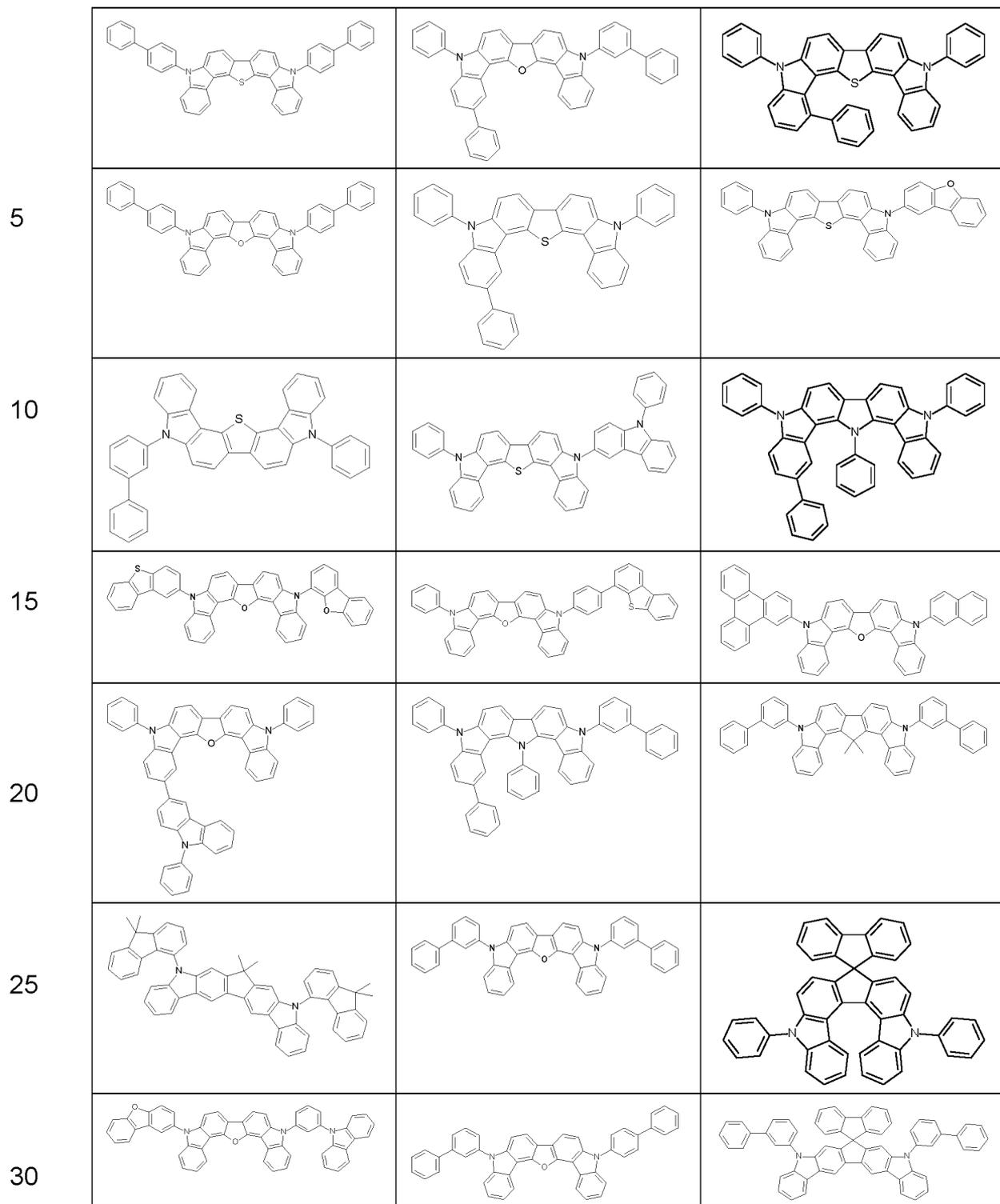
25



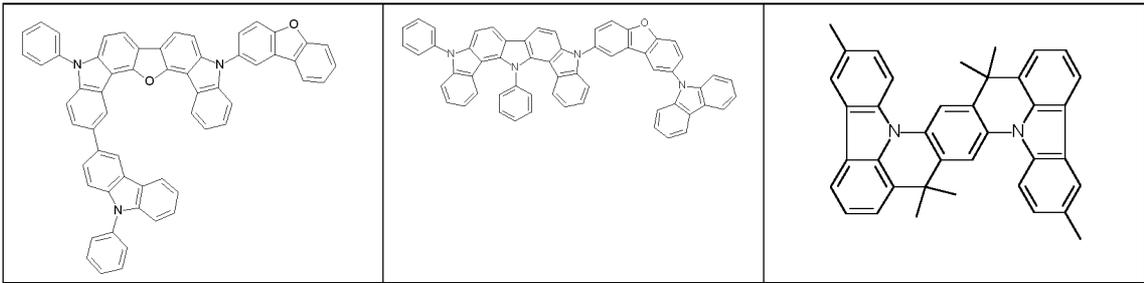
30



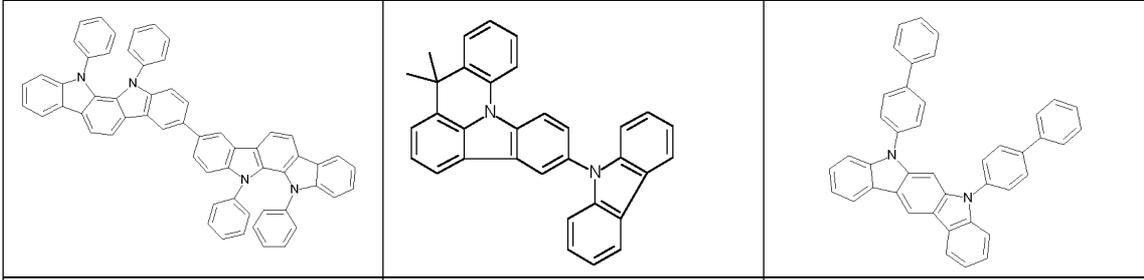
35



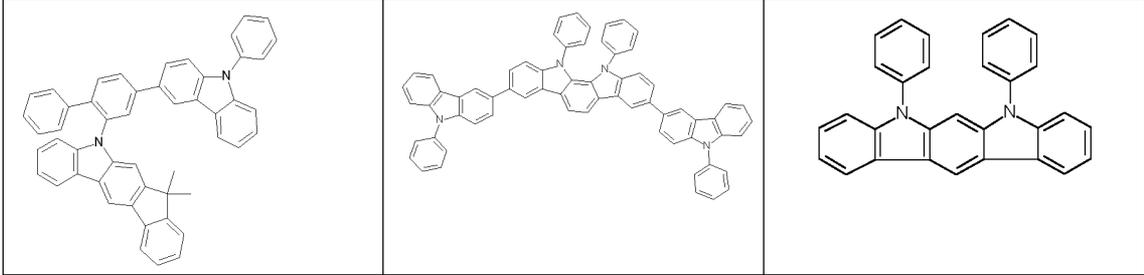
5



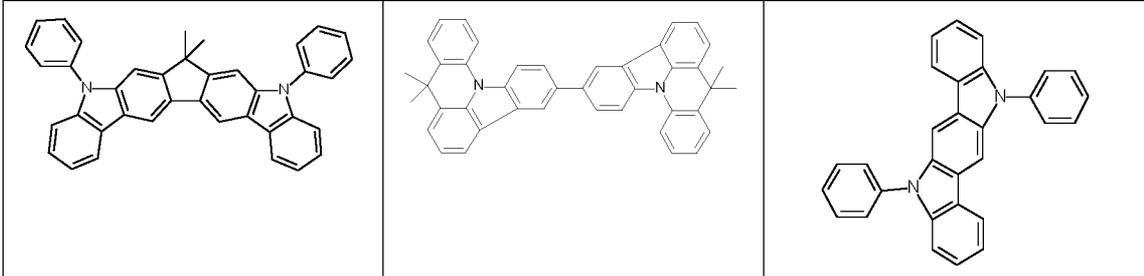
10



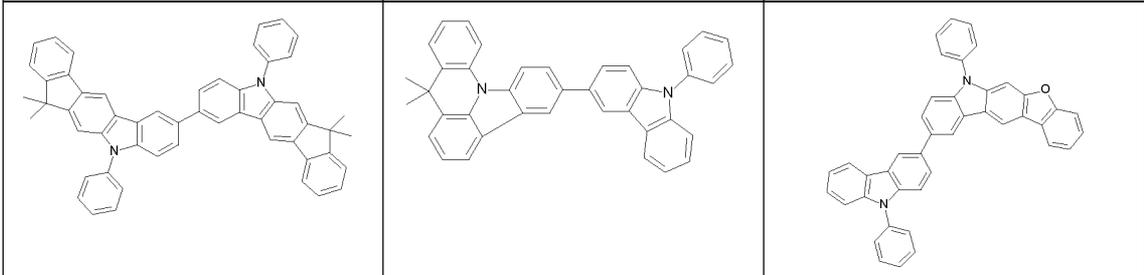
15



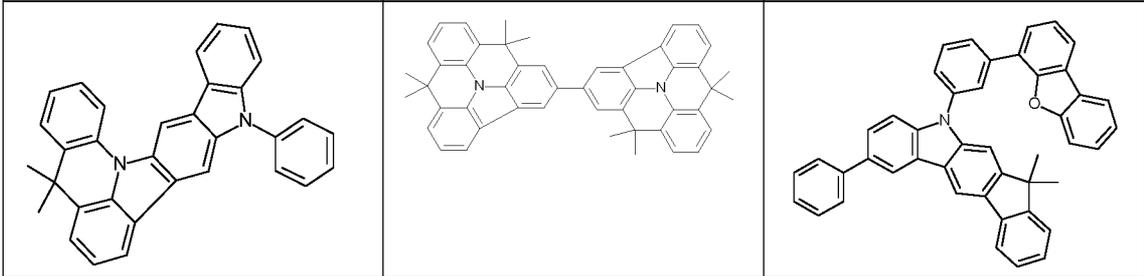
20



25

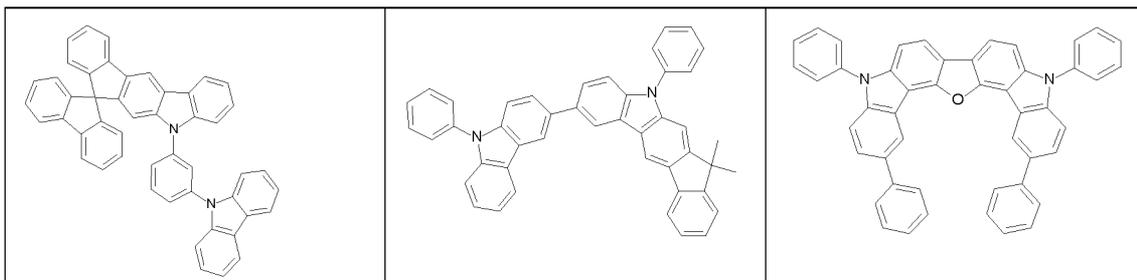


30

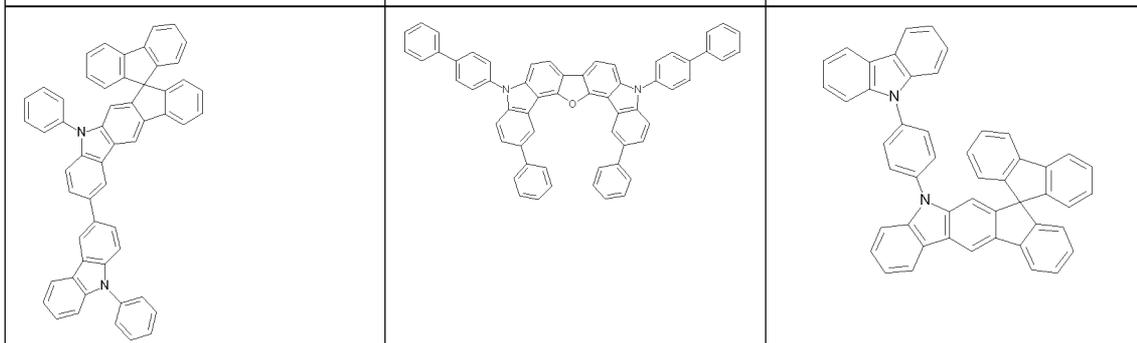


35

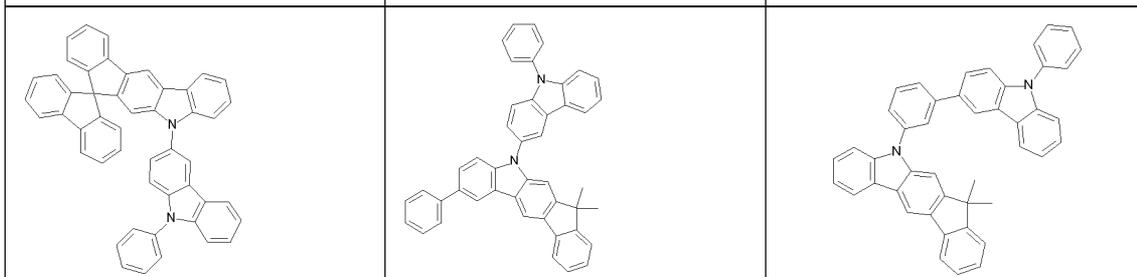
5



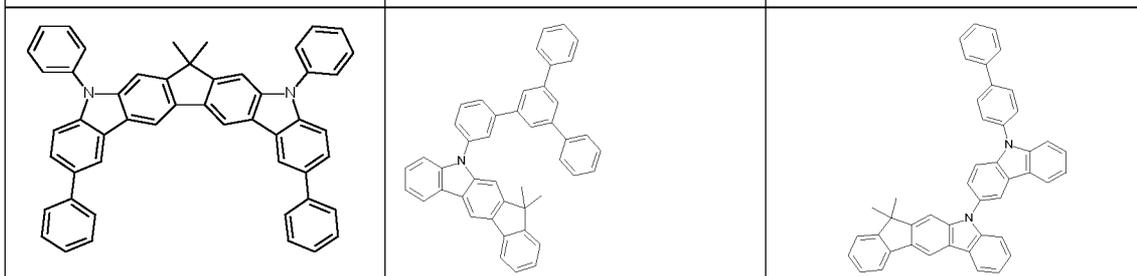
10



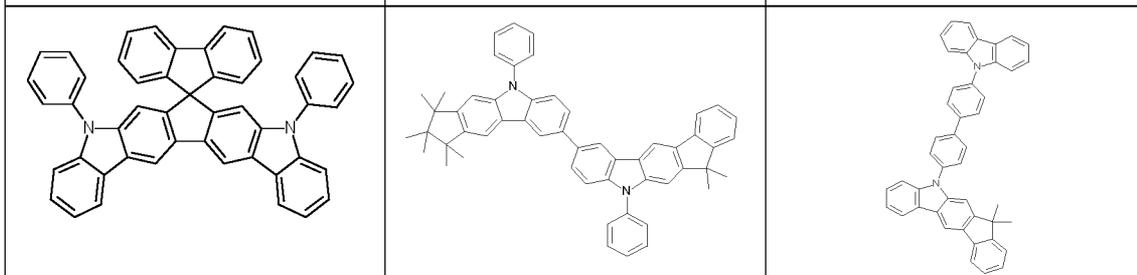
15



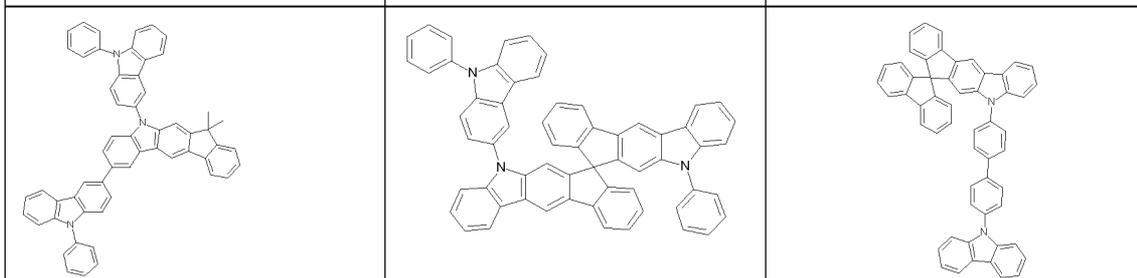
20



25

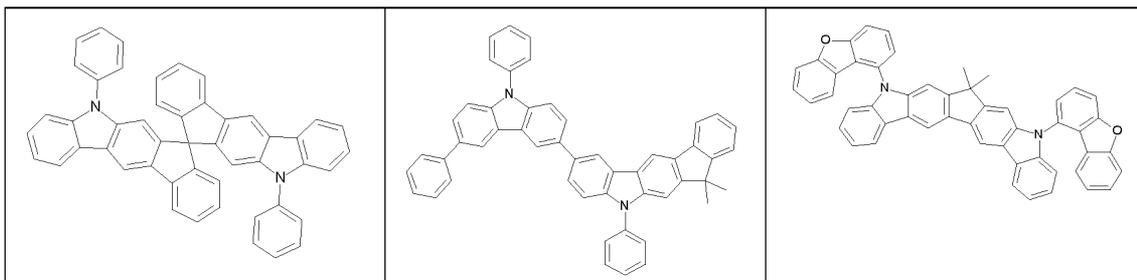


30

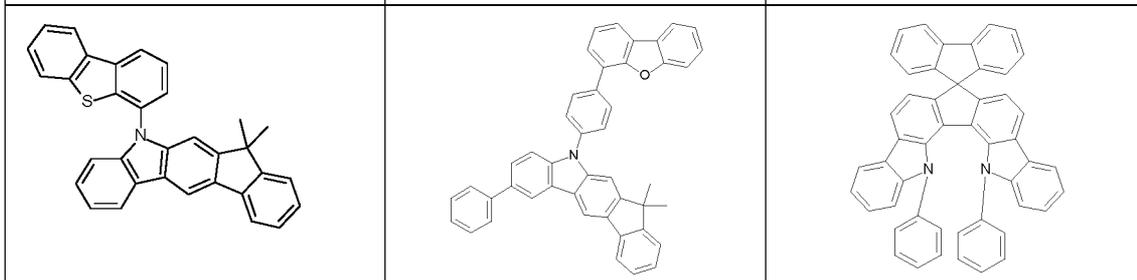


35

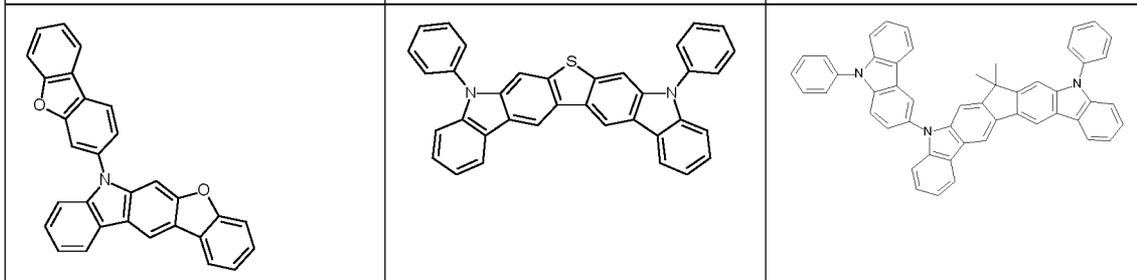
5



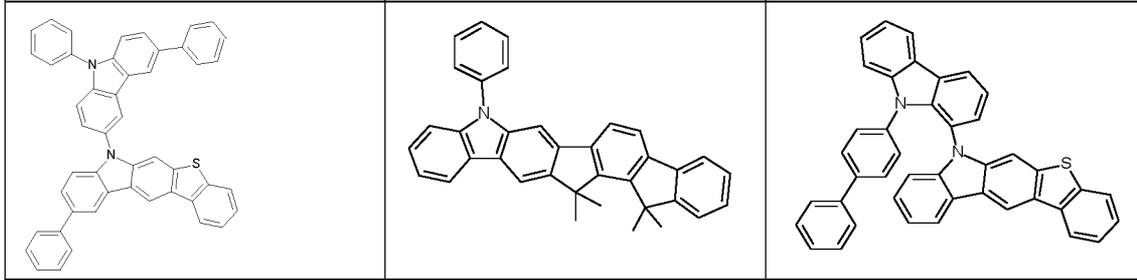
10



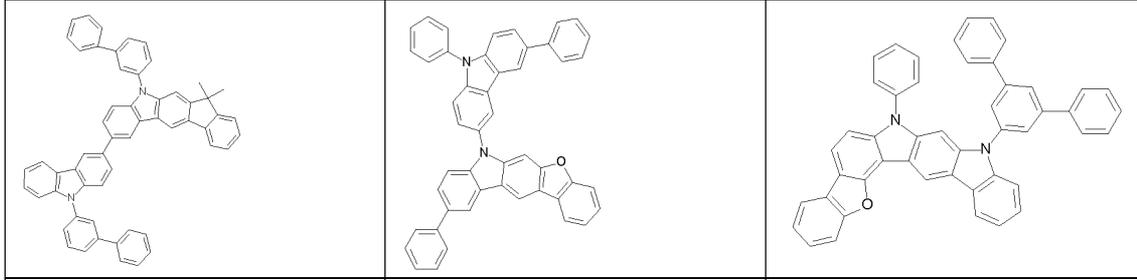
15



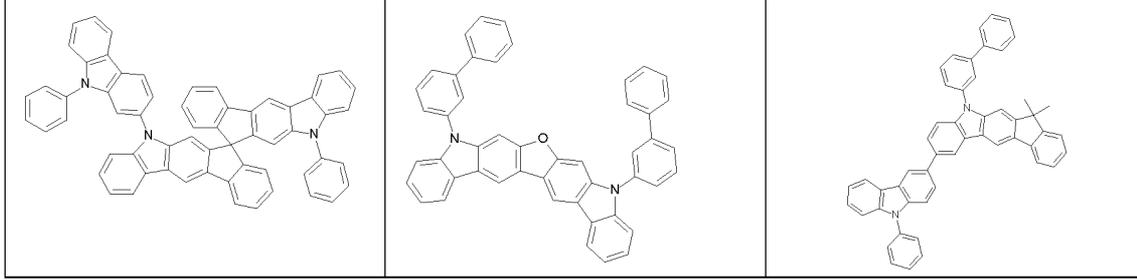
20



25

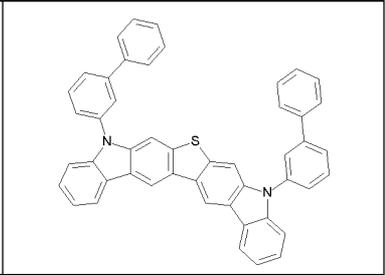
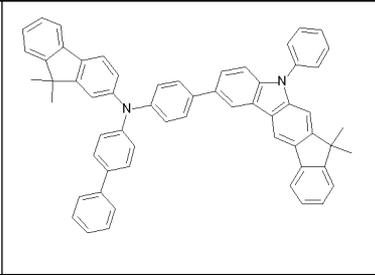
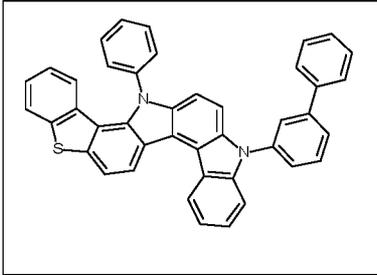


30

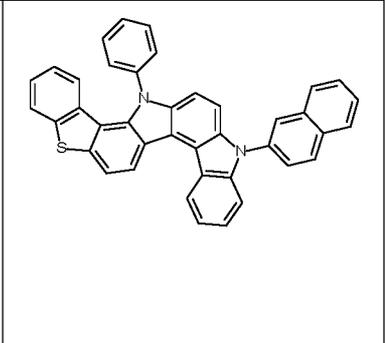
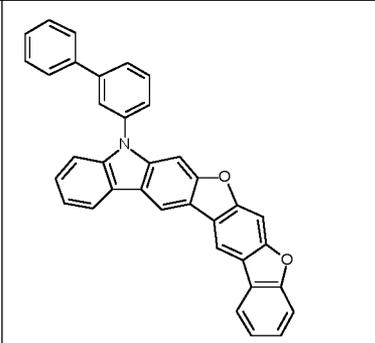
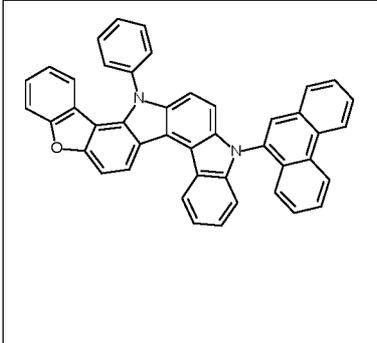


35

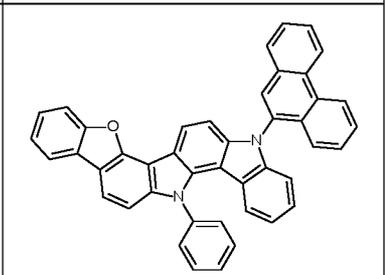
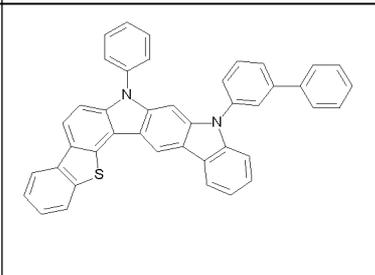
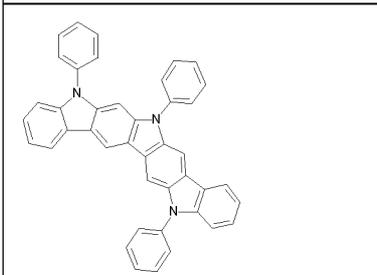
5



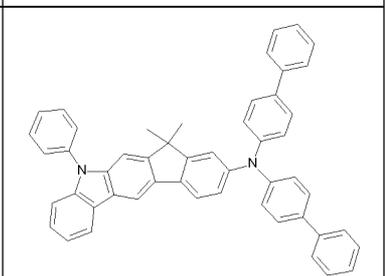
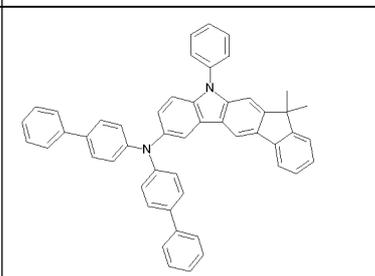
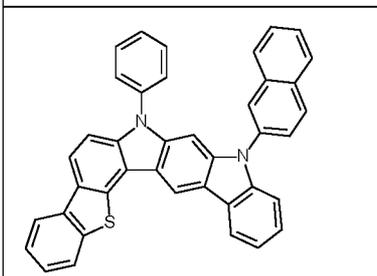
10



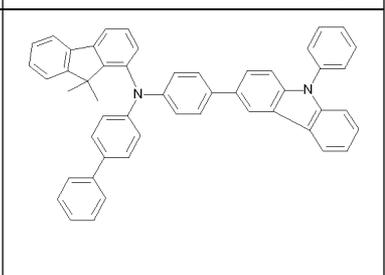
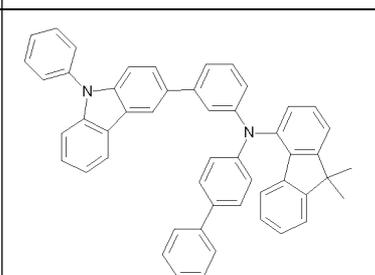
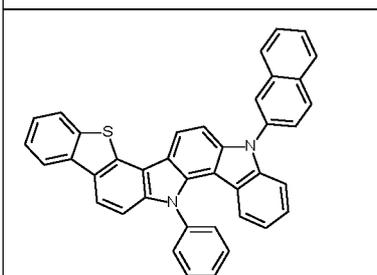
15



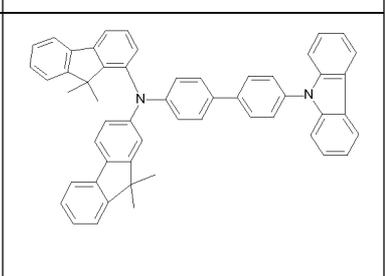
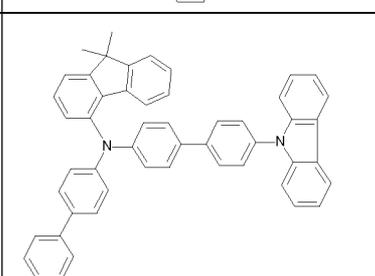
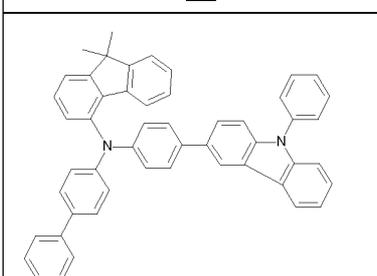
20



25

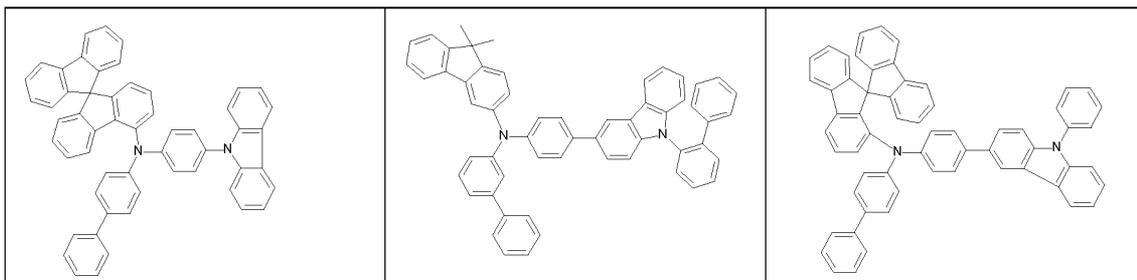


30

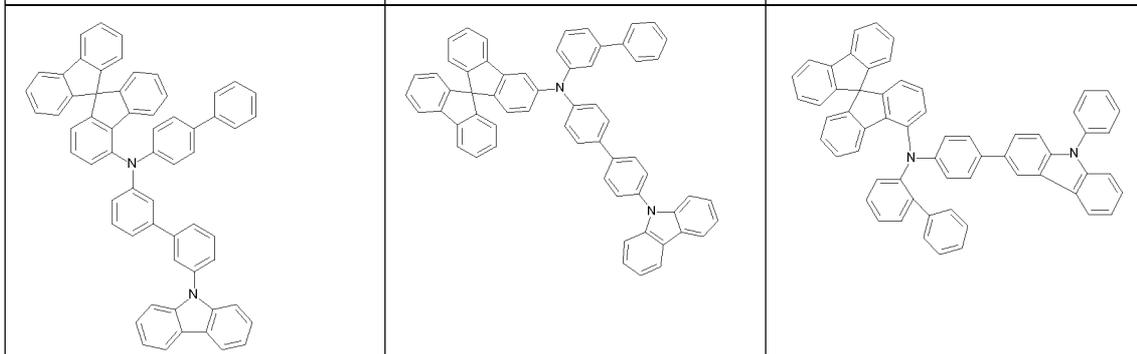


35

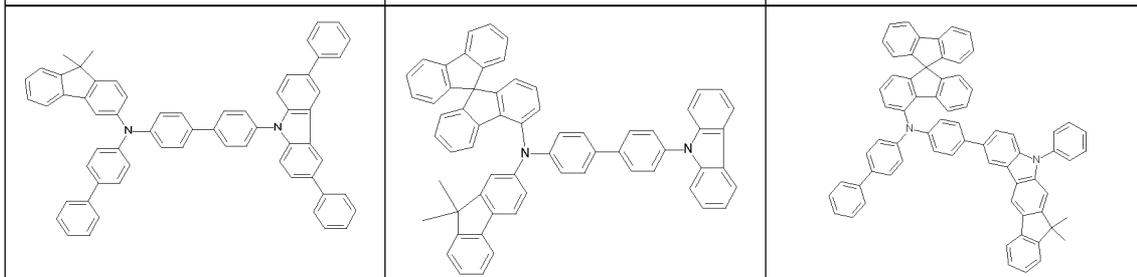
5



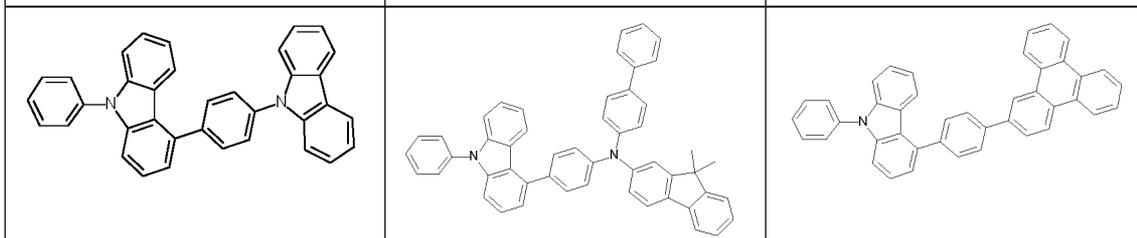
10



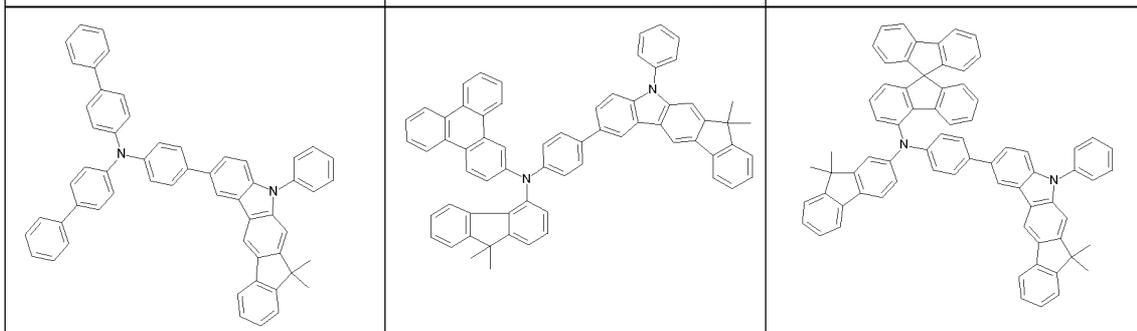
15



20



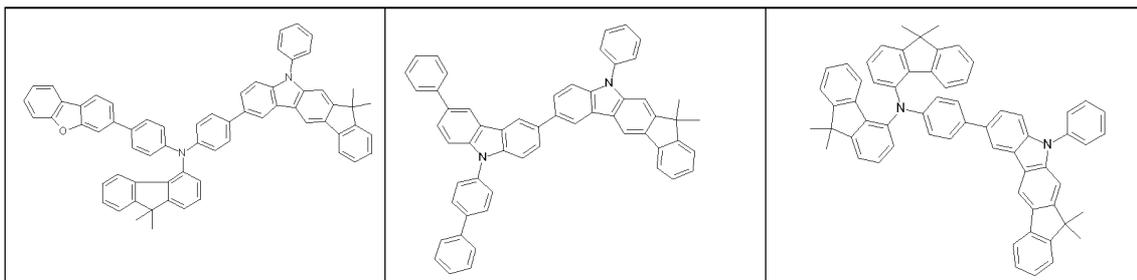
25



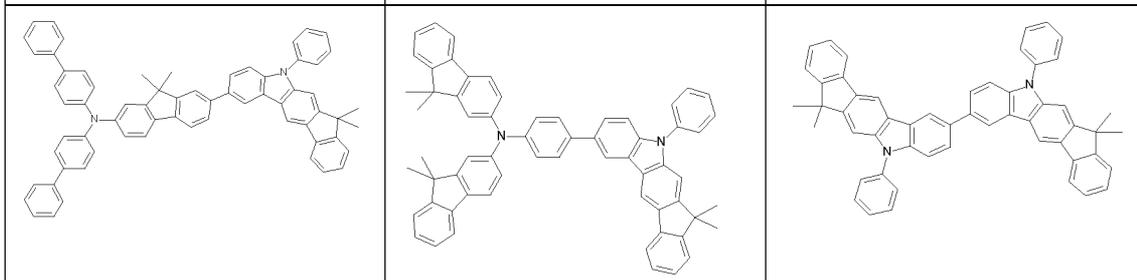
30

35

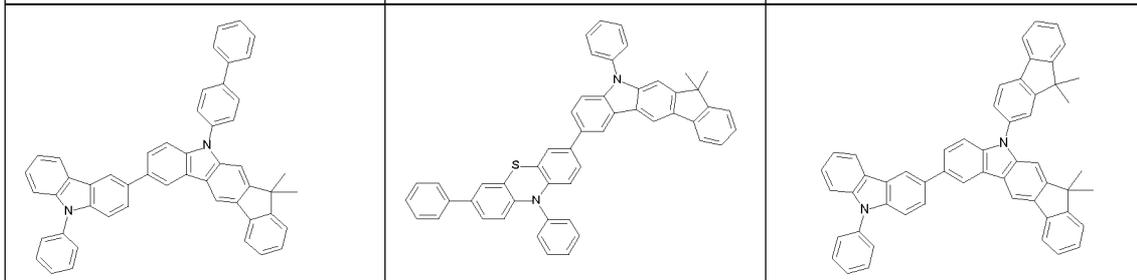
5



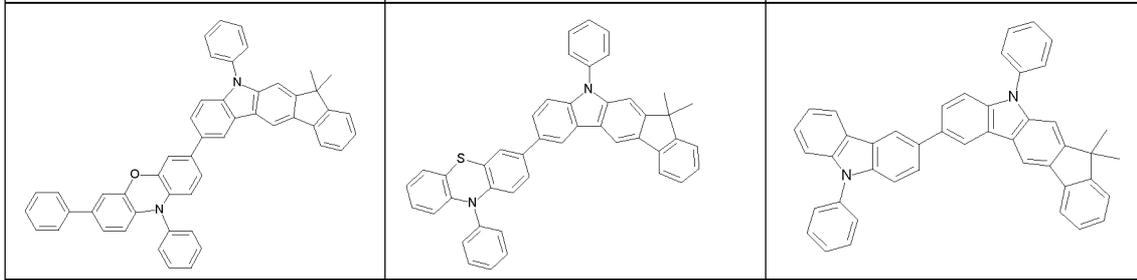
10



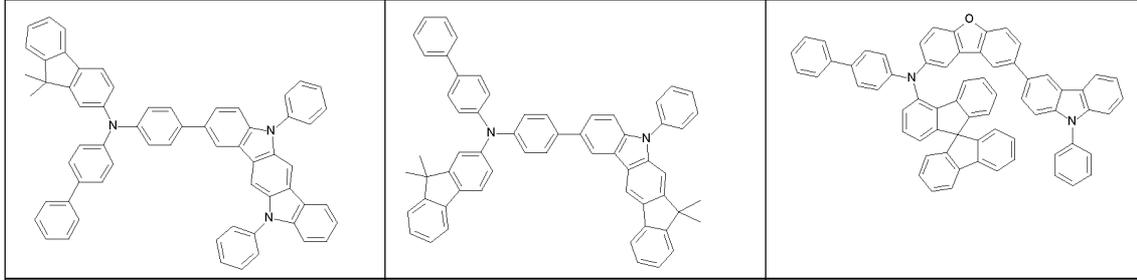
15



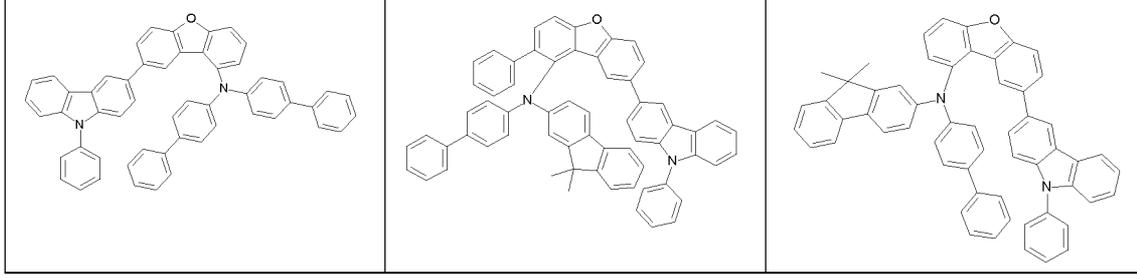
20



25

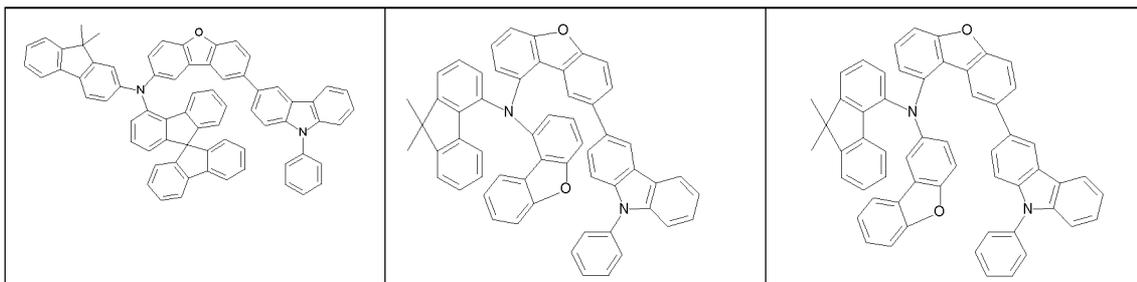


30

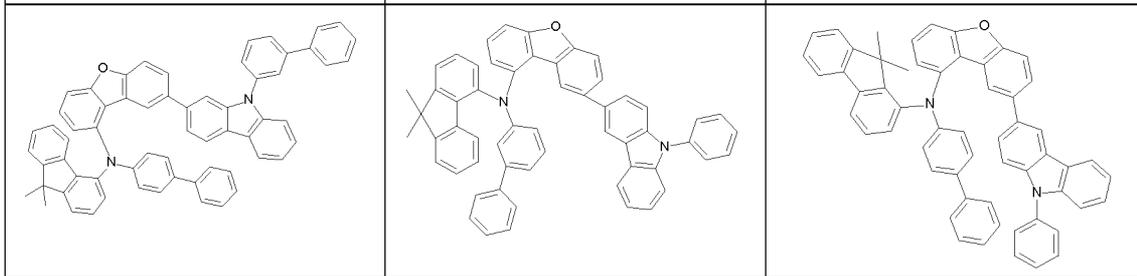


35

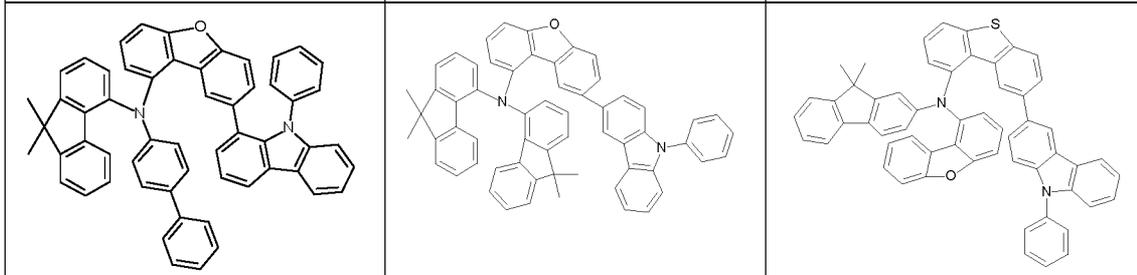
5



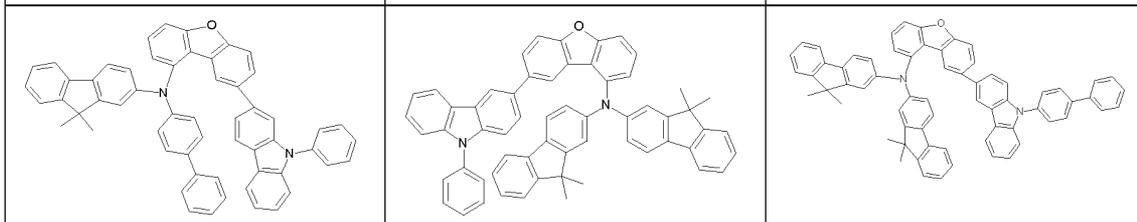
10



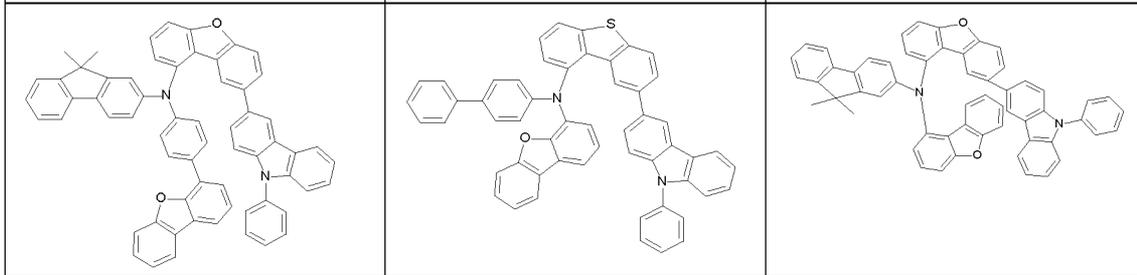
15



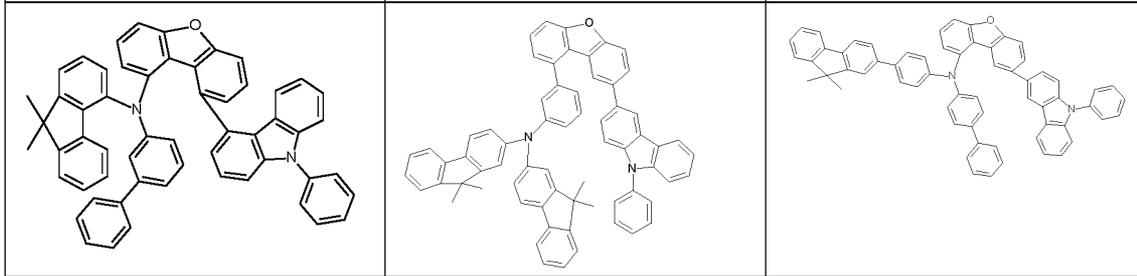
20



25

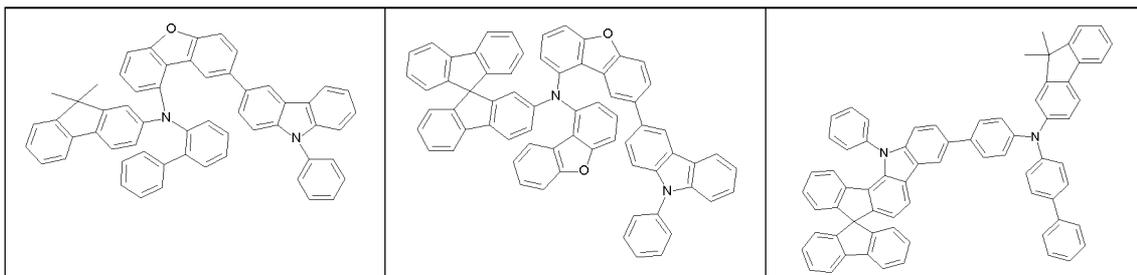


30

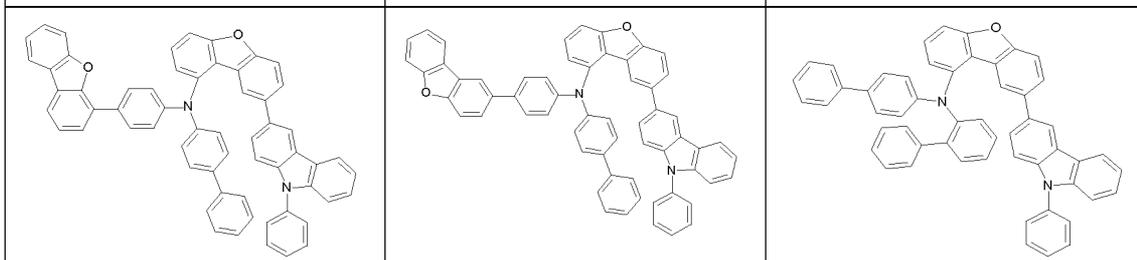


35

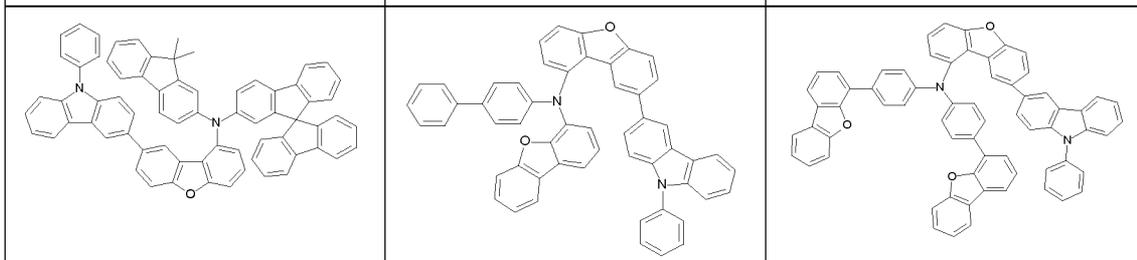
5



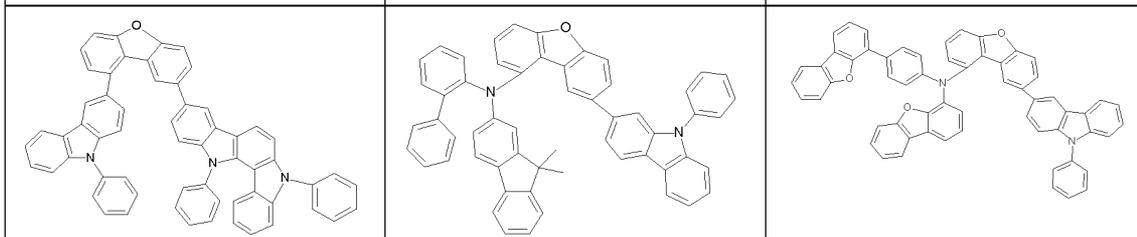
10



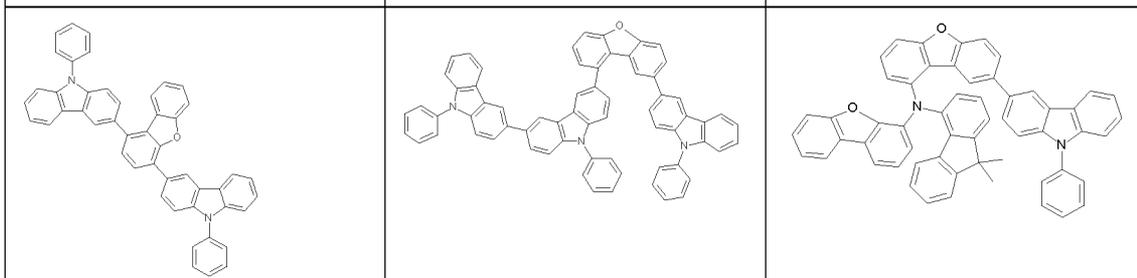
15



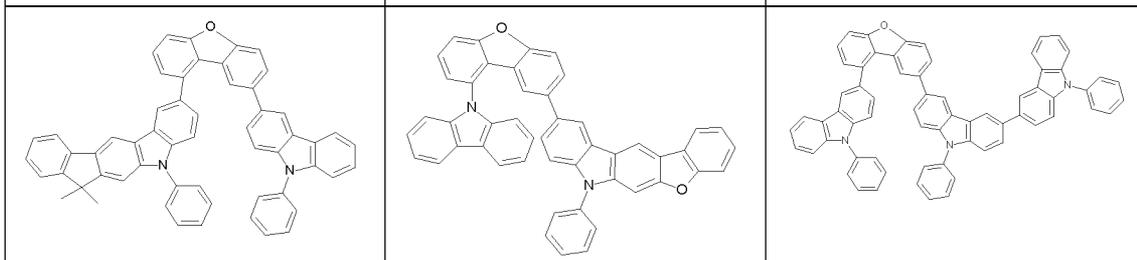
20



25

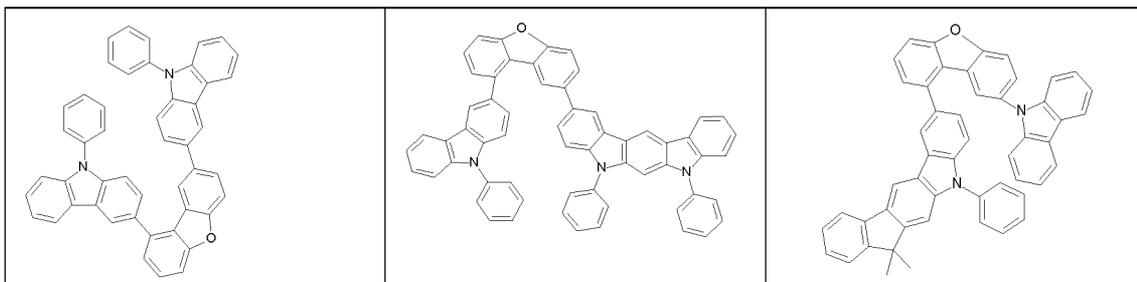


30

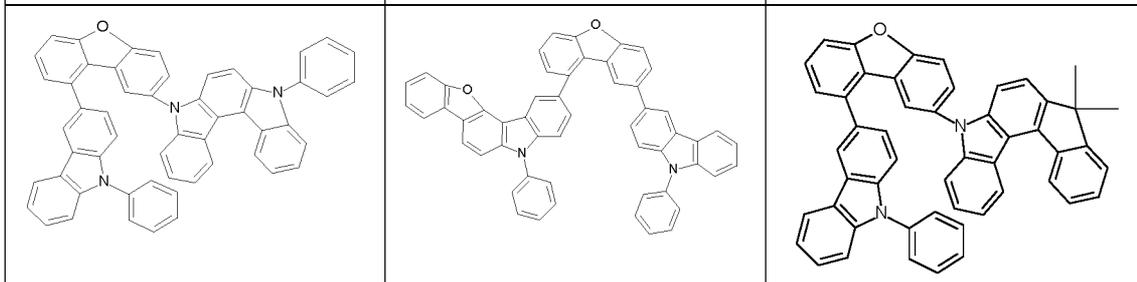


35

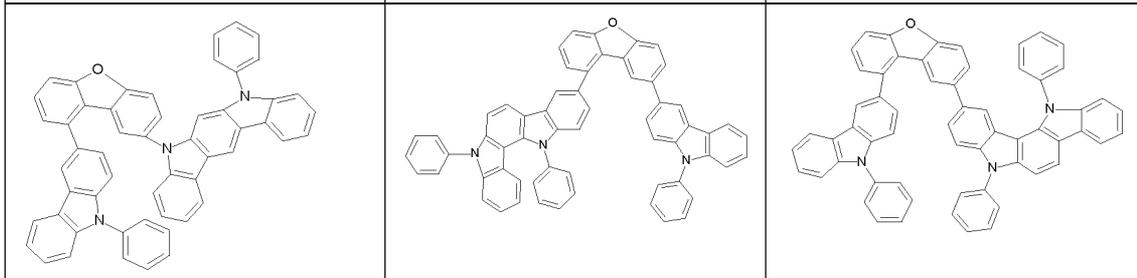
5



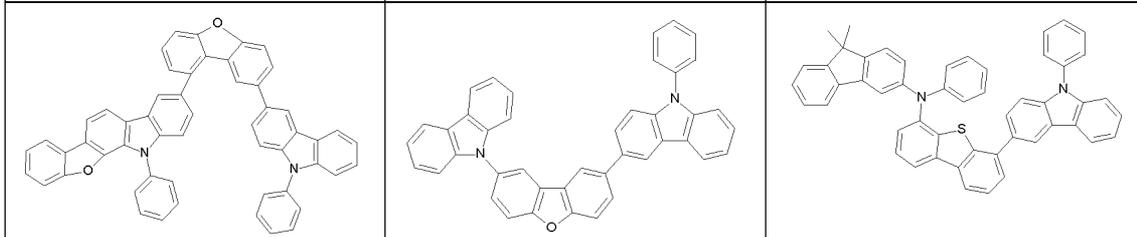
10



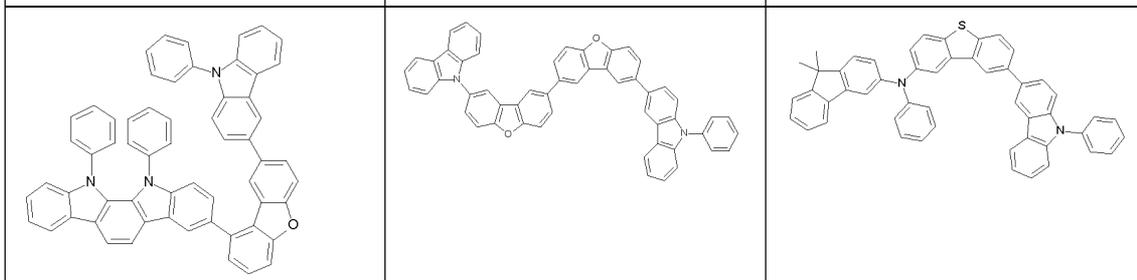
15



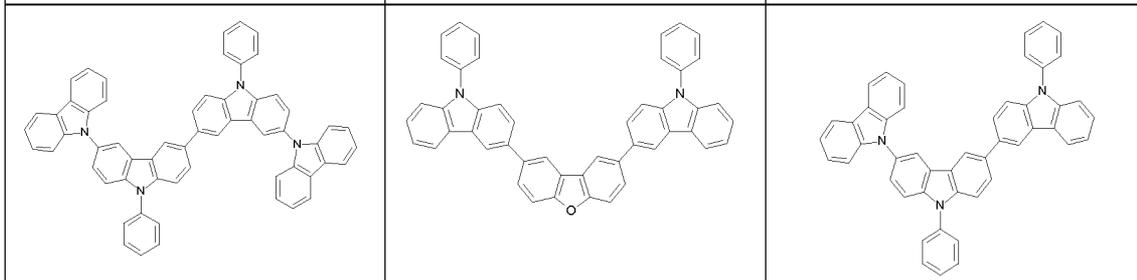
20



25

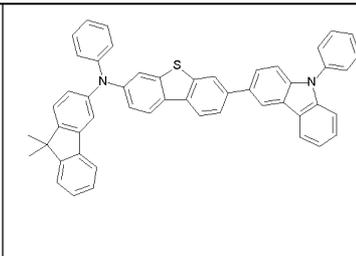
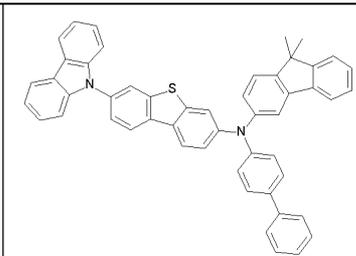
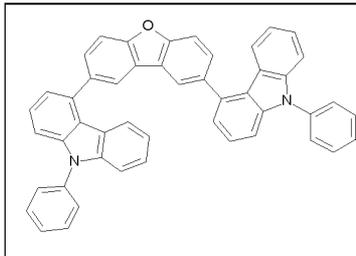


30

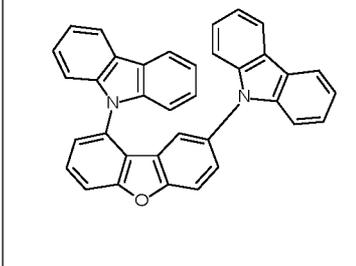
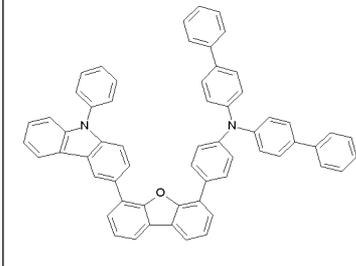
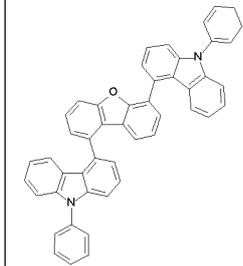


35

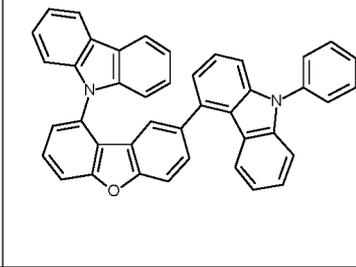
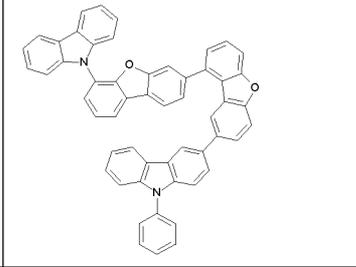
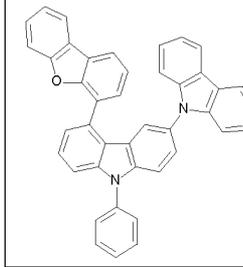
5



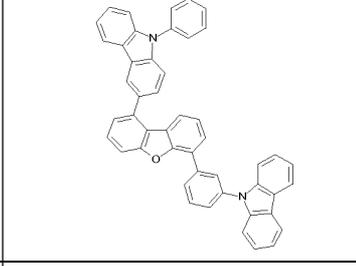
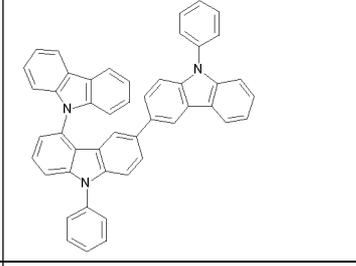
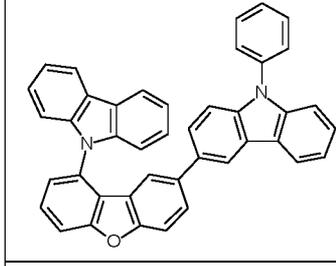
10



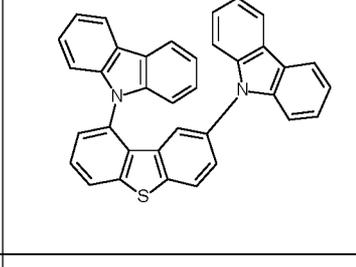
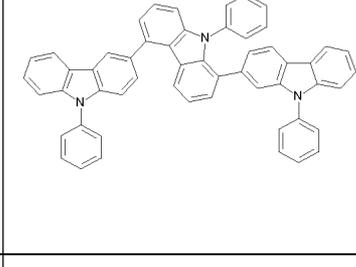
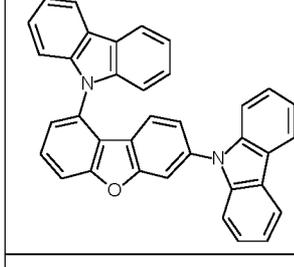
15



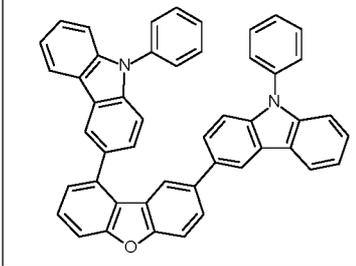
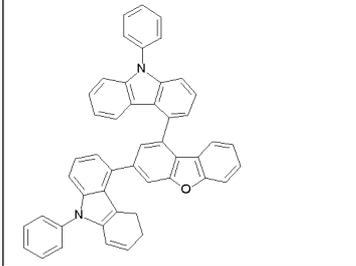
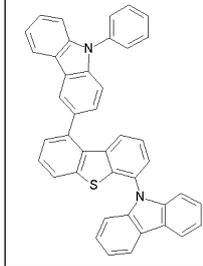
20



25

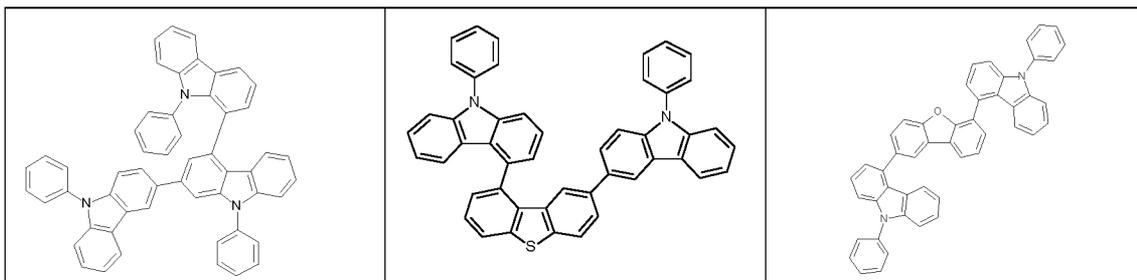


30

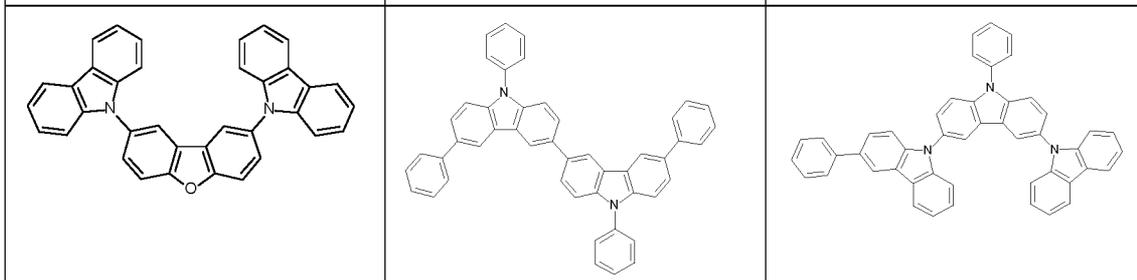


35

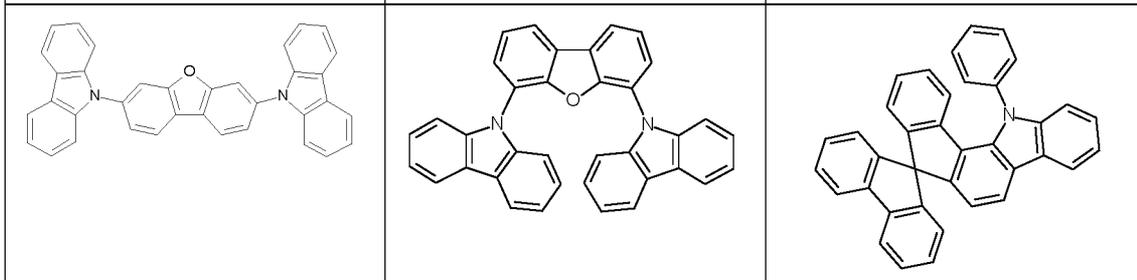
5



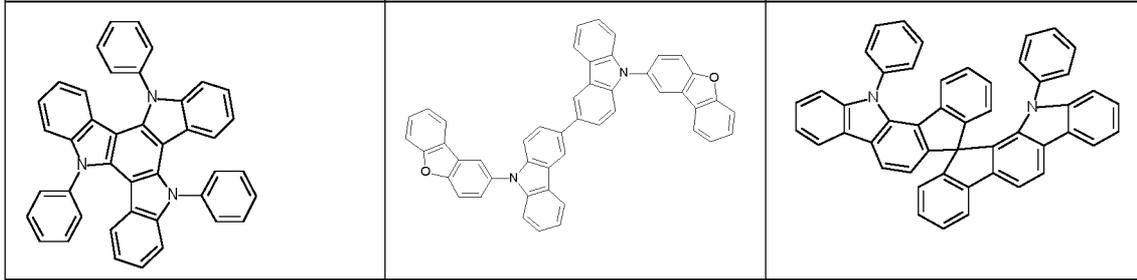
10



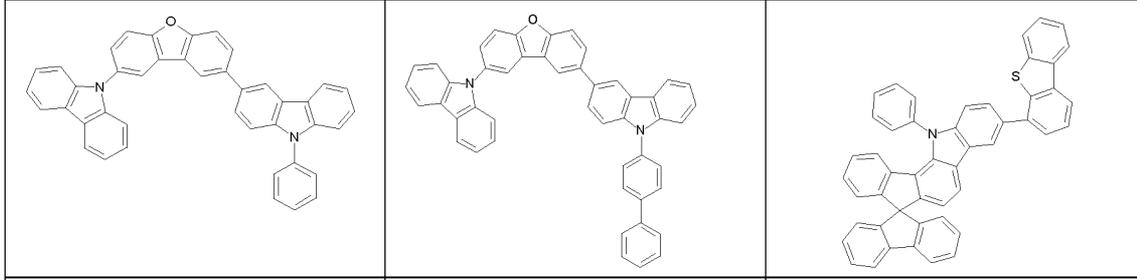
15



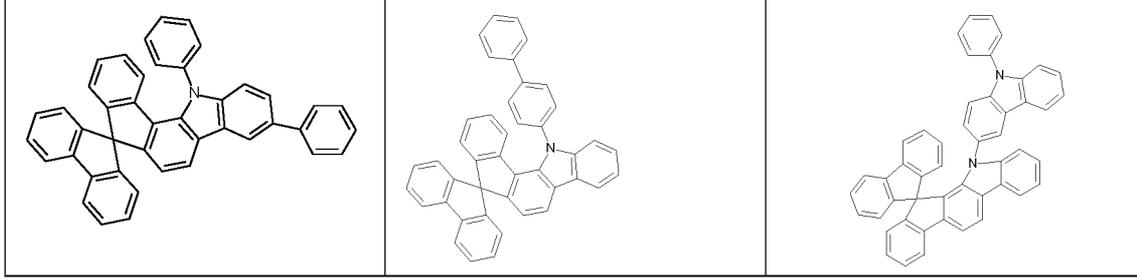
20



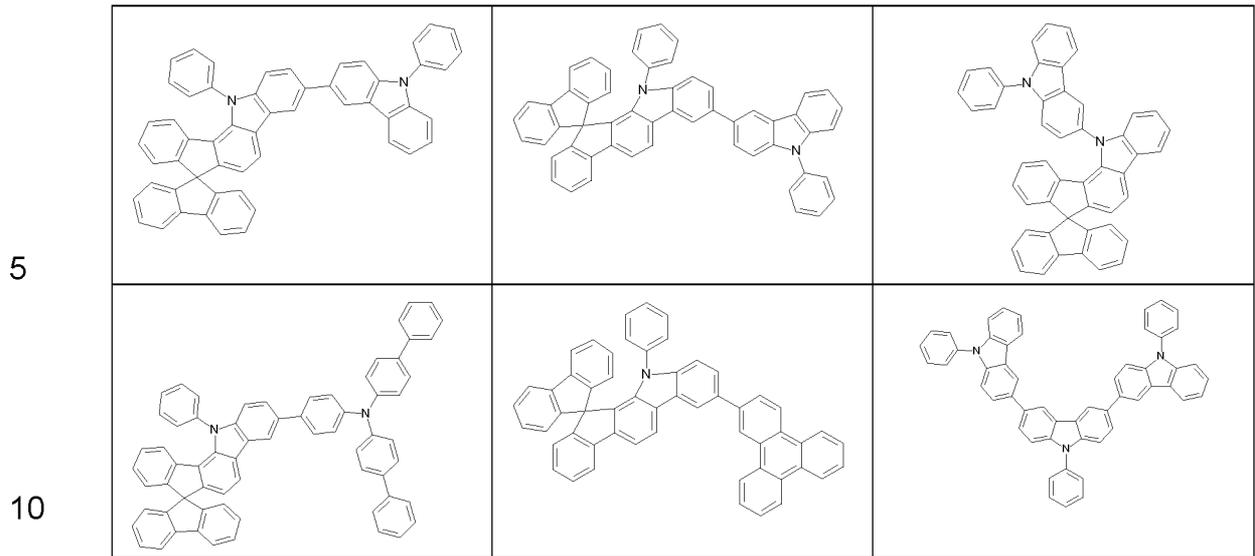
25



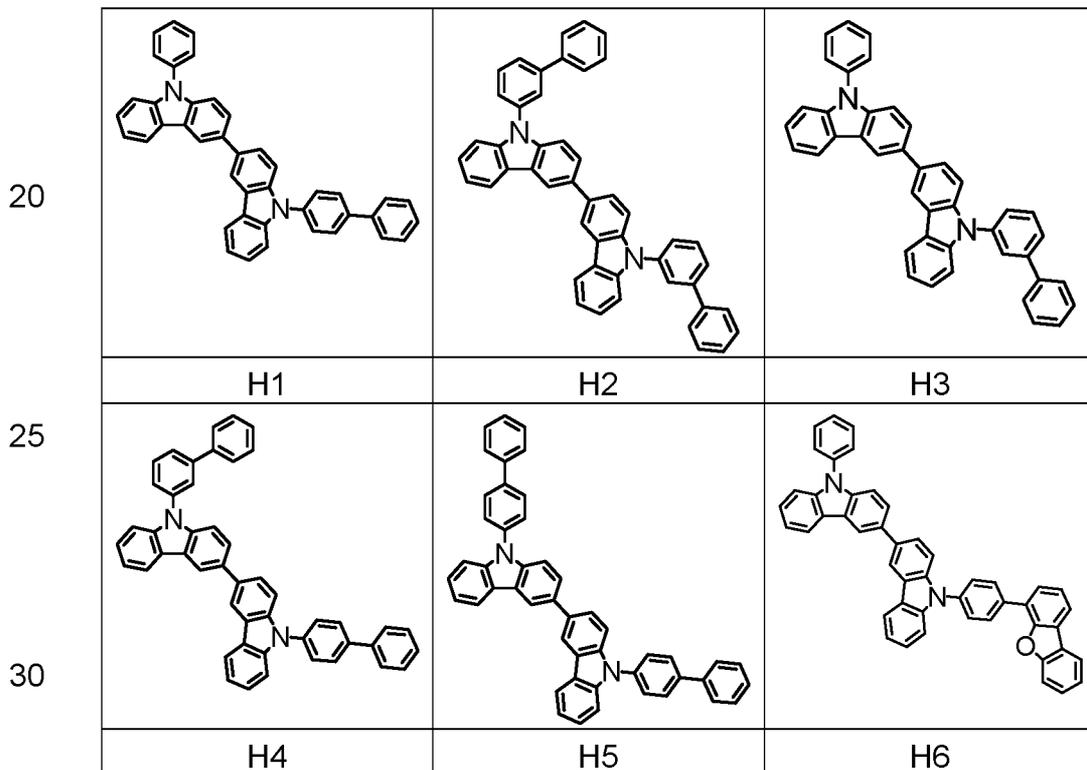
30

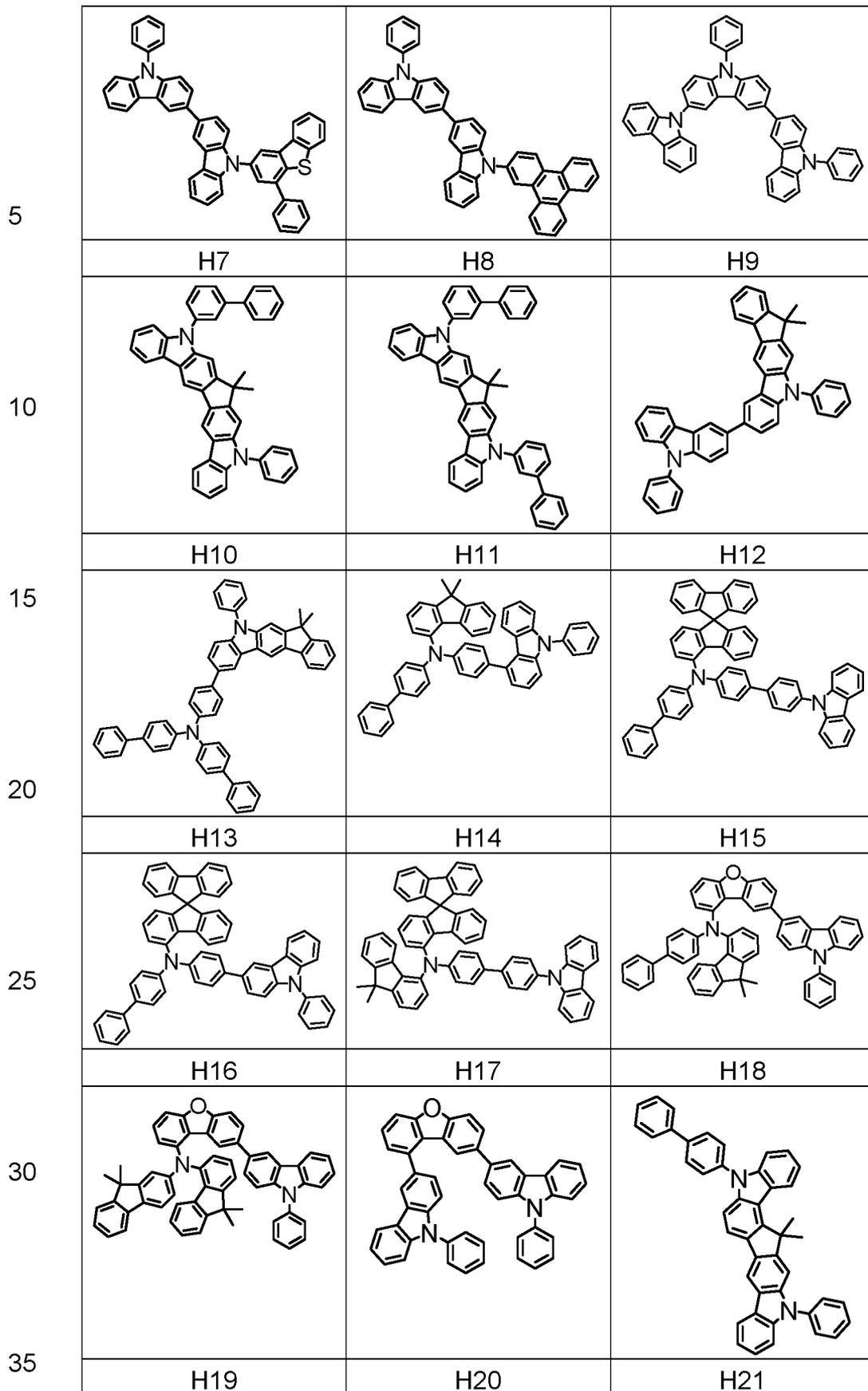


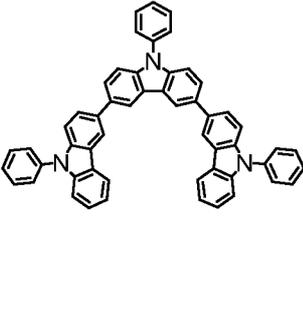
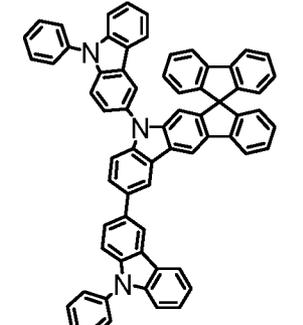
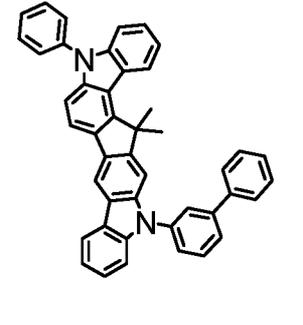
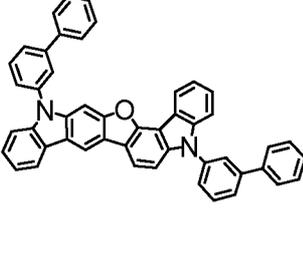
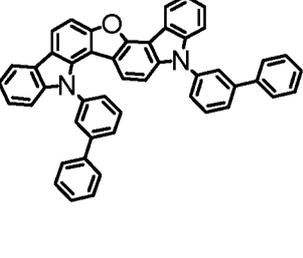
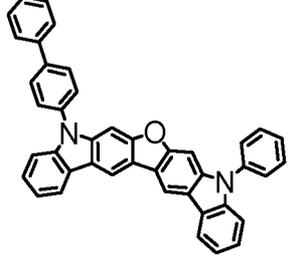
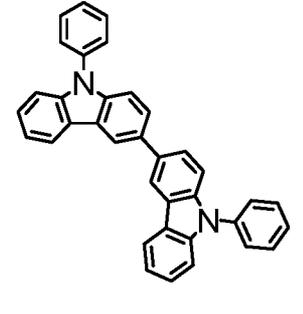
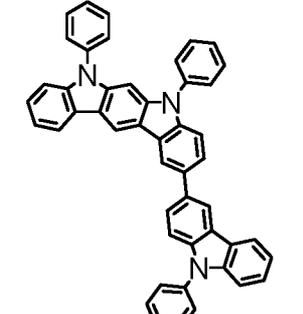
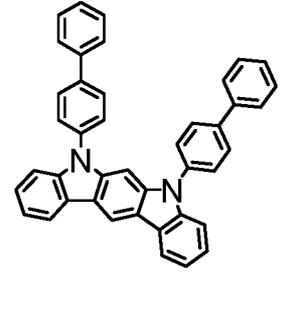
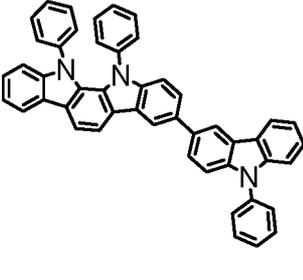
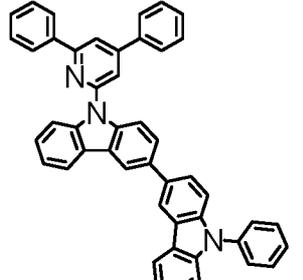
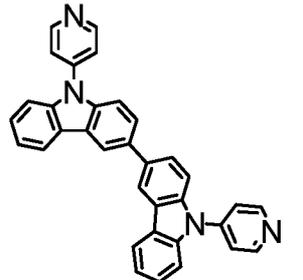
35

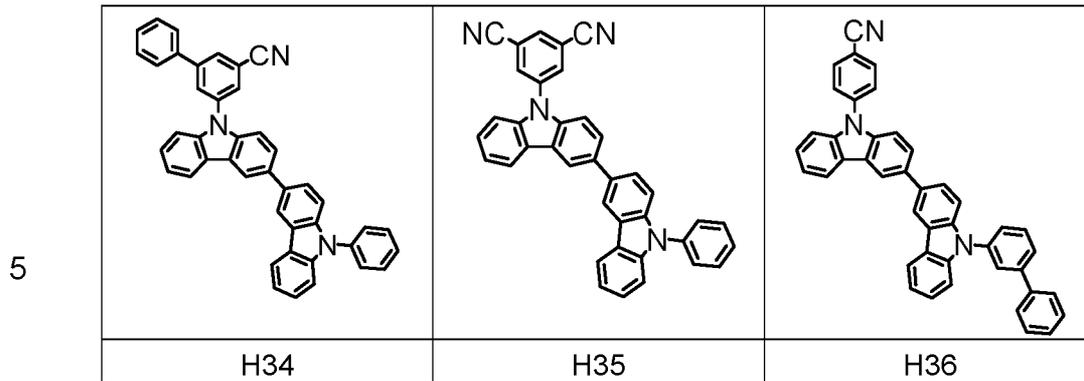


Besonders geeignete Beispiele für Verbindungen der Formel (9), (9a), (9b), (9c), (9d), (9e), (9f), (9g), (9h) und (9i), die erfindungsgemäß ausgewählt werden, sind die nachfolgend abgebildeten Verbindungen H1-H27:





5			
	H22	H23	H24
10			
	H25	H26	H27
15			
	H28	H29	H30
25			
30	H31	H32	H33



10 Weiterhin ist es möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Lochblockier- und/oder Elektronentransportschicht einzusetzen.

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

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

30 Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation aufgebracht werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so  
35

-120-

strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301).

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

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

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

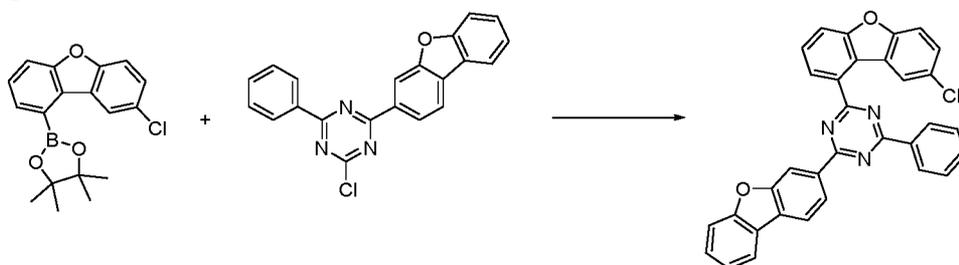
Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen generell sehr gute Eigenschaften auf. Insbesondere ist bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen die Lebensdauer  
25 besser im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen gemäß dem Stand der Technik. Dabei sind die weiteren Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere die Effizienz und die Spannung, vergleichbar oder besser.  
30

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

35 **Beispiele**

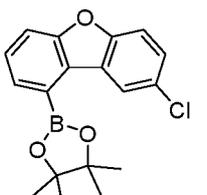
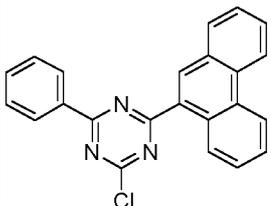
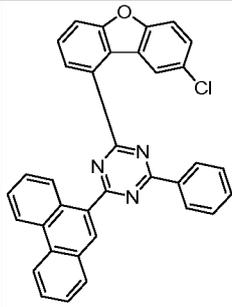
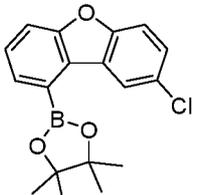
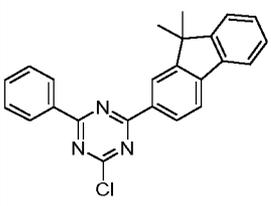
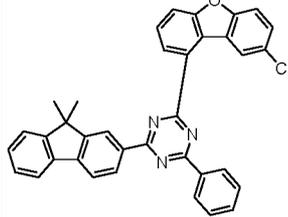
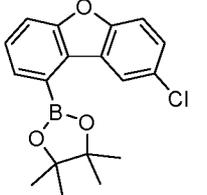
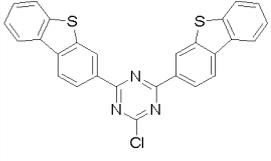
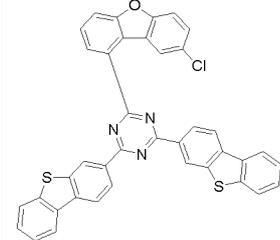
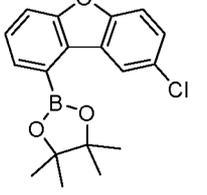
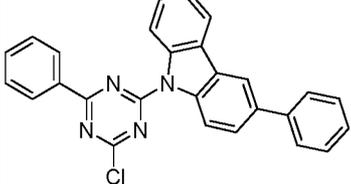
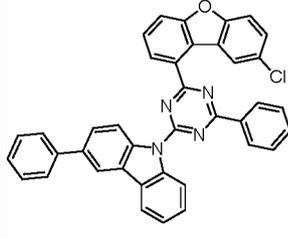
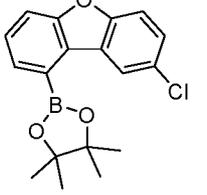
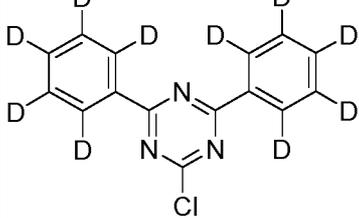
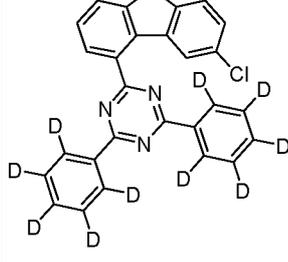
-121-

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die jeweiligen Angaben in eckigen Klammern bzw. die zu einzelnen Verbindungen angegebenen Nummern beziehen sich auf die CAS-Nummern der literaturbekannten Verbindungen.

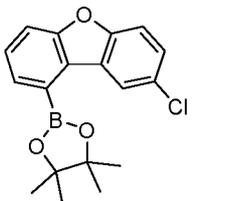
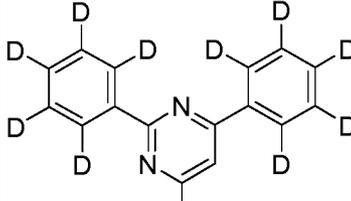
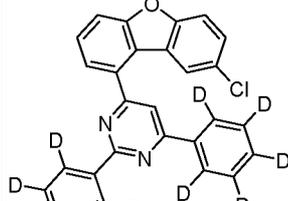
**Darstellung der Synthese:****S1:**

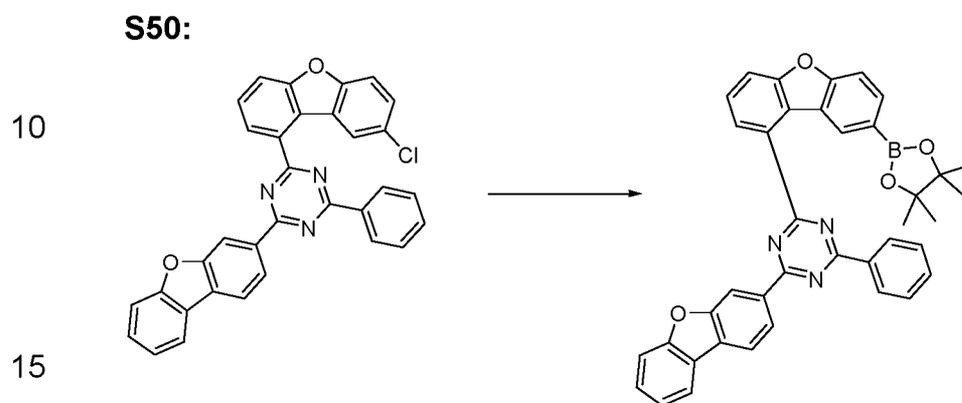
2-(8-Chlorodibenzofuran-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan [2140871-51-6] (32.86 g, 100.0 mmol), 2-Chlor-4-dibenzofuran-3-yl-6-phenyl-1,3,5-triazin [2142681-84-1] (37.57 g, 105.0 mmol) und Natriumcarbonat (22.26 g, 210.0 mmol) werden in 600 mL Ethylenglycoldimethylether und 300 mL Wasser suspendiert und für 30 min inertisiert. Anschließend werden Tri-*o*-tolyolphosphin (913 mg, 3.0 mmol) und dann Palladium(II)acetat (112 mg, 0.5 mmol) zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Das Rohprodukt wird aus *m*-Xylol umkristallisiert. Ausbeute: 46.11 g (88 mmol, 88%) Feststoff, 98%ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden. Zur Aufreinigung kann Säulenchromatographie verwendet werden, oder zur Umkristallisation können gängige Lösungsmittel wie Ethanol, Butanol, Aceton, Ethylacetat, Acetonitril, Toluol, Xylol, Dichlormethan, Methanol, Tetrahydrofuran, *n*-Butylacetat, 1,4-Dioxan, Dimethylsulfoxid, *N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid, *N*-Methylpyrrolidon, etc. verwendet werden.

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5	 <p>CAS-2140871-51-6</p>	 <p>CAS-1821147-80-1</p>	 <p>S2</p>	85%
10	 <p>CAS-2140871-51-6</p>	 <p>CAS-1618106-98-1</p>	 <p>S3</p>	82%
15	 <p>CAS-2140871-51-6</p>	 <p>CAS-2172944-02-2</p>	 <p>S4</p>	91%
25	 <p>CAS-2140871-51-6</p>	 <p>CAS-2260688-83-1</p>	 <p>S5</p>	88%
30	 <p>CAS-2140871-51-6</p>	 <p>CAS-1300115-09-6</p>	 <p>S6</p>	78%

-123-

5	 <p>CAS-2140871-51-6</p>	 <p>CAS-1852466-09-1</p>	 <p>S7</p> <p>81%</p>
---	---	---	---



20

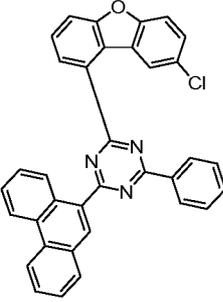
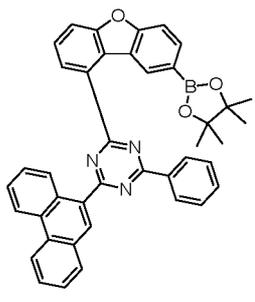
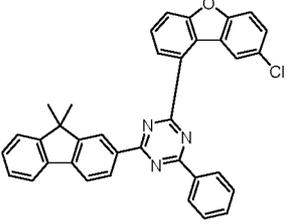
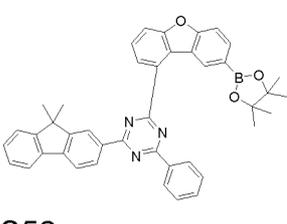
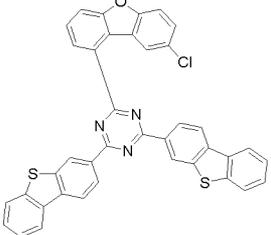
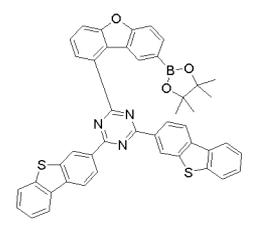
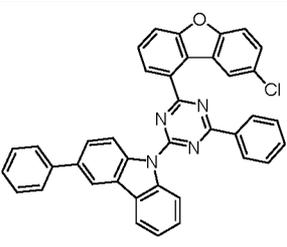
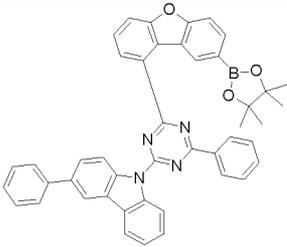
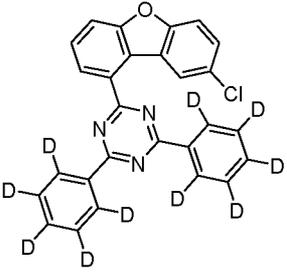
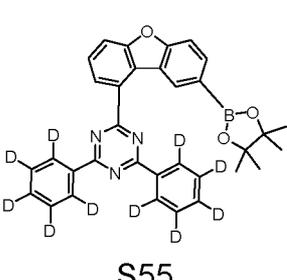
S1 (46.11 g, 88.0 mmol), Bis(pinacolato)diboron [73183-34-3] (25.39 g, 100.0 mmol) und Kaliumacetat (28.82 g, 293.6 mmol) werden in 1,4-Dioxan (700 mL) vorgelegt und 2 min mit Argon inertisiert. Anschließend werden XPhos [564483-18-7] (456 mg 0.96 mmol) und Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> [51364-51-3] (435 mg, 0.48 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 26 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand extraktiv mit Toluol/ Wasser aufgearbeitet. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und zur Trockene einrotiert. Der Rückstand wird mit Ethylacetat 2 h unter Rückfluss ausgekocht, der Feststoff abgesaugt und mit Ethylacetat gewaschen. Ausbeute: 49.4 g (80.2 mmol, 91%) Feststoff; 97%ig nach <sup>1</sup>H-NMR.

25

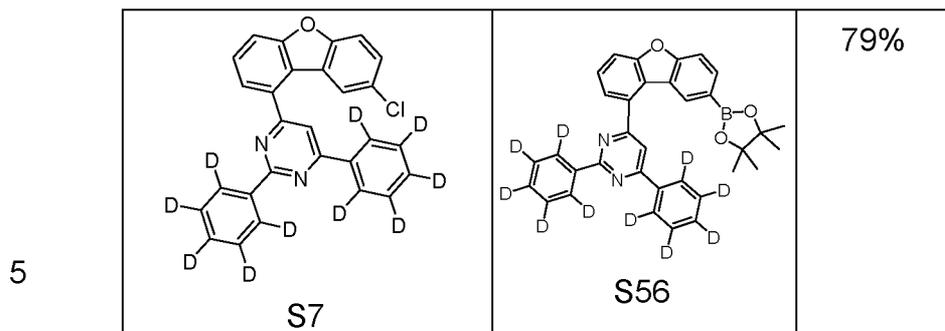
30

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden. Zur Aufreinigung kann Säulenchromatographie verwendet werden, oder zur Umkristallisation können gängige Lösungsmittel wie Ethanol, Butanol, Aceton, Ethylacetat, Acetonitril, Toluol, Xylol, Dichlormethan, Methanol, Tetrahydrofuran, n-Butylacetat, 1,4-Dioxan, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, etc. verwendet werden.

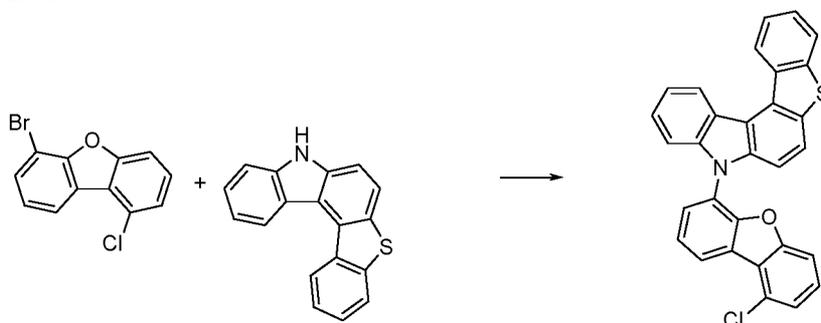
35

	Edukt	Produkt	Ausbeute
5	 <p>S2</p>	 <p>S51</p>	90%
10	 <p>S3</p>	 <p>S52</p>	88%
15	 <p>S4</p>	 <p>S53</p>	84%
20	 <p>S5</p>	 <p>S54</p>	80%
30	 <p>S6</p>	 <p>S55</p>	82%

-125-

**S100:**

10



15

Unter inerter Atmosphäre werden 6-Brom-1-chlor-dibenzofuran [2144800-21-3] (28.15 g, 100 mmol), 8*H*-[1]Benzothieno-[2,3-*c*]carbazol [1255309-17-1] (28.70 g, 105 mmol) und Natrium-*tert*-butylat (19.21 g, 200 mmol) in 1000 mL *ortho*-Xylol vorgelegt. Anschließend werden nacheinander *tert*-*tert*-Butylphosphin [13716-12-6] (Lösung 1 mol/L in Toluol, 5.0 mL, 5.0 mmol) und Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium [51364-51-3] (1.14 g, 1.25 mmol) zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und extraktiv mit Toluol/Wasser aufgearbeitet. Die organischen

20

Phasen werden vereint, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in 300 mL Ethanol suspensiert, 1 h unter Rückfluss gerührt und abgesaugt. Das Rohprodukt wird aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 32.2 g (68 mmol, 68%) Feststoff, 97%ig nach <sup>1</sup>H-NMR.

25

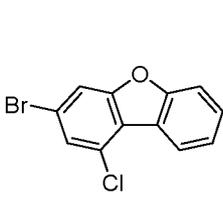
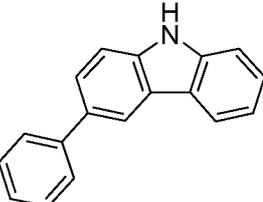
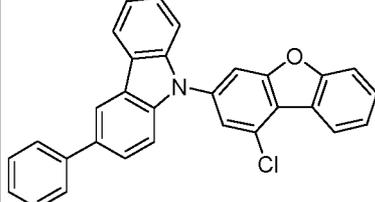
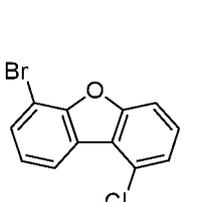
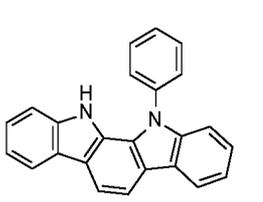
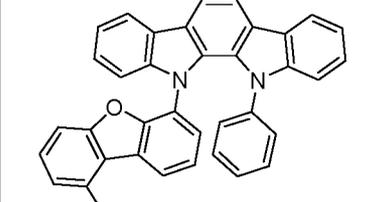
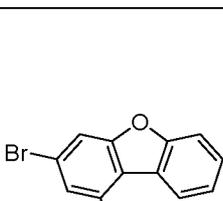
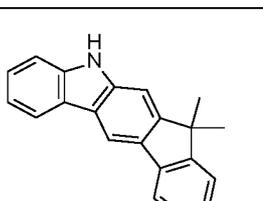
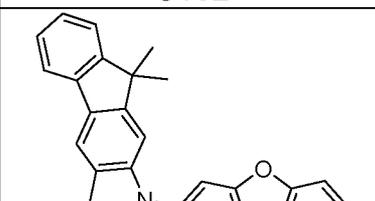
30

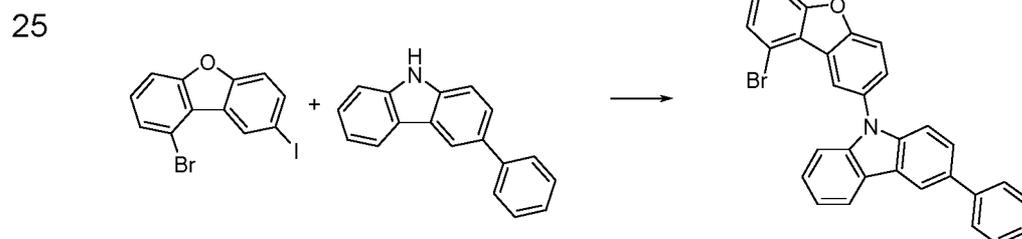
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden. Zur Aufreinigung kann Säulenchromatographie verwendet werden, oder zur Umkristallisation können gängige Lösungsmittel wie Ethanol, Butanol, Aceton, Ethylacetat, Acetonitril, Toluol, Xylol, Dichlormethan, Methanol, Tetrahydrofuran, *n*-Butylacetat, 1,4-Dioxan, Dimethylsulfoxid, *N,N*-Dimethyl-

35

-126-

formamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, etc. verwendet werden.

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5		 CAS-103012-26-6	 S101	71%
10		 CAS-1024598-06-8	 S102	34%
15		 CAS-1257220-47-5	 S103	59%

**S150:**

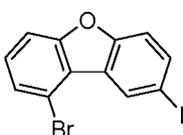
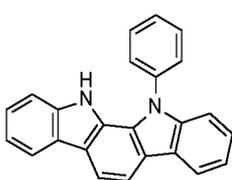
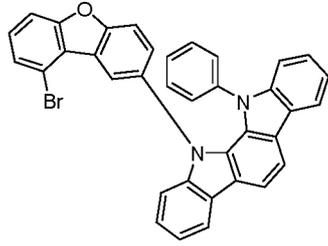
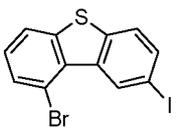
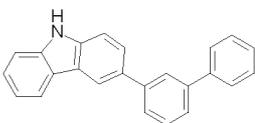
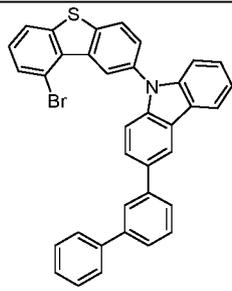
30 Unter inerter Atmosphäre werden 1-Brom-8-iod-dibenzofuran [1822311-11-4] (37.28 g, 100 mmol), 3-Phenyl-9H-carbazol [103012-26-6] (16.71 g, 100 mmol), Kaliumcarbonat (34.55 g, 250 mmol), Kupferiodid (3.81 g, 20.0 mmol) und 1,3-Di(2-pyridinyl)-1,3-propandion (4.52 g, 20.0 mmol) in DMF (350 mL) vorgelegt, weitere 15 min mit Argon inertisiert und anschließend 32 h bei 115 °C gerührt. Man lässt den Ansatz auf Raumtem-

35

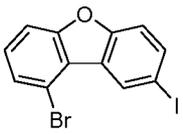
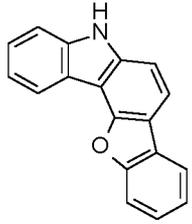
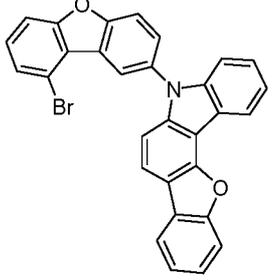
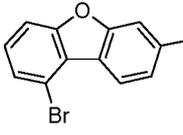
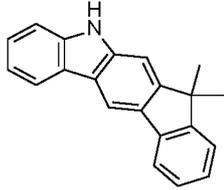
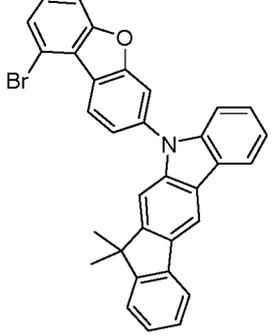
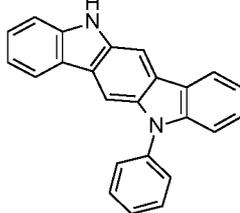
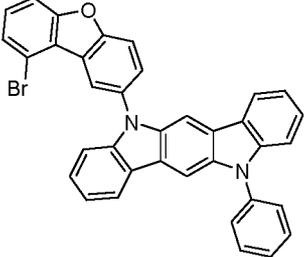
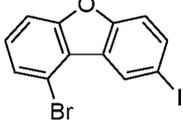
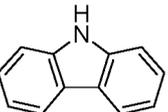
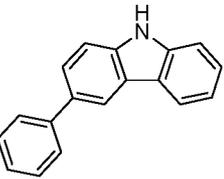
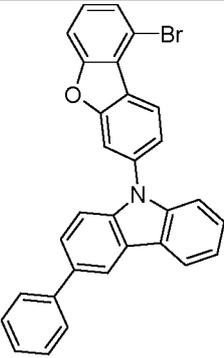
-127-

peratur abkühlen, filtriert über ein Celite-Bett, wäscht zweimal mit 200 mL DMF nach und rotiert das Filtrat bis zur Trockene am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird extraktiv mit Dichlormethan/Wasser aufgearbeitet, die organische Phase zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Es werden 150 mL Ethanol zugegeben, das Dichlormethan wird am Rotationsverdampfer bis 500 mbar abgezogen, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Ausbeute: 24.71 g (50.6 mmol, 51%) grauer Feststoff; 95%ig nach <sup>1</sup>H-NMR.

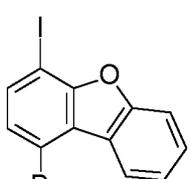
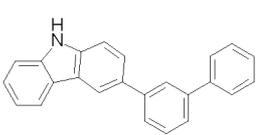
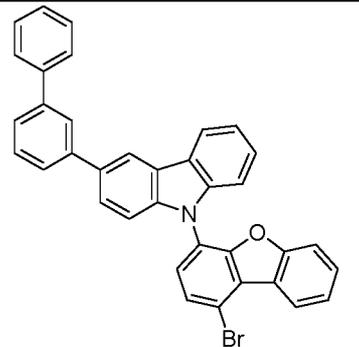
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden. Zur Aufreinigung kann Säulenchromatographie verwendet werden, oder zur Umkristallisation können gängige Lösungsmittel wie Ethanol, Butanol, Aceton, Ethylacetat, Acetonitril, Toluol, Xylol, Dichlormethan, Methanol, Tetrahydrofuran, n-Butylacetat, 1,4-Dioxan, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, etc. verwendet werden.

Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
 CAS-1822311-11-4	 CAS-1024598-06-8	 S151	27%
 CAS-1822311-12-5	 CAS-1643526-99-1	 S152	57%

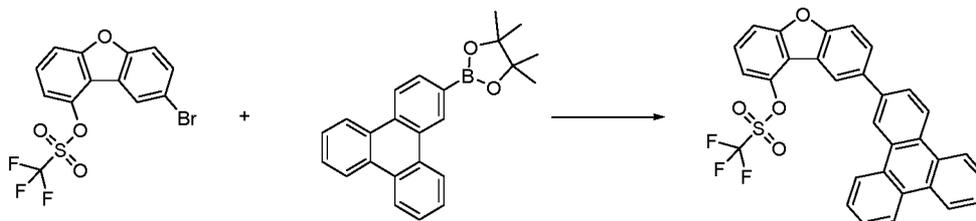
35

<p>5</p>	 <p>CAS-1822311-11-4</p>	 <p>CAS-1199616-66-4</p>	 <p>S153</p>	<p>49%</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-2244710-46-9</p>	 <p>CAS-1257220-47-5</p>	 <p>S154</p>	<p>51%</p>
<p>15</p> <p>20</p>	 <p>CAS-1822311-11-4</p>	 <p>CAS-1316311-27-9</p>	 <p>S155</p>	<p>50%</p>
<p>25</p>	 <p>CAS-1822311-11-4</p>	 <p>CAS-86-74-8</p>	 <p>S156</p>	<p>61%</p>
<p>30</p> <p>35</p>	 <p>CAS-2244710-46-9</p>	 <p>CAS-103012-26-6</p>	 <p>S157</p>	<p>54%</p>

-129-

5	 CAS- 1923736-35-9	 CAS-1643526-99-1	 S158	46%
---	--	---	--	-----

10

**S200:**

15

20

25

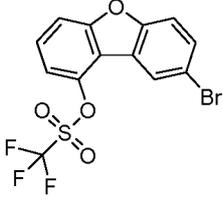
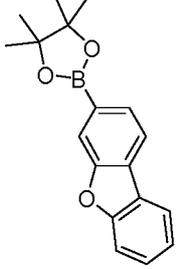
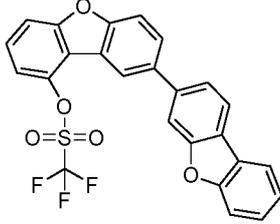
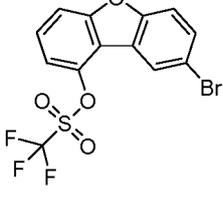
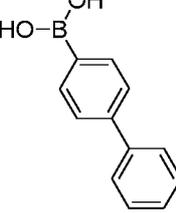
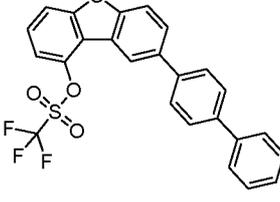
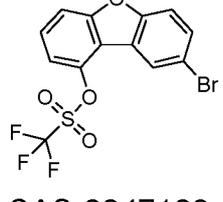
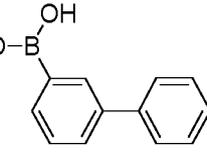
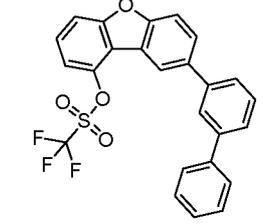
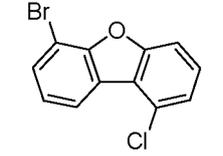
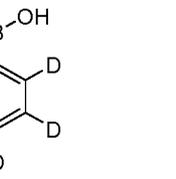
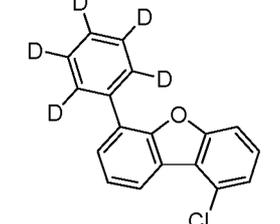
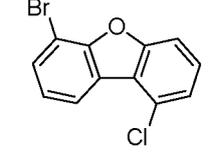
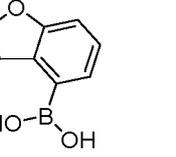
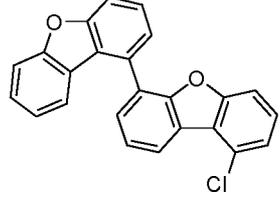
8-Bromdibenzofuran-1-yl-trifluormethansulfonat [2247123-46-0] (47.00 g, 118.9 mmol), 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-triphenylenyl)-1,3,2-dioxaborolan (49.72 g, 140.4 mmol) und  $K_2CO_3$  (32.88 g, 237.9 mmol) werden in einem Kolben vorgelegt, mit Toluol (500 mL) und Wasser (150 mL) versetzt und 30 min mit Argon inertisiert. Anschließend werden  $Pd_2(dba)_3$  (545 mg, 0.59 mmol) und Tri-ortho-tolylphosphin [6163-58-2] (724 mg, 2.38 mmol) zugegeben und der Ansatz 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen saugt man den ausgefallenen Feststoff ab und wäscht diesen zweimal mit Ethanol. Das Rohprodukt wird 2 h in Ethanol unter Rückfluss ausgerührt und der Feststoff nach dem Abkühlen abgesaugt. Ausbeute: 58.8 g (108 mmol, 91%) Feststoff; Reinheit 98%ig nach  $^1H$ -NMR.

30

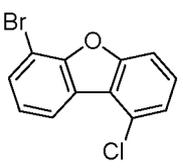
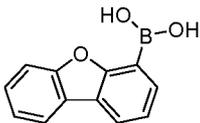
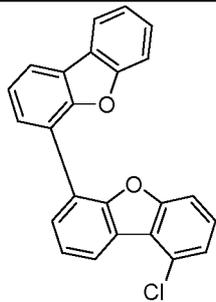
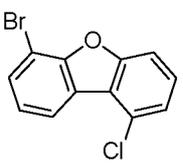
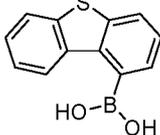
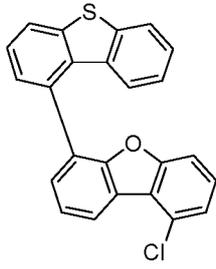
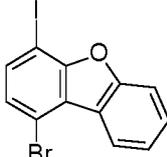
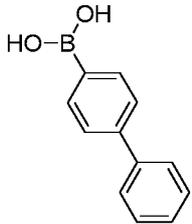
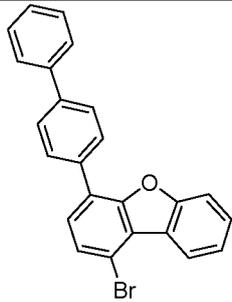
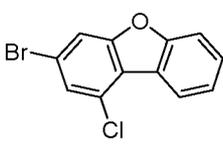
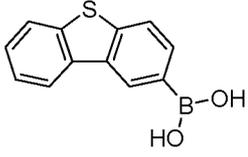
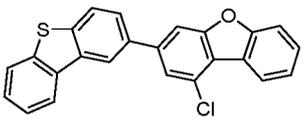
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden. Zur Aufreinigung kann Säulenchromatographie verwendet werden, oder zur Umkristallisation können gängige Lösungsmittel wie Ethanol, Butanol, Aceton, Ethylacetat, Acetonitril, Toluol, Xylol, Dichlormethan, Methanol, Tetrahydrofuran, n-Butylacetat, 1,4-Dioxan, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, etc. verwendet werden.

35

Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
---------	---------	---------	----------

<p>5</p>	 <p>CAS-2247123-46-0</p>	 <p>CAS-1056113-50-8</p>	 <p>S201</p>	<p>89%</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-2247123-46-0</p>	 <p>CAS-5122-94-1</p>	 <p>S202</p>	<p>92%</p>
<p>15</p>	 <p>CAS-2247123-46-0</p>	 <p>CAS-5122-95-2</p>	 <p>S203</p>	<p>83%</p>
<p>20</p>	 <p>CAS-2144800-21-3</p>	 <p>CAS-215527-70-1</p>	 <p>S204</p>	<p>91%</p>
<p>30</p>	 <p>CAS-2144800-21-3</p>	 <p>CAS-162607-19-4</p>	 <p>S205</p>	<p>80%</p>

-131-

5	 CAS-2144800-21-3	 CAS-100124-06-9	 S206 82%
10	 CAS-2144800-21-3	 CAS-1245943-60-5	 S207 85%
15	 CAS-1923736-35-9	 CAS-5122-94-1	 S208 77%
20	 CAS-1923736-35-9	 CAS-668983-97-9	 S209 90%

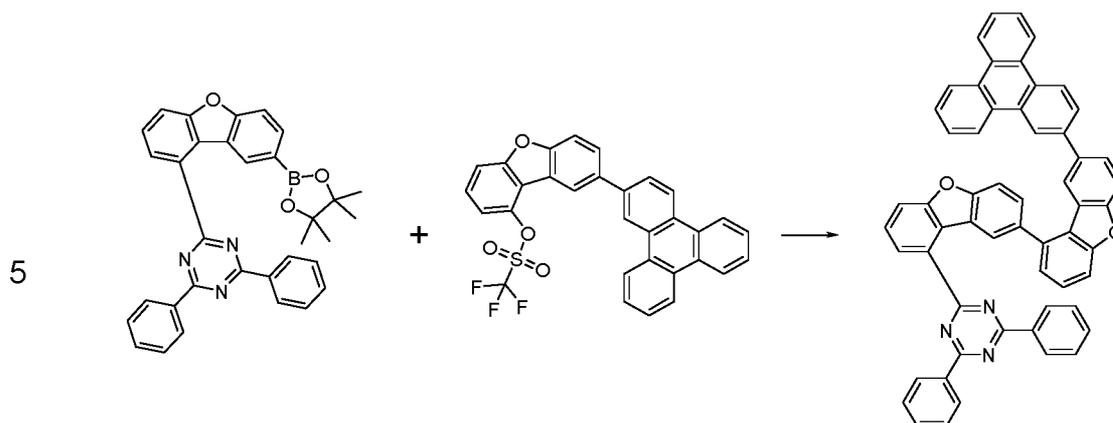
### Darstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen

#### Synthese von P1:

30

35

-132-

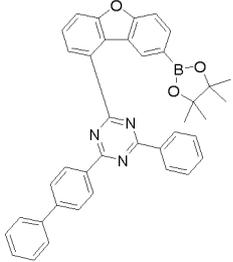
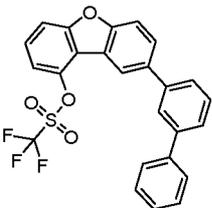
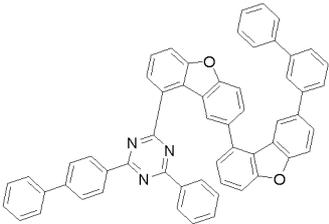
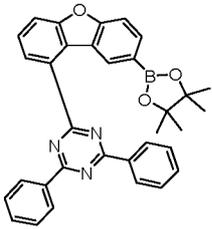
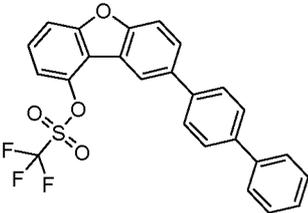
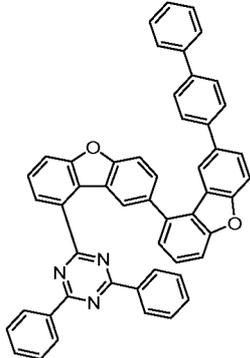
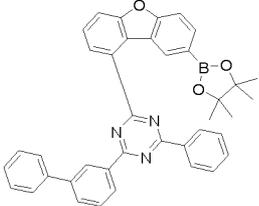
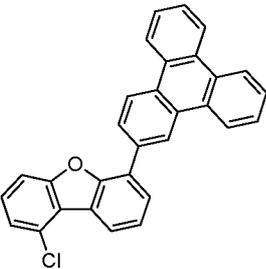
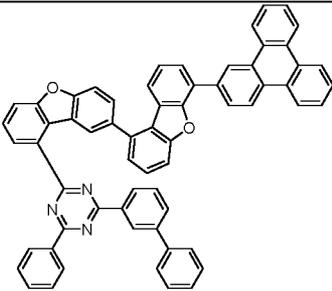
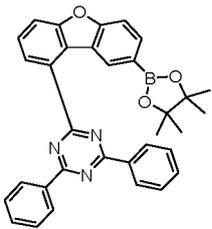
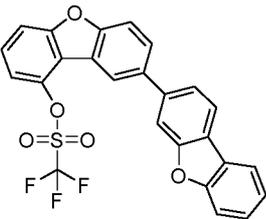
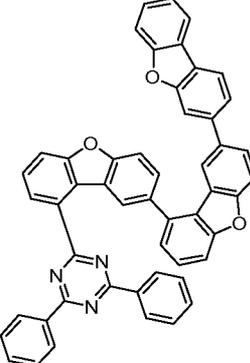


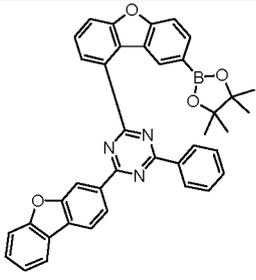
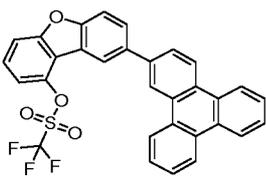
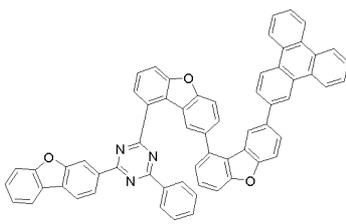
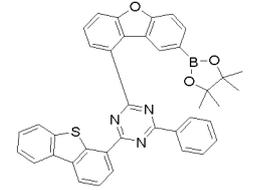
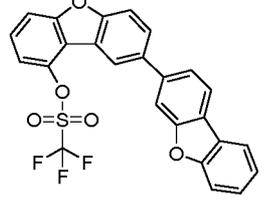
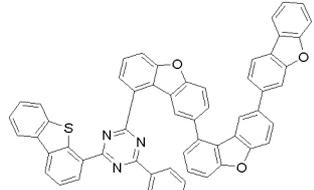
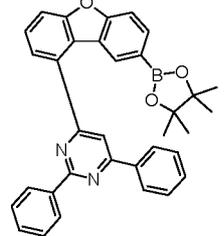
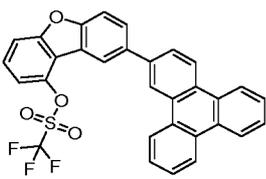
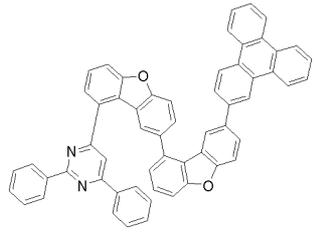
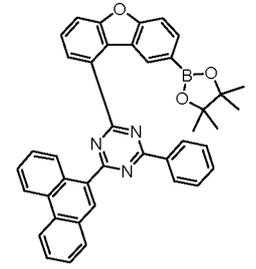
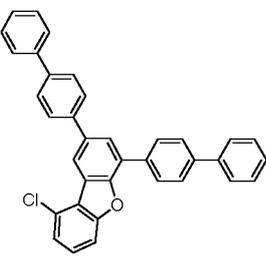
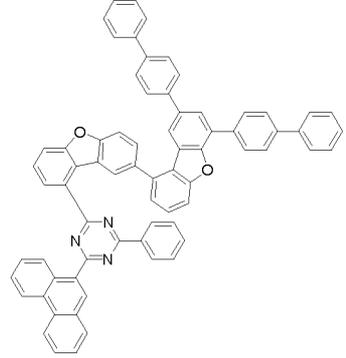
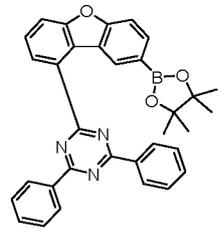
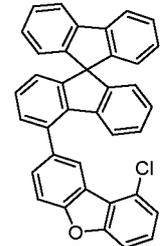
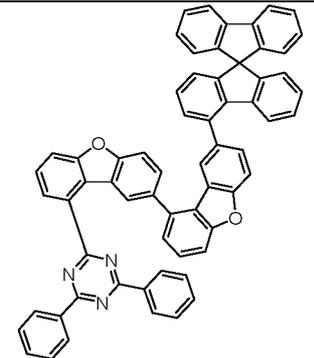
10 2,4-Diphenyl-6-[8-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-dibenzo-  
 furanyl]-1,3,5-triazin [2138490-96-5] (15.31 g, 29.1 mmol), S200 (15.06 g,  
 27.8 mmol) und  $K_3PO_4$  (12.17 g, 57.3 mmol ) werden in einem Kolben  
 vorgelegt, mit Tetrahydrofuran (200 mL) und Wasser (50 mL) versetzt und  
 30 min mit Argon inertisiert. Anschließend werden  $Pd(OAc)_2$  (124 mg,  
 0.55 mmol) und XPhos [564483-18-7] (556 mg, 1.11 mmol) zugegeben  
 15 und der Ansatz 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen saugt man  
 den ausgefallenen Feststoff ab und wäscht diesen zweimal mit Wasser  
 und zweimal mit Ethanol. Das Rohprodukt wird dreimal mit Toluol/Heptan  
 (1:1) heißextrahiert, anschließend dreimal aus Toluol umkristallisiert und  
 abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 14.8 g (18.7 mmol,  
 20 67%); Reinheit > 99.9% nach HPLC.

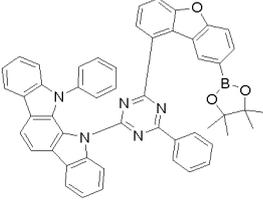
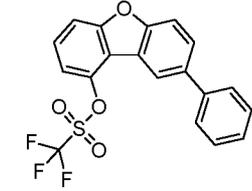
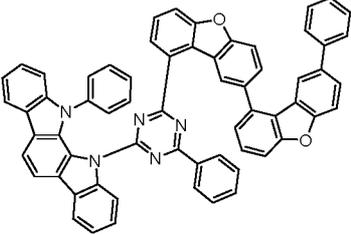
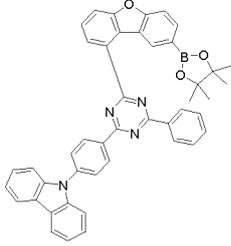
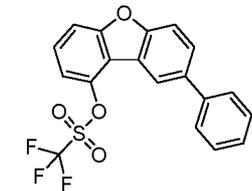
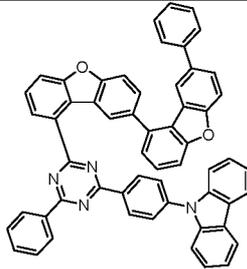
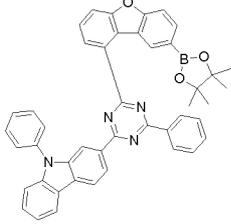
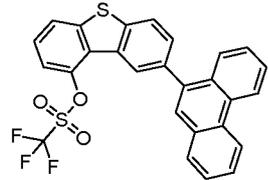
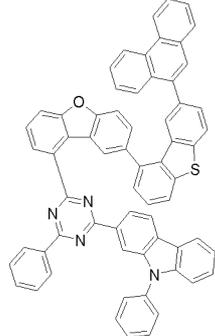
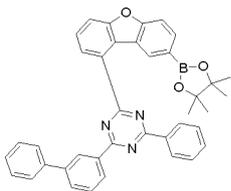
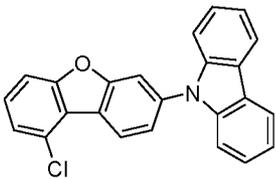
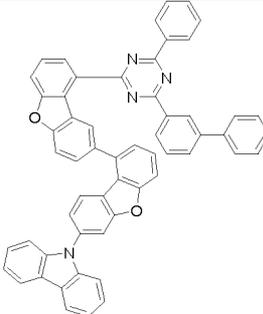
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden. Hierbei kann  
 als Katalysatorsystem (Palladiumquelle und Ligand) auch  $Pd_2(dba)_3$  mit  
 SPhos [657408-07-6] oder Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid  
 25 [13965-03-2] verwendet werden. Zur Aufreinigung kann auch Säulenchroma-  
 tographie verwendet werden, oder zur Umkristallisation oder Heiex-  
 traktion können andere gängige Lösungsmittel wie Ethanol, Butanol,  
 Aceton, Ethylacetat, Acetonitril, Toluol, Xylol, Dichlormethan, Methanol,  
 Tetrahydrofuran, n-Butylacetat, 1,4-Dioxan oder zur Umkristallisation  
 30 Hochsieder wie Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethyl-  
 acetamid, N-Methylpyrrolidon, etc. verwendet werden.

35

Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute

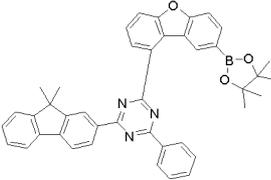
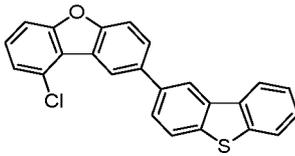
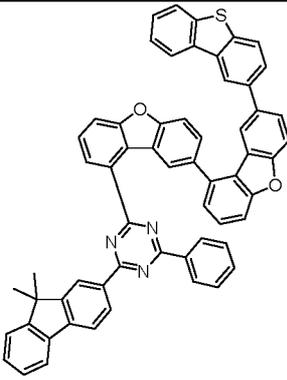
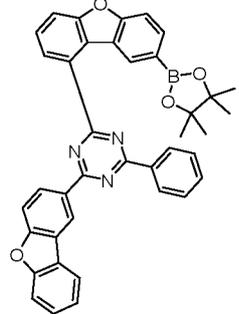
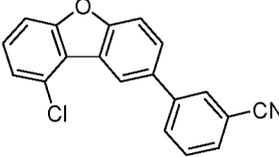
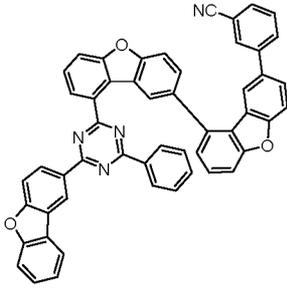
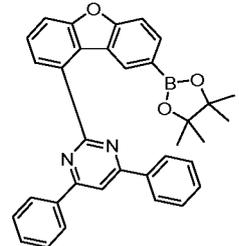
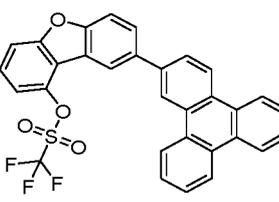
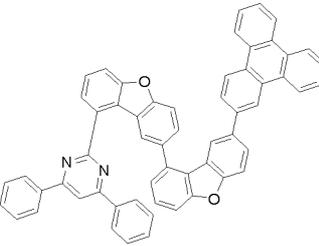
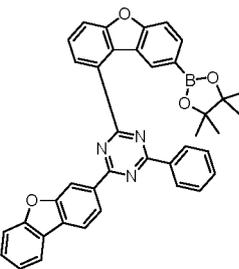
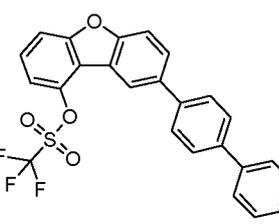
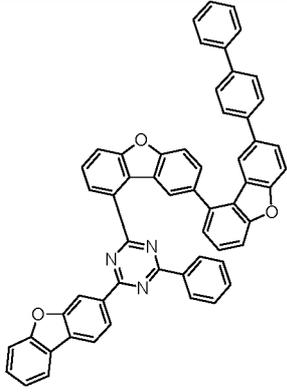
<p>5</p>	 <p>CAS-2173554-87-3</p>	 <p>S203</p>	 <p>P2</p> <p>50%</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-2138490-96-5</p>	 <p>S202</p>	 <p>P3</p> <p>48%</p>
<p>15</p>	 <p>CAS-2173554-91-9</p>	 <p>CAS-2173555-60-5</p>	 <p>P4</p> <p>55%</p>
<p>20</p>	 <p>CAS-2138490-96-5</p>	 <p>S201</p>	 <p>P5</p> <p>57%</p>

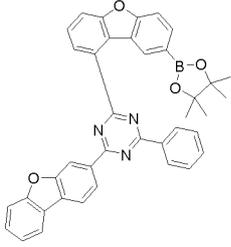
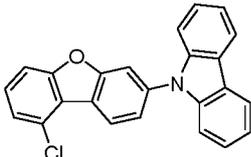
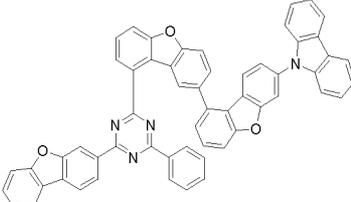
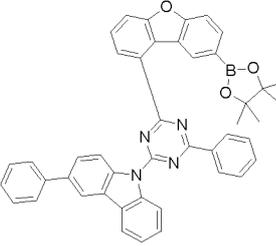
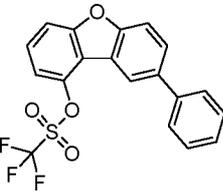
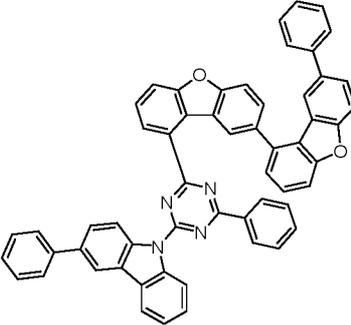
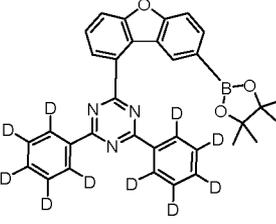
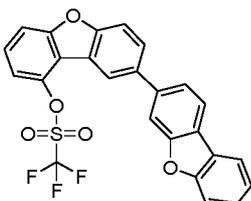
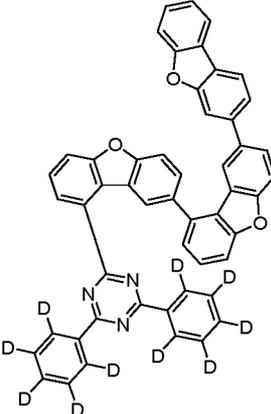
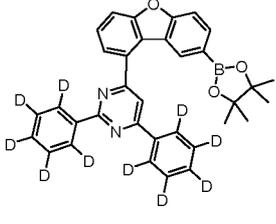
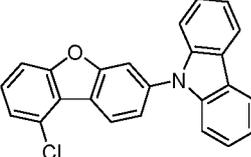
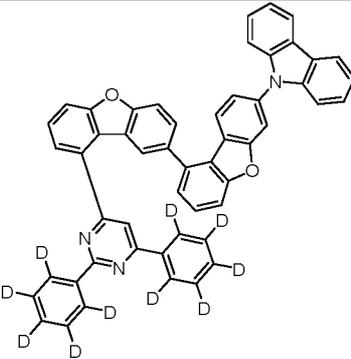
<p>5</p>	 <p>S50</p>	 <p>S200</p>	 <p>P6</p> <p>56%</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-2268673-84-1</p>	 <p>S201</p>	 <p>P7</p> <p>63%</p>
<p>15</p>	 <p>CAS-2140928-39-6</p>	 <p>S200</p>	 <p>P8</p> <p>52%</p>
<p>20</p>	 <p>S51</p>	 <p>CAS-2299272-10-7</p>	 <p>P9</p> <p>55%</p>
<p>25</p>	 <p>CAS-2138490-96-5</p>	 <p>CAS-2055863-76-6</p>	 <p>P10</p> <p>62%</p>
<p>30</p>			
<p>35</p>			

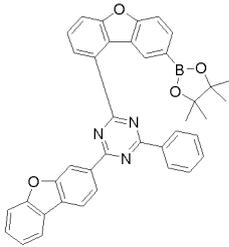
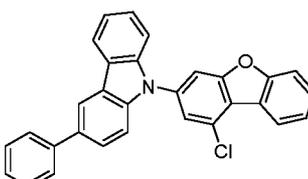
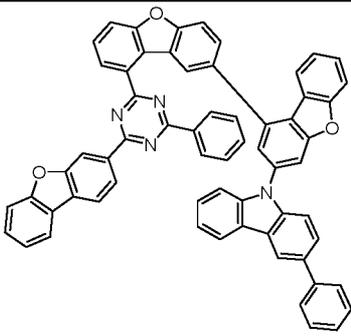
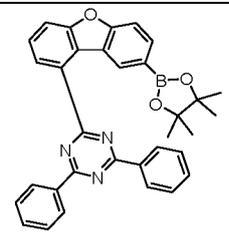
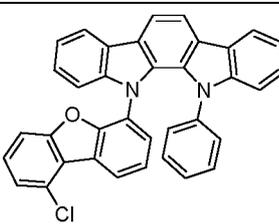
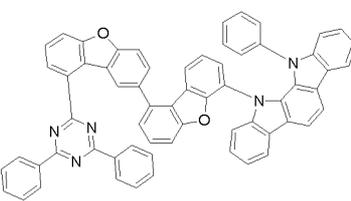
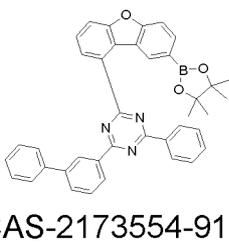
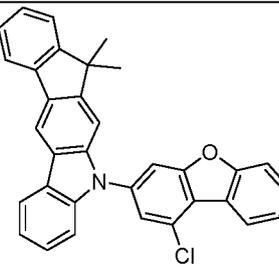
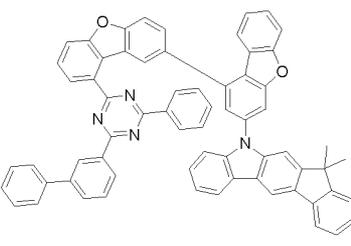
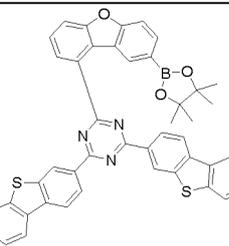
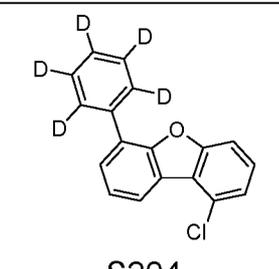
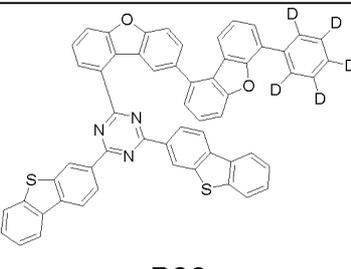
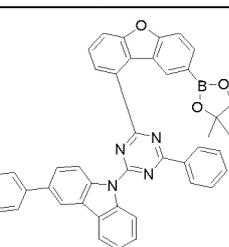
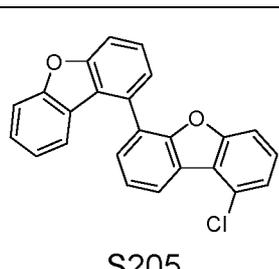
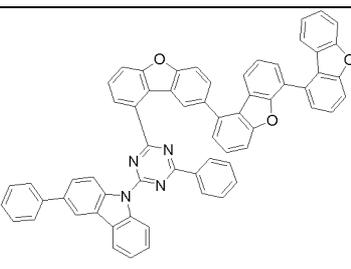
<p>5</p>	 <p>CAS- 1311268-20-8</p> <p><b>8</b></p>	 <p>CAS-2033132-91-9</p>	 <p><b>P11</b></p> <p>49%</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-2268673-81-8</p>	 <p>CAS-2033132-91-9</p>	 <p><b>P12</b></p> <p>50%</p>
<p>15</p> <p>20</p>	 <p>CAS-2268673-79-4</p>	 <p>CAS-2096512-63-7</p>	 <p><b>P13</b></p> <p>60%</p>
<p>25</p>	 <p>CAS-2173554-91-9</p>	 <p>CAS-2245035-71-4</p>	 <p><b>P14</b></p> <p>57%</p>

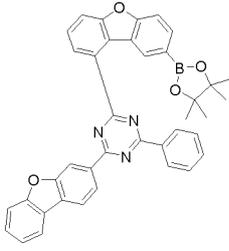
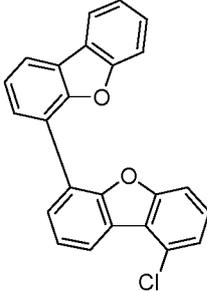
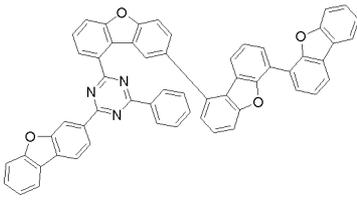
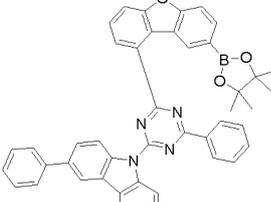
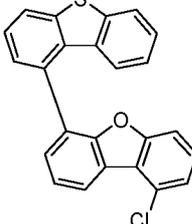
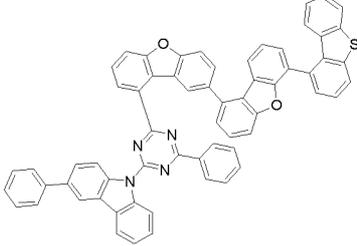
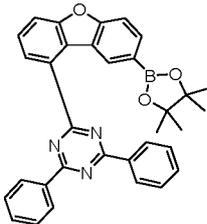
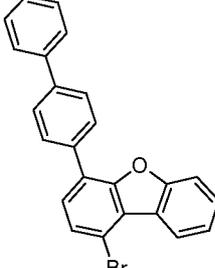
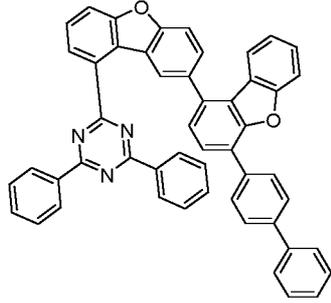
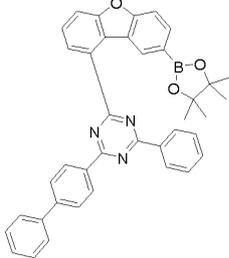
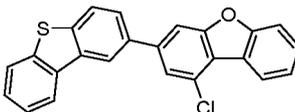
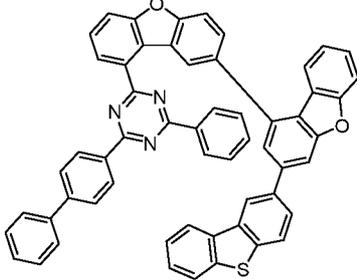
30

35

<p>5</p>	 <p>S52</p>	 <p>CAS-2055863-73-3</p>	 <p>P15</p>	<p>45%</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-2178073-73-7</p>	 <p>CAS-2225909-72-6</p>	 <p>P16</p>	<p>39%</p>
<p>15</p>	 <p>CAS-2140928-38-5</p>	 <p>S200</p>	 <p>P17</p>	<p>60%</p>
<p>20</p>	 <p>S50</p>	 <p>S202</p>	 <p>P18</p>	<p>51%</p>

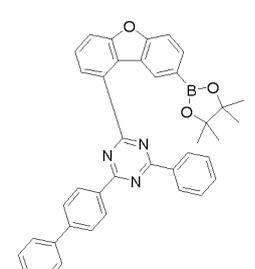
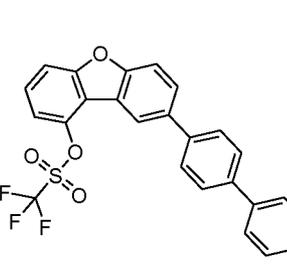
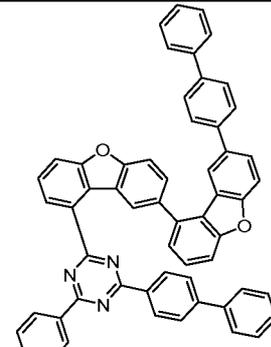
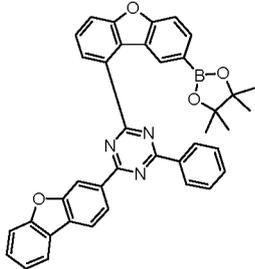
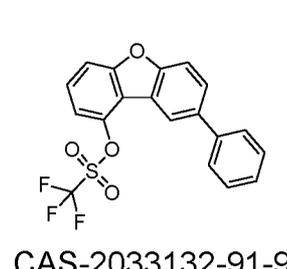
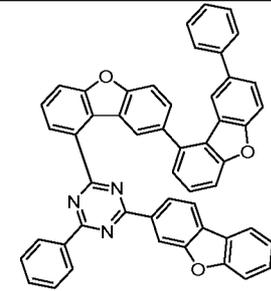
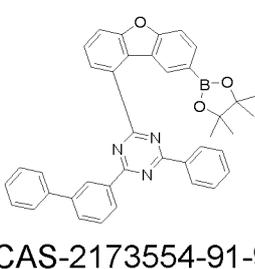
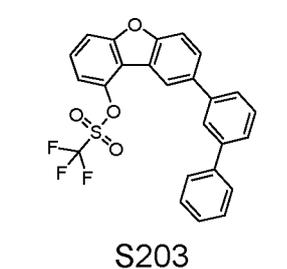
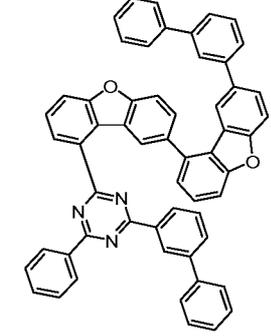
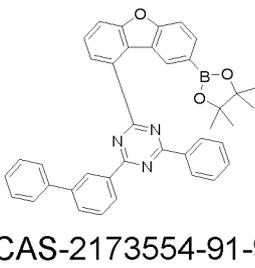
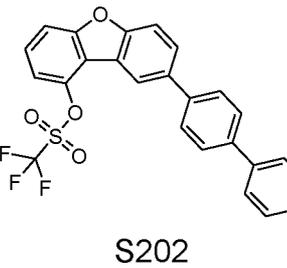
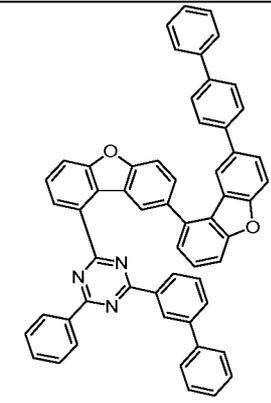
<p>5</p>	 <p>S50</p>	 <p>CAS-2245035-71-4</p>	 <p>P19</p> <p>55%</p>
<p>10</p>	 <p>S54</p>	 <p>CAS-2033132-91-9</p>	 <p>P20</p> <p>48%</p>
<p>15</p> <p>20</p>	 <p>S55</p>	 <p>S201</p>	 <p>P21</p> <p>51%</p>
<p>25</p> <p>30</p>	 <p>S56</p>	 <p>CAS-2245035-71-4</p>	 <p>P22</p> <p>44%</p>

<p>5</p>	 <p>S50</p>	 <p>S101</p>	 <p>P23</p>	<p>44%</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-2138490-96-5</p>	 <p>S102</p>	 <p>P24</p>	<p>60%</p>
<p>15</p>	 <p>CAS-2173554-91-9</p>	 <p>S103</p>	 <p>P25</p>	<p>53%</p>
<p>20</p>	 <p>S53</p>	 <p>S204</p>	 <p>P26</p>	<p>41%</p>
<p>25</p>	 <p>S54</p>	 <p>S205</p>	 <p>P27</p>	<p>42%</p>

<p>5</p>	 <p>S50</p>	 <p>S206</p>	 <p>P28</p>	<p>56%</p>
<p>10</p>	 <p>S54</p>	 <p>S207</p>	 <p>P29</p>	<p>45%</p>
<p>15</p>	 <p>CAS-2138490-96-5</p>	 <p>S208</p>	 <p>P30</p>	<p>58%</p>
<p>20</p>	 <p>CAS-2173554-87-3</p>	 <p>S209</p>	 <p>P31</p>	<p>50%</p>

30

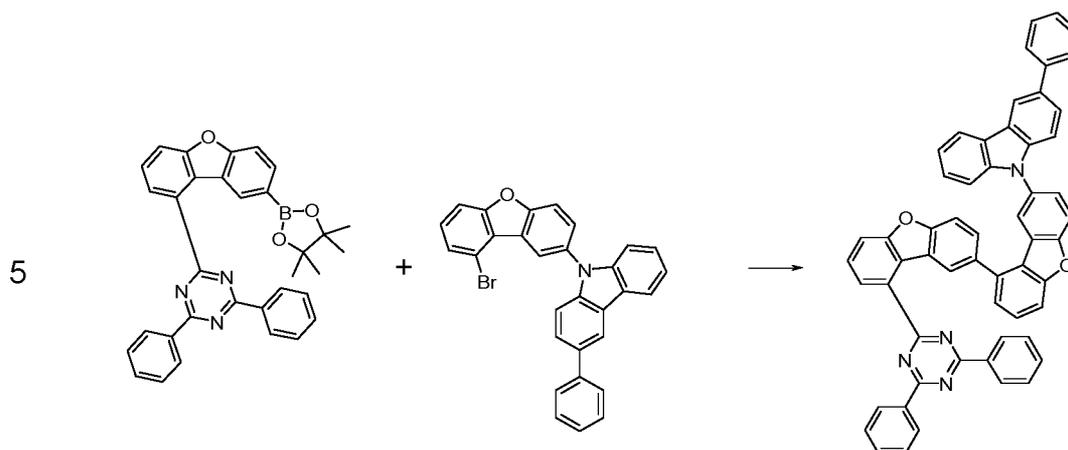
35

<p>5</p>	 <p>CAS-2173554-87-3</p>	 <p>S202</p>	 <p>P32</p> <p>47%</p>
<p>10</p>	 <p>S50</p>	 <p>CAS-2033132-91-9</p>	 <p>P33</p> <p>50%</p>
<p>15</p>	 <p>CAS-2173554-91-9</p>	 <p>S203</p>	 <p>P34</p> <p>46%</p>
<p>20</p>	 <p>CAS-2173554-91-9</p>	 <p>S202</p>	 <p>P35</p> <p>44%</p>

P100:

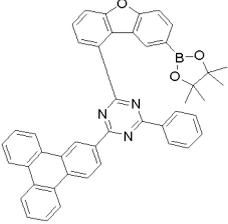
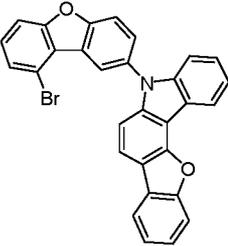
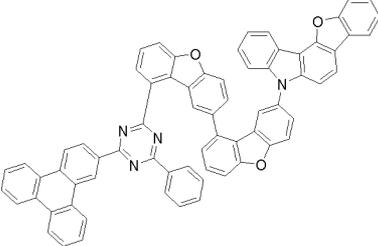
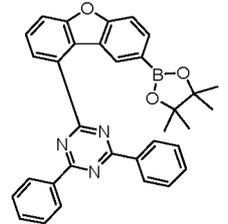
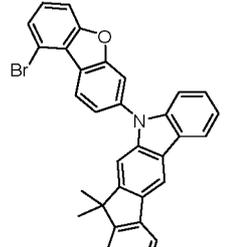
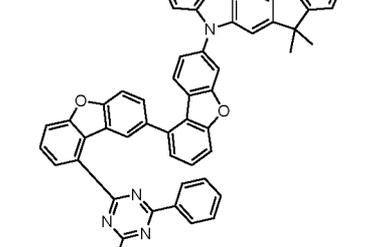
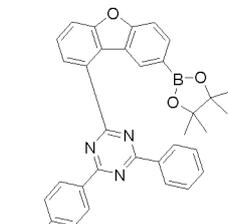
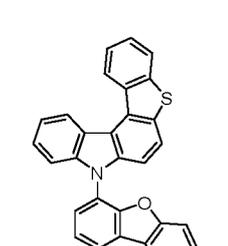
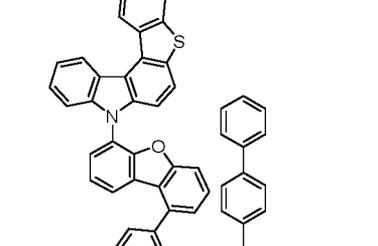
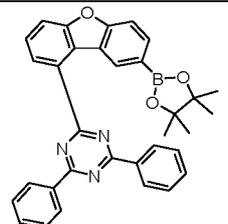
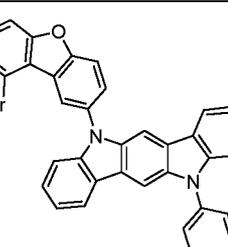
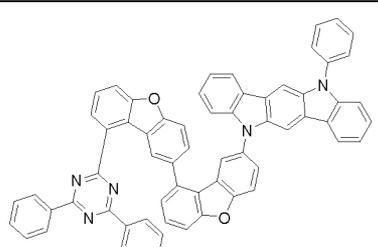
35

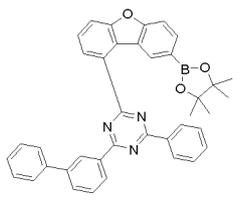
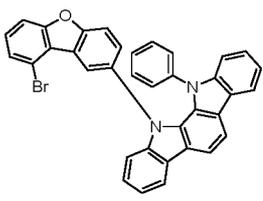
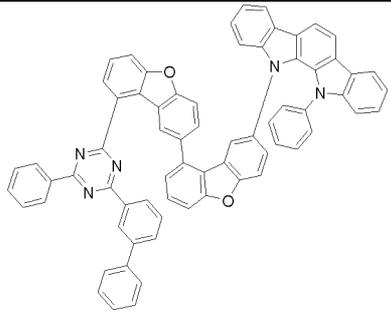
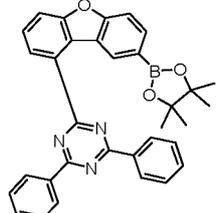
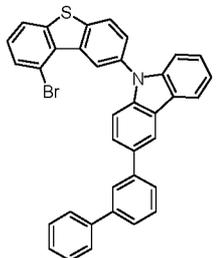
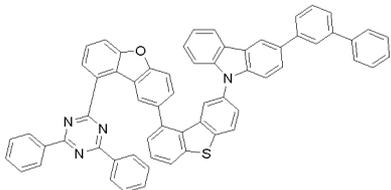
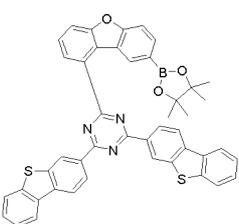
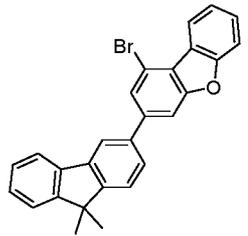
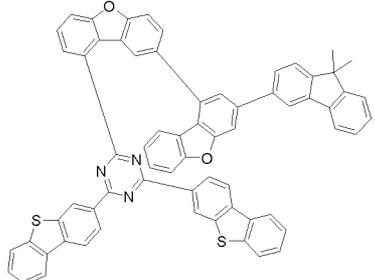
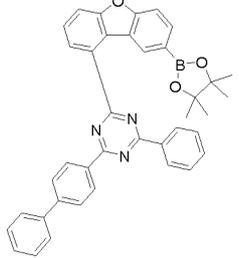
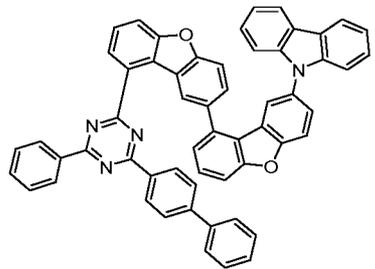
-141-



2,4-Diphenyl-6-[8-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-dibenzofuranyl]-1,3,5-triazin [2138490-96-5] (15.31 g, 29.1 mmol), S150 (14.41 g, 29.5 mmol) und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (6.17 g, 58.2 mmol) werden in einem Kolben vorgelegt, mit Toluol (300 mL) und Wasser (100 mL) versetzt und 30 min mit Argon inertisiert. Anschließend wird Tertrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) [14221-01-3] (1.00 g, 0.87 mmol) zugegeben und der Ansatz 36 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch extraktiv mit Toluol und Wasser aufgearbeitet, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Filtrat zur Trockene einrotiert. Der Rückstand wird in 350 mL heißem EtOH suspensiert, 1 h unter Rückfluss gerührt und nach dem Abkühlen der Feststoff abgesaugt. Das Rohprodukt wird zweimal mit Toluol/Heptan (1:1) heißextrahiert, anschließend dreimal aus *n*-Butylacetat umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 14.8 g (18.7 mmol, 67%); Reinheit > 99.9% nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden. Hierbei kann als Katalysatorsystem statt Tertrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) auch  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  mit SPhos [657408-07-6] (Palladiumquelle und Ligand) oder Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid [13965-03-2] verwendet werden. Zur Aufreinigung kann auch Säulenchromatographie verwendet werden, oder zur Umkristallisation oder Heißextraktion können andere gängige Lösungsmittel wie Ethanol, Butanol, Aceton, Ethylacetat, Acetonitril, Toluol, Xylol, Dichlormethan, Methanol, Tetrahydrofuran, *n*-Butylacetat, 1,4-Dioxan oder zur Umkristallisation Hochsieder wie Dimethylsulfoxid, *N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid, *N*-Methylpyrrolidon, etc. verwendet werden.

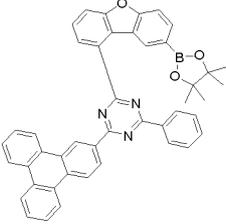
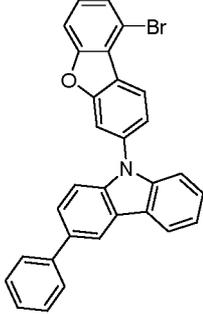
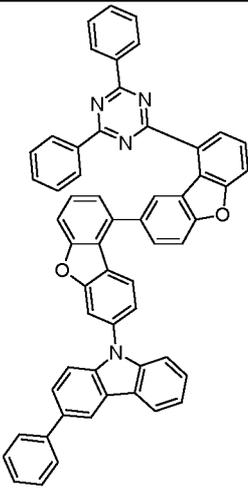
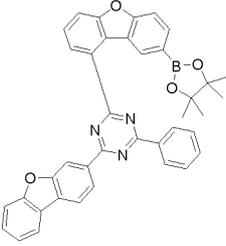
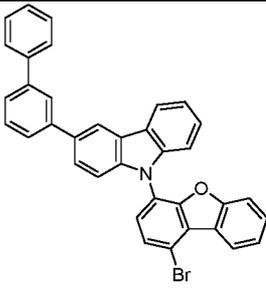
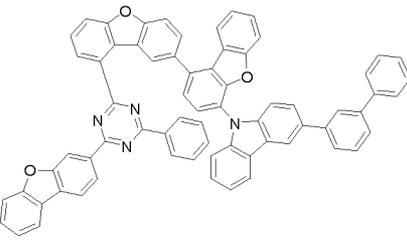
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5	 <p>CAS-2268673-77-</p> <p>2</p>	 <p>S153</p>	 <p>P101</p>	60%
10 15	 <p>CAS-2138490-96-</p> <p>5</p>	 <p>S154</p>	 <p>P102</p>	57%
20 25	 <p>CAS-2173554-87-</p> <p>3</p>	 <p>S100</p>	 <p>P103</p>	62%
30	 <p>CAS-2138490-96-</p> <p>5</p>	 <p>S155</p>	 <p>P104</p>	51%

<p>5</p>	 <p>CAS-2173554-91-9</p>	 <p>S151</p>	 <p>P105</p>	<p>52%</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-2138490-96-5</p>	 <p>S152</p>	 <p>P106</p>	<p>49%</p>
<p>15</p>	 <p>S53</p>	 <p>CAS-1821235-72-6</p>	 <p>P107</p>	<p>52%</p>
<p>25</p>	 <p>CAS-2173554-87-3</p>	 <p>S156</p>	 <p>P108</p>	<p>40%</p>

30

35

-144-

<p>5</p>  <p>CAS-2268673-77- 2</p>	 <p>S157</p>	 <p>P109</p>	37%
<p>15</p>  <p>S50</p>	 <p>S158</p>	 <p>P110</p>	42%

### Devicebeispiele

#### Vorbereitung für die Beispiele V1-V5, E1-E28 und B1 bis B54

Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden vor der Beschichtung zunächst mit einem Sauerstoffplasma, gefolgt von einem Argonplasma, behandelt. Diese mit Plasma behandelten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) / Elektronenblockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten

Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt. Die Daten der OLEDs sind in Tabelle 2 aufgelistet.

5 Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie EG1:H4:TEG2 (44%:44%:12%) bedeutet hierbei, dass die Materialien EG1 und 42 in einem Volumenanteil von jeweils 44%  
10 vorliegen, und TEG1 in einem Volumenanteil von 12% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

15 Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (SE, gemessen in cd/A) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in %) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer  
20 Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> benötigt wird. SE1000 und EQE1000 bezeichnen die Stromeffizienz bzw. die externe Quanteneffizienz, die bei 1000 cd/m<sup>2</sup> erreicht werden. Die Angabe U10 in  
25 Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> benötigt wird. SE10 und EQE10 bezeichnen die Stromeffizienz bzw. die externe Quanteneffizienz, die bei 10 mA/cm<sup>2</sup> erreicht werden.

30 Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit konstanter Stromdichte  $j_0$  von der Startleuchtdichte auf einen gewissen Anteil L1 absinkt. Eine Angabe L1=80% in Tabelle 2 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Leuchtdichte auf 80% ihres Anfangswertes absinkt.

35

### Verwendung von erfindungsgemäßen Materialien in der Emissionsschicht phosphoreszenter OLEDs

Die erfindungsgemäßen Materialien EG1 bis EG31 werden in den Beispielen E1 bis E28 und B1 bis B54 als Matrixmaterial in der Emissionsschicht grün phosphoreszierender OLEDs eingesetzt. Bei ansonsten vergleichbaren Leistungsdaten der OLEDs werden durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen deutlich höhere Lebensdauern gegenüber SdT1 erzielt (siehe Tabelle 2). E1-E3 können hierbei direkt mit V1, E4-E7 direkt mit V2, E8-E12 direkt mit V3, E13-E17 direkt mit V4 und E18-E28 direkt mit V5 verglichen werden und zeigen jeweils die Verbesserung der Lebensdauer im Vergleich zu SdT1.

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HIL Dicke	HTL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
15 V1	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 215nm	SpMA2 20nm	SdT1:H12:TEG1 (44%:44%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
E1	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 215nm	SpMA2 20nm	EG1:H12:TEG1 (44%:44%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
20 E2	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 215nm	SpMA2 20nm	EG2:H12:TEG1 (44%:44%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
E3	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 215nm	SpMA2 20nm	EG3:H12:TEG1 (44%:44%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
25 V2	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	SdT1:H4:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
E4	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG1:H4:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
30 E5	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG5:H4:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
E6	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG10:H4:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
35 E7	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG3:H4:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm



5	E19	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG2:H26:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E20	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG8:H26:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E21	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG14:H26:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E22	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG15:H26:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E23	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG16:H26:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
10	E24	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG18:H26:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E25	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG21:H26:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E26	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG22:H26:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	E27	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG25:H26:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
15	E28	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG26:H26:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B1	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG1:H4:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
20	B2	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG1:H19:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B3	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG5:H8:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B4	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG7:H17:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
25	B5	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG7:H1:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
30								
35								

-149-

5	B6	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG8:H5:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
	B7	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG9:H23:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
	B8	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG10:H2:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
	B9	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG10:H8:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
10	B10	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG12:H5:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
	B11	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG13:H4:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
15	B12	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG13:H26:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
	B13	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG9:H11:TEG3 (44%:22%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
20	B14	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG4:H8:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
	B15	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG9:H14:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
25	B16	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG1:H1:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
	B17	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG3:H8:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
30	B18	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG1:H34:TEG2 (23%:70%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
	B19	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG19:H2:TEG2 (23%:70%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
35	B20	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG2:H7:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LIQ (50%:50%) 30nm	LIQ 1nm
	B21	SpMA1:PD1	SpMA1	SpMA2	EG20:H1:TEG2	ST2	ST2:LIQ	LIQ

	(95%:5%) 20nm	200nm	20nm	(44%:44%:12%) 40nm	5nm	(50%:50%) 30nm	1nm	
5	B22	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG22:H5:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B23	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG1:H9:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B24	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG1:H14:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
10	B25	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG23:H4:TEG2 (23%:70%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B26	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG24:H9:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
15	B27	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG10:H32:TEG2 (23%:70%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B28	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 215nm	SpMA2 20nm	EG2:H19:TEG1 (44%:44%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
20	B29	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG11:H29:TEG2 (23%:70%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B30	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG1:H1:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
25	B31	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG16:H2:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B32	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG18:H4:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
30	B33	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG15:H5:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B34	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG23:H19:TEG2 (23%:70%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B35	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG22:H8:TEG3 (30%:60%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
35	B36	SpMA1:PD1 (95%:5%)	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG20:H11:TEG2 (68%:20%:12%)	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%)	LiQ 1nm

	20nm			40nm		30nm		
5	B37	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG26:H8:TEG3 (22%:70%:8%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B38	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG14:H5:TEG2 (32%:61%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B39	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG12:H8:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B40	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG5:H6:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
10	B41	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG24:H7:TEG3 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B42	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG27:H2:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
15	B43	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG27:H4:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B44	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG27:H5:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
20	B45	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG28:H1:TEG2 (44%:44%:12%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B46	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG29:H2:TEG2 (44%:44%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
25	B47	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG29:H4:TEG2 (44%:44%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B48	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG29:H5:TEG2 (44%:44%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
30	B49	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG30:H2:TEG2 (44%:44%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
	B50	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG30:H4:TEG2 (44%:44%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
35	B51	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG30:H5:TEG2 (44%:44%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm

5

B52	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG31:H2:TEG2 (44%:44%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
B53	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG31:H4:TEG2 (44%:44%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
B54	SpMA1:PD1 (95%:5%) 20nm	SpMA1 200nm	SpMA2 20nm	EG31:H5:TEG2 (44%:44%:7%) 40nm	ST2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm

Tabelle 2: Daten der OLEDs

10

Ex.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	EQE1000 (%)	CIE x/y at 1000 cd/m2	j0 (mA/cm <sup>2</sup> )	L1 (%)	LT (h)
V1	3.3	68	19	0.32/0.63	20	80	990
E1	3.3	70	19	0.35/0.61	20	80	1170
E2	3.3	73	20	0.35/0.61	20	80	1270
E3	3.4	71	19	0.34/0.62	20	80	1330

15

Ex.	U10 (V)	SE10 (cd/A)	EQE10 (%)	CIE x/y at 1000 cd/m2	j0 (mA/cm <sup>2</sup> )	L1 (%)	LT (h)
V2	4.9	64	17	0.34/0.62	40	80	1210
E4	4.7	63	17	0.34/0.62	40	80	1420
E5	4.8	62	17	0.34/0.62	40	80	1350
E6	4.7	62	17	0.34/0.62	40	80	1310
E7	4.8	62	17	0.34/0.62	40	80	1490

20

V3	5.4	68	18	0.34/0.62	40	80	600
E8	5.3	71	19	0.34/0.62	40	80	710
E9	5.4	70	19	0.34/0.62	40	80	670
E10	5.3	70	19	0.34/0.62	40	80	650
E11	5.4	68	18	0.34/0.62	40	80	630
E12	5.4	70	19	0.34/0.62	40	80	750

25

V4	4.3	86	22	0.35/0.63	40	80	630
E13	4.4	89	23	0.35/0.63	40	80	810
E14	4.4	89	23	0.35/0.63	40	80	1030
E15	4.5	92	24	0.35/0.63	40	80	790
E16	4.5	87	23	0.35/0.63	40	80	770
E17	4.8	86	22	0.35/0.63	40	80	850

30

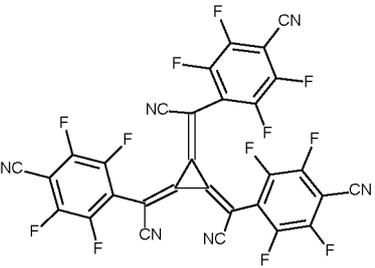
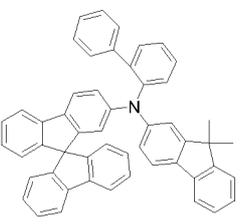
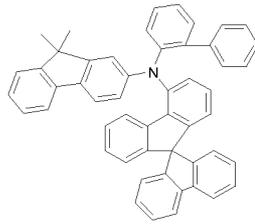
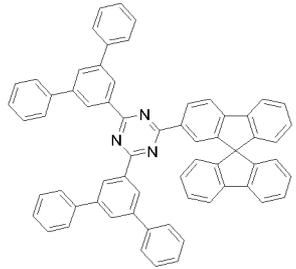
V5	4.6	85	22	0.35/0.63	40	80	550
E18	4.5	88	23	0.35/0.63	40	80	700
E19	4.4	92	24	0.35/0.63	40	80	640
E20	4.8	86	22	0.35/0.63	40	80	720

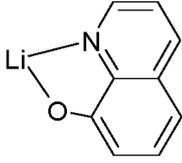
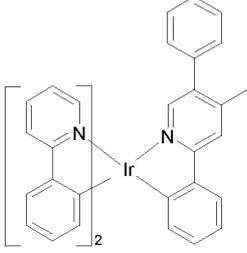
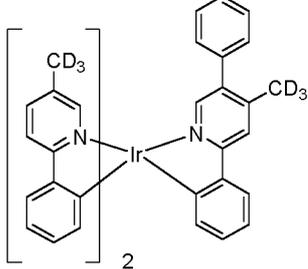
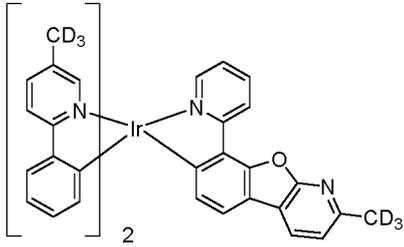
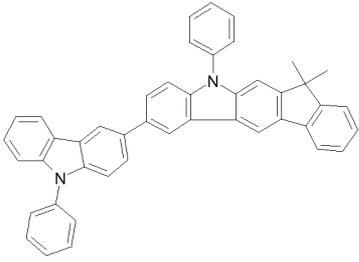
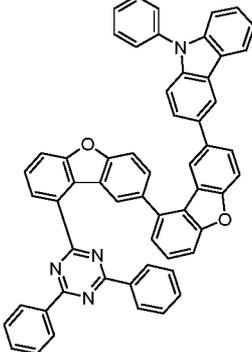
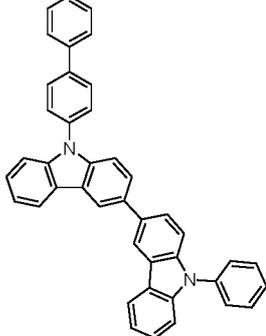
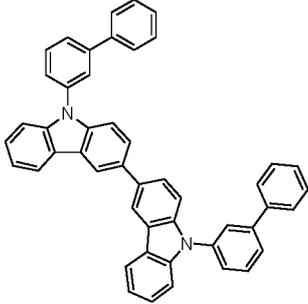
35

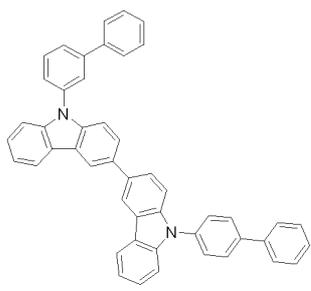
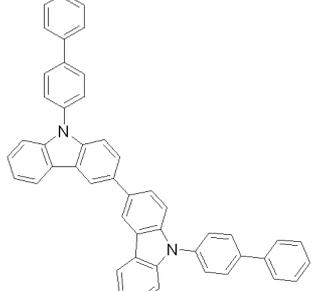
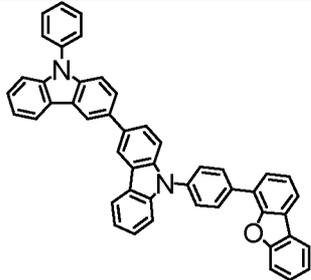
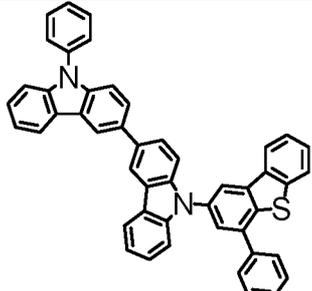
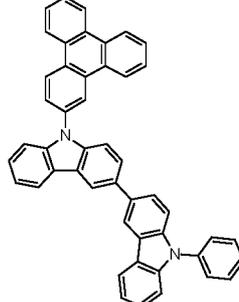
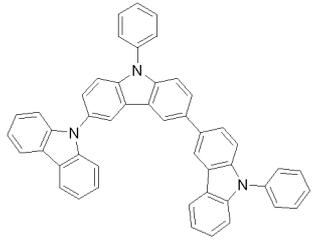
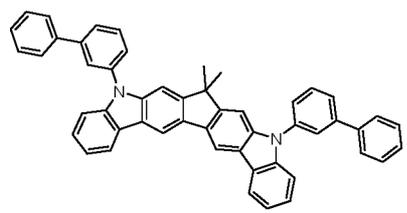
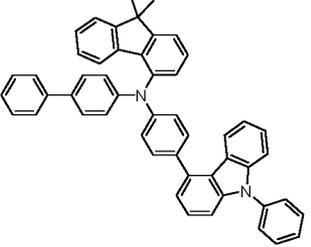
	E21	4.4	87	23	0.35/0.63	40	80	790
	E22	4.4	93	24	0.35/0.63	40	80	630
	E23	4.5	88	23	0.35/0.63	40	80	730
	E24	4.4	87	23	0.35/0.63	40	80	650
	E25	4.4	85	22	0.35/0.63	40	80	840
	E26	4.1	86	22	0.35/0.63	40	80	785
5	E27	4.1	84	22	0.35/0.63	40	80	900
	E28	4.3	87	23	0.35/0.63	40	80	640
	B1	4.3	79	21	0.35/0.63	40	80	1170
	B2	4.8	60	16	0.34/0.62	40	80	1010
	B3	4.4	77	20	0.35/0.63	40	80	1130
10	B4	4.6	64	18	0.34/0.62	40	80	1150
	B5	4.4	77	20	0.35/0.63	40	80	1010
	B6	4.7	63	17	0.34/0.62	40	80	1340
	B7	4.3	75	20	0.35/0.63	40	80	1050
	B8	4.3	78	21	0.35/0.63	40	80	1080
	B9	4.4	77	20	0.35/0.63	40	80	1080
15	B10	4.5	78	21	0.35/0.63	40	80	1130
	B11	4.3	78	21	0.35/0.63	40	80	1020
	B12	4.8	58	16	0.34/0.62	40	80	1260
	B13	3.9	69	18	0.35/0.63	40	80	910
	B14	4.4	64	17	0.34/0.62	40	80	1390
	B15	4.3	80	21	0.35/0.63	40	80	1010
20	B16	4.2	80	21	0.35/0.63	40	80	1150
	B17	4.7	63	17	0.34/0.62	40	80	1540
	B18	5.2	72	19	0.34/0.62	40	80	750
	B19	5.5	71	19	0.34/0.62	40	80	860
	B20	4.2	88	23	0.35/0.63	40	80	940
	B21	4.6	64	18	0.34/0.62	40	80	1030
25	B22	4.3	86	22	0.35/0.63	40	80	1010
	B23	4.4	90	24	0.35/0.63	40	80	870
	B24	4.1	92	24	0.35/0.63	40	80	670
	B25	5.3	70	19	0.34/0.62	40	80	870
	B26	4.4	77	20	0.35/0.63	40	80	850
	B27	5.1	67	18	0.34/0.62	40	80	740
30	B28	3.4	71	19	0.35/0.61	20	80	1250
	B29	5.0	67	18	0.34/0.62	40	80	680
	B30	4.3	82	21	0.35/0.63	40	80	990
	B31	4.7	66	18	0.34/0.62	40	80	1230
	B32	4.7	63	17	0.34/0.62	40	80	1450
	B33	4.0	87	22	0.35/0.63	40	80	890
35	B34	5.0	74	20	0.34/0.62	40	80	610
	B35	4.2	85	22	0.35/0.63	40	80	1040

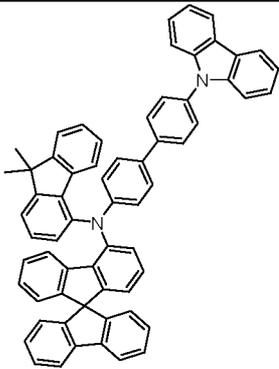
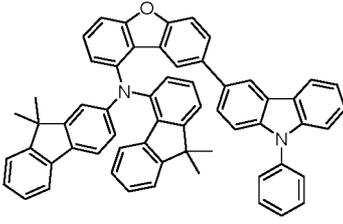
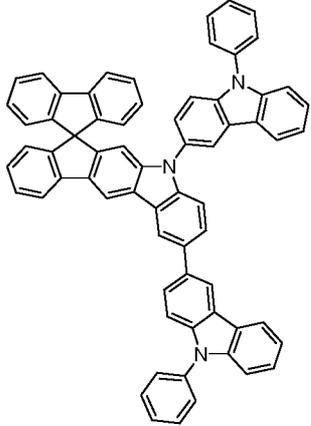
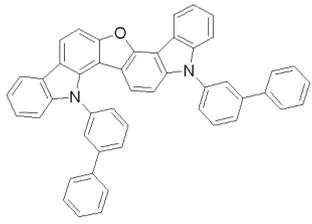
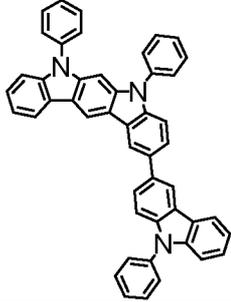
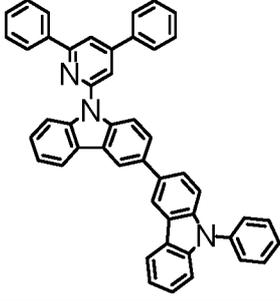
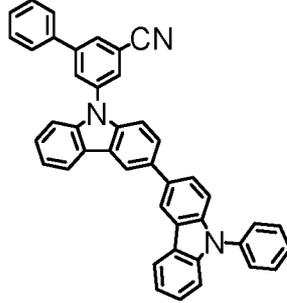
5	B36	4.2	60	16	0.34/0.62	40	80	1210
	B37	4.3	85	22	0.35/0.63	40	80	910
	B38	5.4	72	19	0.34/0.62	40	80	890
	B39	4.6	77	20	0.35/0.63	40	80	1170
	B40	4.4	77	20	0.35/0.63	40	80	1410
	B41	4.6	75	20	0.35/0.63	40	80	1080
	B42	4.5	67	18	0.34/0.62	40	80	1120
	B43	4.6	66	18	0.34/0.62	40	80	1170
	B44	4.4	66	18	0.34/0.62	40	80	1090
	B45	4.4	68	19	0.34/0.62	40	80	1290
10	B46	5.4	71	19	0.34/0.62	40	80	860
	B47	5.3	71	19	0.34/0.62	40	80	830
	B48	5.2	72	19	0.34/0.62	40	80	850
	B49	5.5	70	19	0.34/0.62	40	80	890
	B50	5.5	72	19	0.34/0.62	40	80	860
15	B51	5.3	72	19	0.34/0.62	40	80	860
	B52	5.5	69	19	0.34/0.62	40	80	830
	B53	5.5	71	19	0.34/0.62	40	80	820
	B54	5.3	74	20	0.34/0.62	40	80	790

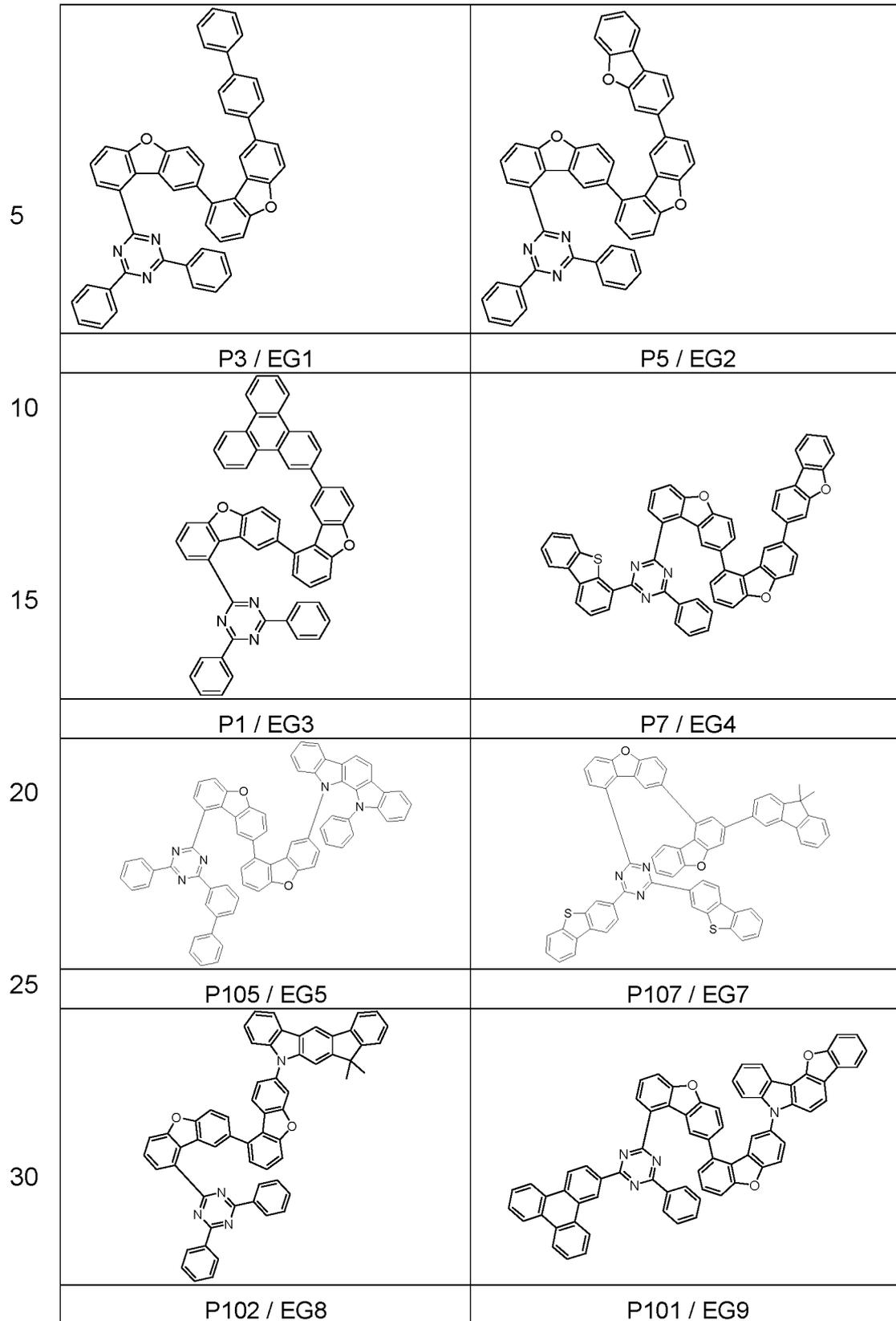
Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

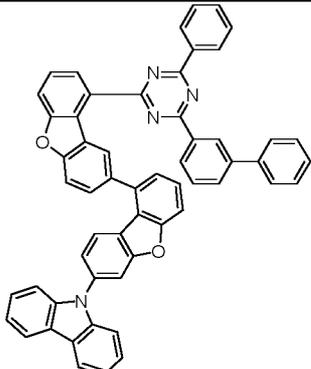
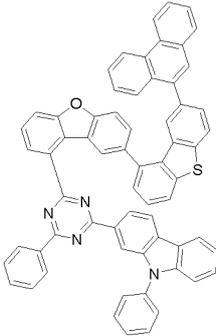
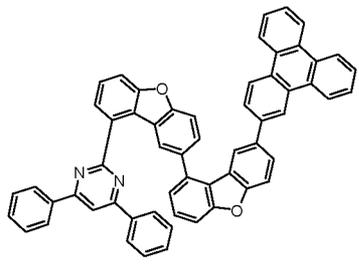
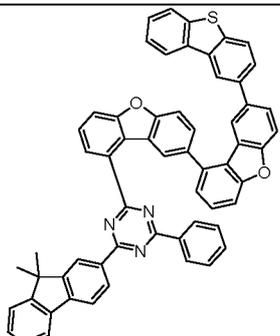
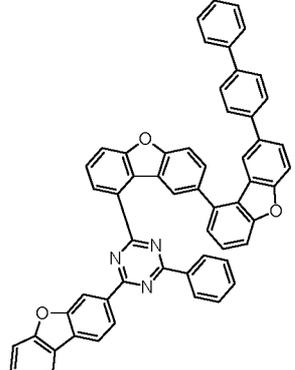
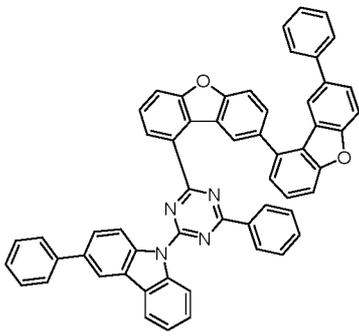
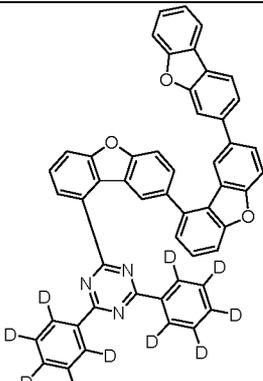
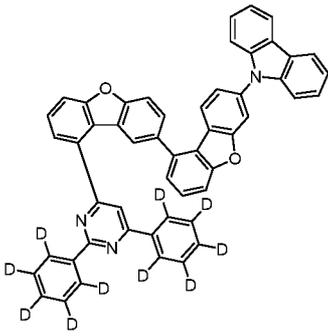
20		
25	PD1 (CAS Reg. No. 1224447-88-4)	SpMA1
30		
	SpMA2	ST2

5		
	<b>LiQ</b>	<b>TEG1</b>
10		
	<b>TEG-2</b>	<b>TEG3</b>
15  20		
	<b>H12</b>	<b>SdT1</b> (gemäß WO 2015/169412)
25  30		
	<b>H1</b>	<b>H2</b>

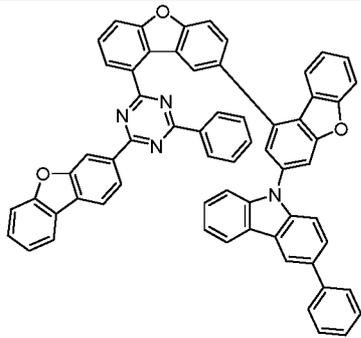
5		
	H4	H5
10		
	H6	H7
15		
20	H8	H9
25		
30	H11	H14

5		
	H17	H19
10  15		
	H23	H26
20  25		
	H29	H32
30		
	H34	

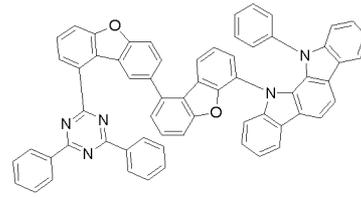


5		
	P14 / EG10	P13 / EG11
10		
15	P17 / EG12	P15 / EG13
20		
25	P18 / EG14	P20 / EG15
30		
35	P21 / EG16	P22 / EG17

5

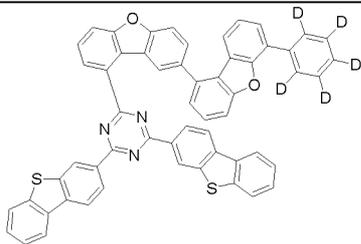


P23 / EG18

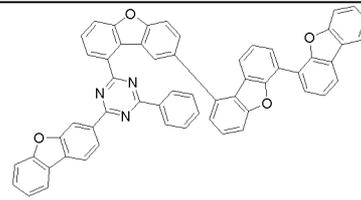


P24 / EG19

10

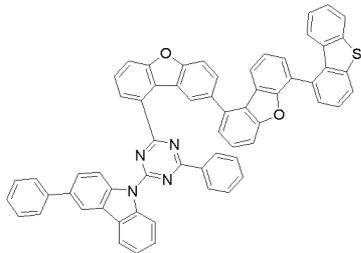


P26 / EG20

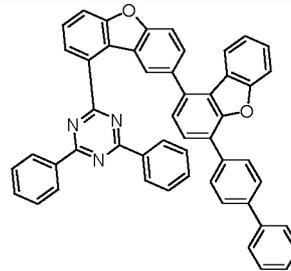


P28 / EG21

15



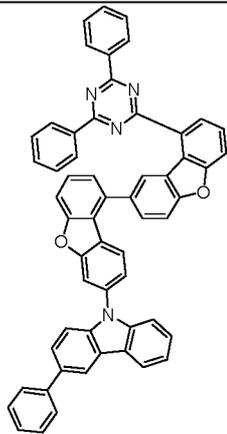
P29 / EG22



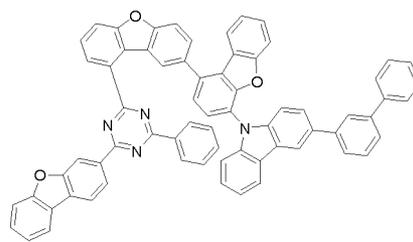
P30 / EG23

20

25



P109 / EG24

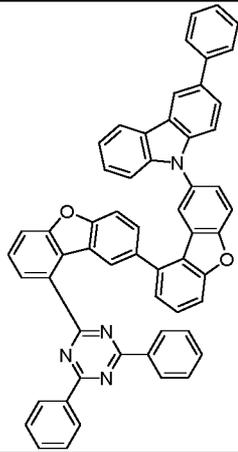


P110 / EG25

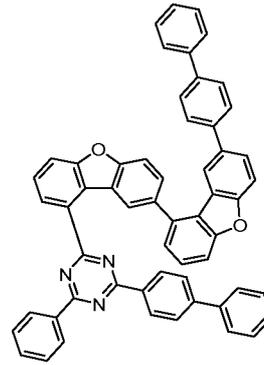
30

35

5

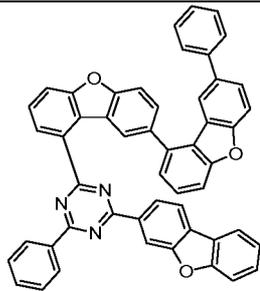


P100 / EG26

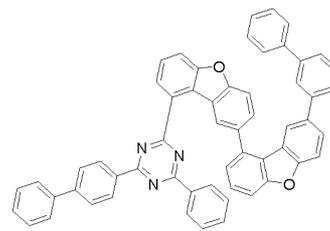


P32/EG27

10



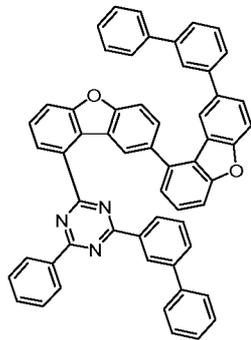
P33/EG28



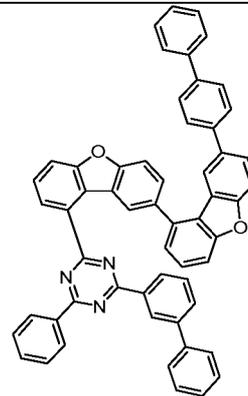
P2/EG29

15

20



P34/EG30



P35/EG31

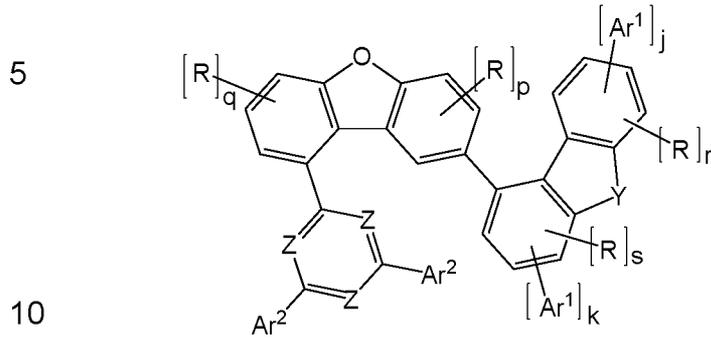
25

30

35

## Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

15

Y ist O oder S;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N mit der Maßgabe, dass mindestens zwei Z für N stehen;

20

Ar<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches über ein N-Atom an das Dibenzofuran bzw. Dibenzothiophen gebunden ist und welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, oder eine Dibenzofuran- oder Dibenzothiophengruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

30

Ar<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

35

-163-

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar'), N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, OAr', SAr', CN, NO<sub>2</sub>, OR<sup>1</sup>, SR<sup>1</sup>, COOR<sup>1</sup>, C(=O)N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>1</sup>, P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>1</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>1</sup>, O, S oder CONR<sup>1</sup> 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 R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden;

15

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 R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar', welche an dasselbe N-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus N(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, O oder S, miteinander verbrückt sein;

25

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, OR<sup>2</sup>, SR<sup>2</sup>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>2</sup>, O, S oder CONR<sup>2</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in der Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches

35

-164-

Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste  $R^1$  miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden;

5  $R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

10

$p, q$  sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

$r$  ist 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe, dass  $r$  maximal  $(4 - j)$  ist;

15

$s$  ist 0, 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass  $s$  maximal  $(3 - k)$  ist;

$j, k$  sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3 mit der Maßgabe, dass  $j + k \geq 1$  ergibt.

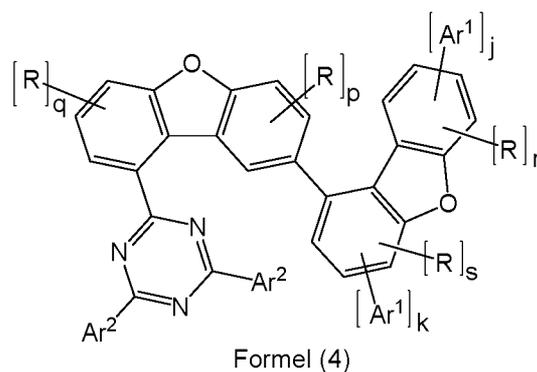
20

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass alle drei Gruppen Z für N stehen oder dass zwei Gruppen Z für N stehen und die dritte Gruppe Z für CH steht.

25

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

30



35

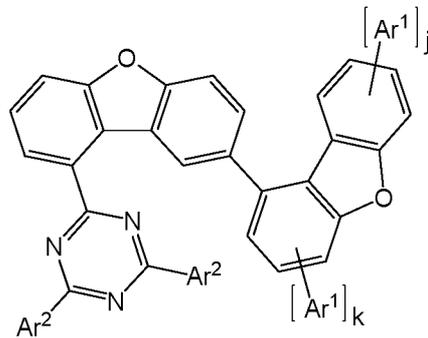
-165-

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

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

5

10



Formel (5)

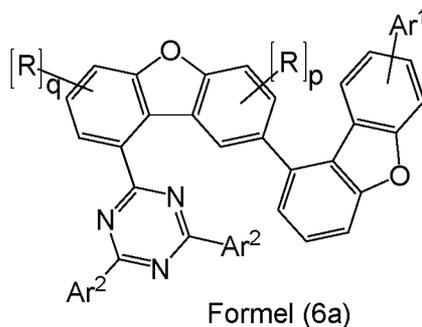
15

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

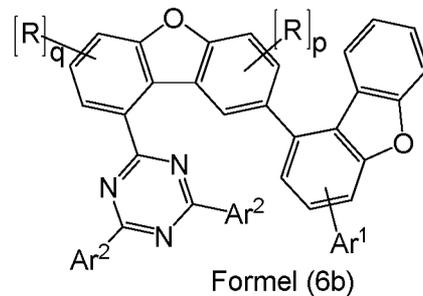
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (6a) und (6b),

20

25



Formel (6a)



Formel (6b)

30

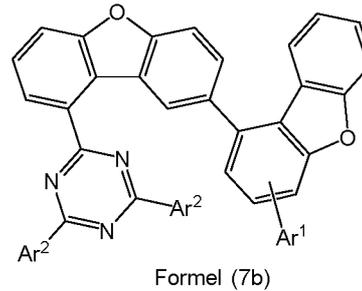
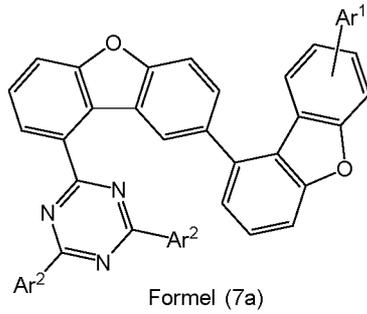
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (7a) und (7b),

35

-166-

5



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

10

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass für  $j = 1$  die Gruppe  $Ar^1$  in der 7- oder 8-Position des Dibenzofurans bzw. Dibenzothiophens gebunden ist und dass für  $k = 1$  die Gruppe  $Ar^1$  in der 3- oder 4-Position des Dibenzofurans bzw. Dibenzothiophens gebunden ist.

15

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $Ar^2$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen darstellt, das durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann.

20

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass  $Ar^1$  ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen ist, das durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann, oder N-Carbazolyl, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann, oder Dibenzofuran oder Dibenzothiophen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann.

25

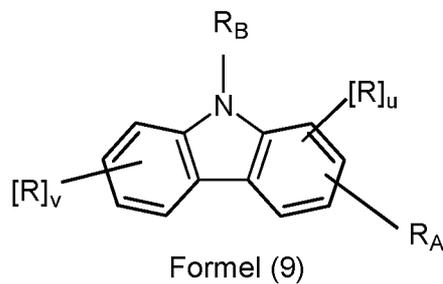
30

10. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und mindestens eine weitere Verbindung und/oder ein Lösemittel.

35

-167-

11. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in einer elektronischen Vorrichtung.
12. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.
- 5
13. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 12, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt wird.
- 10
14. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial verwendet wird, wobei das weitere Matrixmaterial eine Verbindung gemäß Formel (9) ist,
- 15



25 wobei R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Ar' die in Anspruch 1 aufgeführten Bedeutungen aufweisen und für die weiteren verwendeten Symbole und Indizes gilt:

RA ist H, -L<sup>3</sup>-Ar<sup>5</sup> oder -L<sup>1</sup>-N(Ar')<sub>2</sub>;

30

RB ist Ar<sup>4</sup> oder -L<sup>2</sup>-N(Ar')<sub>2</sub>;

L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches

35

-168-

Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann;

5  $L^3$  ist eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, wobei ein Substituent  $R^1$  mit einem Substituenten R am Carbazol einen Ring bilden kann;

10  $Ar^4$  ist ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann;

15  $Ar^5$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein unsubstituiertes oder substituiertes 9-Aryl-carbazolyl oder ein unsubstituiertes oder substituiertes Carbazol-9-yl, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann und wobei unabhängig voneinander ein- oder mehrmals jeweils zwei Reste  $R^1$  oder ein Rest  $R^1$  zusammen mit einem Rest R einen monocyclischen oder polycyclischen, aliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Ring bilden können, wobei Aryl ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen bedeutet, das durch  $R^1$  substituiert sein kann;

20

25 u ist unabhängig voneinander bei jedem Auftreten 0, 1, 2 oder 3;

v ist unabhängig voneinander bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3 oder 4.

30

35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/056437

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C07D 405/14(2006.01)i; C07D 419/14(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D; C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015169412 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 12 November 2015 (2015-11-12) cited in the application page 49, compound right-hand side and center; page 1, line 2 - page 1, line 9; claims	1-14
A	WO 2016015810 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 04 February 2016 (2016-02-04) cited in the application page 69, compounds IC1, StdT1; page 1, line 3 - page 1, line 7; claims	1-14
A	WO 2018093080 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 24 May 2018 (2018-05-24) compounds CE1, CE2 on page 45 and CE4 on page 47; compounds 1-14	1-14
<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>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>06 April 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>17 April 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Schmid, Arnold</b>  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/EP2020/056437**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2015169412	A1	12 November 2015	CN	106459018	A	22 February 2017
				EP	3140302	A1	15 March 2017
				JP	2017514878	A	08 June 2017
				KR	20160028524	A	11 March 2016
				TW	201609675	A	16 March 2016
				US	2017186965	A1	29 June 2017
				WO	2015169412	A1	12 November 2015
				-----			
WO	2016015810	A1	04 February 2016	CN	106661006	A	10 May 2017
				EP	3174954	A1	07 June 2017
				JP	2017524707	A	31 August 2017
				KR	20170039209	A	10 April 2017
				TW	201619152	A	01 June 2016
				US	2017207399	A1	20 July 2017
				WO	2016015810	A1	04 February 2016
				-----			
WO	2018093080	A1	24 May 2018	CN	108884086	A	23 November 2018
				KR	20180055698	A	25 May 2018
				WO	2018093080	A1	24 May 2018
-----							

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07D405/14 C07D419/14 C09K11/06 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C07D C09K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2015/169412 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 12. November 2015 (2015-11-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 49, Verbindung rechts Mitte; Seite 1, Zeile 2 - Seite 1, Zeile 9; Ansprüche -----	1-14
A	WO 2016/015810 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 4. Februar 2016 (2016-02-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 69, Verbindungen IC1, StdT1; Seite 1, Zeile 3 - Seite 1, Zeile 7; Ansprüche -----	1-14
A	WO 2018/093080 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 24. Mai 2018 (2018-05-24) Verbindungen CE1, CE2 auf Seite 45 und CE4 auf Seite 47; Verbindungen 1-14 -----	1-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
6. April 2020	17/04/2020	
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  Schmid, Arnold	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/056437

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015169412 A1	12-11-2015	CN 106459018 A EP 3140302 A1 JP 2017514878 A KR 20160028524 A TW 201609675 A US 2017186965 A1 WO 2015169412 A1	22-02-2017 15-03-2017 08-06-2017 11-03-2016 16-03-2016 29-06-2017 12-11-2015
-----			
WO 2016015810 A1	04-02-2016	CN 106661006 A EP 3174954 A1 JP 2017524707 A KR 20170039209 A TW 201619152 A US 2017207399 A1 WO 2016015810 A1	10-05-2017 07-06-2017 31-08-2017 10-04-2017 01-06-2016 20-07-2017 04-02-2016
-----			
WO 2018093080 A1	24-05-2018	CN 108884086 A KR 20180055698 A WO 2018093080 A1	23-11-2018 25-05-2018 24-05-2018
-----			