

(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  
8. November 2012 (08.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/150001 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*H01L 51/00* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/001624
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
14. April 2012 (14.04.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
11003705.8 5. Mai 2011 (05.05.2011) EP  
11007067.9 31. August 2011 (31.08.2011) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **MONTENEGRO, Elvira** [ES/DE]; Horazweg 5, 69469 Weinheim (DE). **BUESING, Arne** [DE/DE]; Grasmueckenweg 26, 65929 Frankfurt am Main (DE). **VOGES, Frank** [DE/DE]; Weidplatz 2, 67098 Bad Duerkheim (DE). **PFLUMM, Christof** [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt am Main (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



**WO 2012/150001 A1**

(54) **Title:** COMPOUNDS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) **Bezeichnung :** VERBINDUNGEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a compound of the formula (I), to the use of the compound in an electronic device, and to an electronic device containing a compound of the formula (I). The invention further relates to a method for producing a compound of the formula (I) and to a formulation containing one or more compounds of the formula (I).

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbindung der Formel (I), die Verwendung der Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung, sowie eine elektronische Vorrichtung enthaltend eine Verbindung der Formel (I). Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) sowie eine Formulierung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I).

## Verbindungen für elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbindung der Formel (I), die Verwendung der Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung, sowie eine elektronische Vorrichtung enthaltend eine Verbindung der Formel (I).  
5 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) sowie eine Formulierung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I).

Die Entwicklung von funktionellen Verbindungen zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen ist aktuell Gegenstand intensiver Forschung. Ziel ist hierbei insbesondere die Entwicklung von Verbindungen, mit denen verbesserte Eigenschaften der elektronischen Vorrichtungen in einem oder mehreren relevanten Punkten erzielt werden können, wie beispielsweise Leistungseffizienz, Lebensdauer oder Farbkoordinaten des emittierten  
10 Lichts.  
15

Unter dem Begriff elektronische Vorrichtung werden gemäß der vorliegenden Erfindung unter anderem organische integrierte Schaltungen (OICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische  
20 Dünnschichttransistoren (OTFTs), organische lichtemittierende Transistoren (OLETs), organische Solarzellen (OSCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (OFQDs), organische lichtemittierende elektrochemische Zellen (OLECs), organische  
25 Laserdioden (O-Laser) und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) verstanden.

Von besonderem Interesse ist die Bereitstellung von Verbindungen zur Verwendung in den zuletzt genannten, als OLEDs bezeichneten elektronischen Vorrichtungen. Der allgemeine Aufbau sowie das  
30 Funktionsprinzip von OLEDs ist dem Fachmann bekannt und unter anderem in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136 beschrieben.

Betreffend die Leistungsdaten von OLEDs sind noch weitere  
35 Verbesserungen erforderlich, insbesondere in Hinblick auf eine breite

- 2 -

- kommerzielle Verwendung, beispielsweise in Anzeigevorrichtungen oder als Lichtquellen. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der OLEDs sowie die realisierten Farbwerte. Insbesondere bei blau emittierenden OLEDs besteht Verbesserungspotential bezüglich der Lebensdauer der Vorrichtungen. Zudem ist es wünschenswert, dass die Verbindungen zur Verwendung als Funktionsmaterialien in elektronischen Vorrichtungen eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen.
- 5
- 10 In diesem Zusammenhang besteht insbesondere Bedarf an alternativen Lochtransportmaterialien. Bei Lochtransportmaterialien gemäß dem Stand der Technik steigt im Allgemeinen die Spannung mit der Schichtdicke der Lochtransportschicht an. In der Praxis wäre häufig eine höhere Schichtdicke der Lochtransportschicht wünschenswert, dies hat jedoch oftmals eine höhere Betriebsspannung und schlechtere Leistungsdaten zur Folge. In diesem Zusammenhang besteht Bedarf an neuen Lochtransportmaterialien, die eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen, so dass dickere Lochtransportschichten mit lediglich geringem Anstieg der Betriebsspannung realisiert werden können.
- 15
- 20 Im Stand der Technik ist die Verwendung insbesondere von Arylaminverbindungen und Carbazolverbindungen als Lochtransportmaterialien für OLEDs bekannt.
- 25 Die Anmeldung WO 2010/083871 offenbart die Verwendung von Dihydroacridin-Derivaten, welche mit einer oder mehreren Arylaminogruppen substituiert sind, als Funktionsmaterialien in OLEDs, bevorzugt als Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien.
- 30 Weiterhin offenbart die Anmeldung WO 2011/107186 die Verwendung von Dihydroacridin-Derivaten, welche mit einer oder mehreren Carbazolgruppen substituiert sind, als Funktionsmaterialien in OLEDs, bevorzugt als Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien.

35

- 3 -

Nochmals weiterhin offenbart die Anmeldung US 2010/0019658 die Verwendung von Dihydroacridin-Derivaten, welche Aryl- oder Heteroarylgruppen als Substituenten der Methylengruppe des Dihydroacridins tragen, als Funktionsmaterialien in OLEDs.

5 Es besteht jedoch unverändert Bedarf an alternativen Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien zur Verwendung in OLEDs. Insbesondere besteht Bedarf an Materialien, mit denen die oben genannten, hoch erwünschten Verbesserungen der Leistungsdaten und Eigenschaften der OLEDs erreicht werden können.

10

Ebenfalls besteht Bedarf an alternativen Matrixmaterialien zur Verwendung in OLEDs sowie in anderen elektronischen Vorrichtungen. Insbesondere besteht Bedarf an Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden sowie an Matrixmaterialien für Mixed-Matrix-Systeme, welche bevorzugt zu

15 guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung der elektronischen Vorrichtungen führen.

20

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die technische Aufgabe zu Grunde, Verbindungen bereitzustellen, welche sich zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen wie beispielsweise OLEDs eignen, und welche insbesondere als Lochtransportmaterialien und/oder als Matrixmaterialien eingesetzt werden können.

25

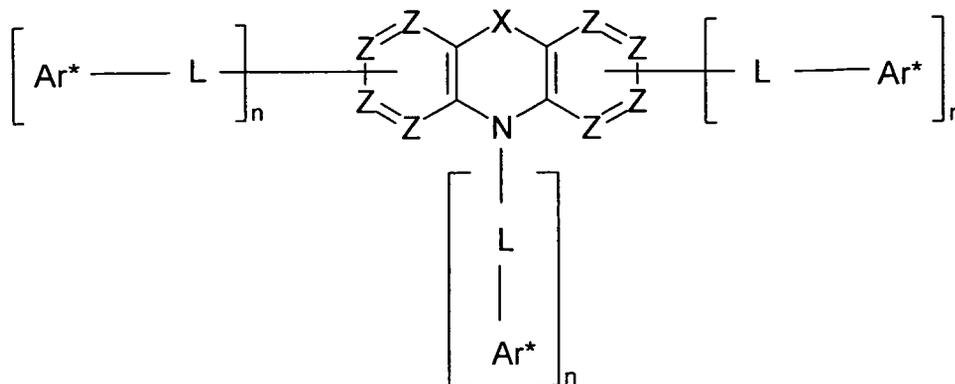
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde nun gefunden, dass sich Verbindungen der unten angegebenen Formel (I) ausgezeichnet für die oben genannten Verwendungen eignen.

30

Gegenstand der Erfindung ist somit eine Verbindung einer Formel (I)

35

- 4 -



5

10

Formel (I),

wobei für die auftretenden Symbole und Indices gilt:

- 15  $\text{Ar}^*$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen oder eine elektronenreiche Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^2$  substituiert sein können;
- 20  $\text{L}$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^2$ ,  $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ ,  $\text{PR}^2$ ,  $\text{P}(\text{=O})(\text{R}^2)$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ , eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenylen- oder Alkinylen-Gruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei in den genannten Gruppen eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^2$ ,  $\text{C}=\text{O}-\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{O}-\text{NR}^2$ ,  $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ ,  $\text{NR}^2$ ,  $\text{P}(\text{=O})(\text{R}^2)$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SO}$  oder  $\text{SO}_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch  $\text{D}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{CN}$  oder  $\text{NO}_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^2$  substituiert sein kann, oder eine beliebige Kombination aus 1, 2, 3, 4 oder 5 gleichen oder verschiedenen Gruppen ausgewählt aus den oben genannten Gruppen;
- 30  $\text{X}$  ist eine divalente Gruppe ausgewählt aus  $\text{C}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{NR}^1$ ,  $\text{PR}^1$ ,  $\text{O}$  und  $\text{S}$ ;
- 35

- 5 -

- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $CR^2$  oder N, sofern Z keinen Substituenten trägt, und ist gleich C, sofern Z einen Substituenten trägt;
- 5 R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $C(=O)R^3$ , CN,  $Si(R^3)_3$ ,  $NO_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder
- 10 Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^3C=CR^3-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=NR^3$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^3-$ ,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ , SO oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere
- 15 H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, wobei zwei oder
- 20 mehr nicht-aromatische Reste  $R^1$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;
- R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $C(=O)R^3$ , CN,  $Si(R^3)_3$ ,  $NO_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder
- 25 Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^3C=CR^3-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=NR^3$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^3-$ ,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ , SO oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere
- 30 H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder hetero-
- 35

- 6 -

5 aromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^2$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

10  $R^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $C(=O)R^4$ , CN,  $Si(R^4)_3$ ,  $NO_2$ ,  $P(=O)(R^4)_2$ ,  $S(=O)R^4$ ,  $S(=O)_2R^4$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^4$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den

15 oben genannten Gruppen durch  $-R^4C=CR^4-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^4)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=NR^4$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^4-$ ,  $NR^4$ ,  $P(=O)(R^4)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder hetero-

20 aromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^4$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^4$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^3$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

25  $R^4$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere

30 H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten  $R^4$  miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

35

- 7 -

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei mindestens zwei Indices n gleich 1 sein müssen; für n=0 ist an der entsprechenden Position eine Gruppe R<sup>2</sup> gebunden;

wobei die Verbindung keine Carbazolgruppe umfasst; und

5

wobei mindestens eine Gruppe Ar\* in der Verbindung enthalten sein muss, welche eine elektronenreiche Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen oder ein aromatisches Ringsystem mit 12 bis 24 aromatischen Ringatomen darstellt.

10

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 aromatische Ringatome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und S.

15

Dies stellt die grundlegende Definition dar. Werden in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung andere Bevorzugungen angegeben, beispielsweise bezüglich der Zahl der aromatischen Ringatome oder der enthaltenen Heteroatome, so gelten diese.

20

Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin oder Thiophen, oder ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus, beispielsweise Naphthalin, Phenanthren, Chinolin oder Carbazol verstanden. Ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen bzw. heteroaromatischen Cyclen.

25

30

Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und die über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen,

35

Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

15

Unter einer Aryloxygruppe gemäß der Definition der vorliegenden Erfindung wird eine Arylgruppe, wie oben definiert, verstanden, welche über ein Sauerstoffatom gebunden ist. Eine analoge Definition gilt für Heteroaryloxygruppen.

20

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-, Si-, N- oder O-Atom, ein  $sp^2$ -hybridisiertes C- oder N-Atom oder ein  $sp$ -hybridisiertes C-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirofluoren, 9,9'-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in

35

denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr Aryl- oder Heteroarylgruppen über Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, als aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden, wie beispielsweise Systeme wie Biphenyl, Terphenyl oder Diphenyltriazin.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben definiert 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, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Kombinationen dieser Gruppen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituier

5 substituier 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, Cyclopentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluor-

10 ethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-

15 Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-

20 Trifluorethoxy, 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-

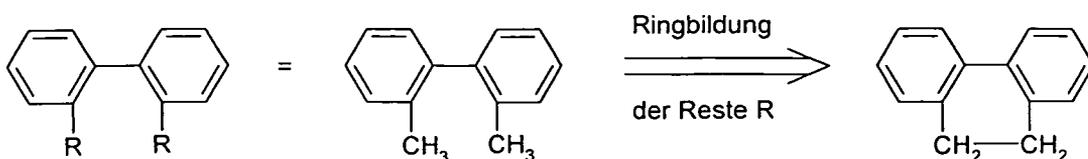
25 Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio,

30 Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung unter

30 anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht:

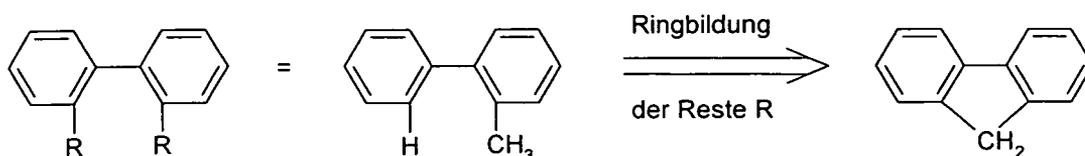
- 11 -



5

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

10



15

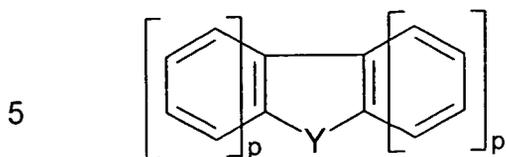
Zur Klarstellung soll angemerkt werden, dass die Formulierung „nicht-aromatische Reste“ in der Definition von  $R^1$  sich auf jegliche Arten von aromatischen Gruppen, u. a. Arylgruppen und aromatische Ringsysteme, bezieht. Hierdurch wird beispielsweise ausgeschlossen, dass die Gruppe X in der Ausführungsform  $C(R^1)_2$  oder  $Si(R^1)_2$  ein Spirozentrum darstellt, welches an vier aromatische Ringe bindet, wie dies in einem Spirobifluorenderivat der Fall ist.

20

Unter dem Begriff „elektronenreiche Heteroarylgruppe“ als Ausführungsform von  $Ar^*$  wird gemäß der vorliegenden Erfindung eine Heteroarylgruppe, wie oben definiert, verstanden, welche mindestens einen heteroaromatischen Fünfring enthaltend genau ein Heteroatom umfasst, wobei Carbazolderivate nicht als elektronenreiche Heteroarylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung verstanden werden. Unter Carbazolderivaten werden im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Carbazolderivate mit ankondensierten Gruppen, wie beispielsweise Indenocarbazole oder Indolocarbazole, sowie Carbazolderivate, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome in den aromatischen Sechsringen durch Stickstoff ersetzt sind, verstanden.

35

Bevorzugte elektronenreiche Heteroarylgruppen als Gruppen Ar\* gemäß der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der folgenden Formel (H)



Formel (H),

wobei

10

Y ausgewählt ist aus  $\text{NR}^2$ ,  $\text{PR}^2$ , O und S; und

p bei jedem Auftreten gleich 0 oder 1 ist, wobei für  $p=0$  an den betreffenden Positionen Reste  $\text{R}^2$  gebunden sind, und wobei für  $\text{Y}=\text{NR}^2$  nicht beide Indices p gleich 1 sein dürfen;

15

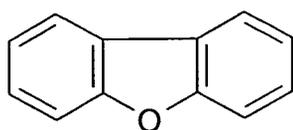
die Gruppe an allen freien Positionen mit Resten  $\text{R}^2$  substituiert ist, und

die Gruppe an einer beliebigen Position mit der Gruppe L verbunden sein kann, wobei die Bindung auch an die Stelle der Bindung  $\text{NR}^2$  oder  $\text{PR}^2$  treten kann.

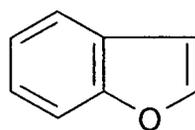
20

Besonders bevorzugt sind Gruppen der Formeln (H-1) bis (H-5)

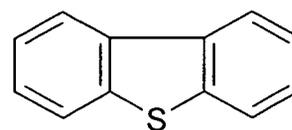
25



Formel (H-1)

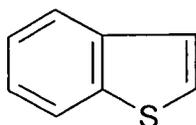


Formel (H-2)

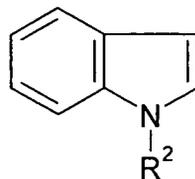


Formel (H-3)

30



Formel (H-4)



Formel (H-5)

35

- 13 -

wobei die Gruppen an allen freien Positionen mit Resten  $R^2$  substituiert sein können, und

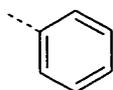
5 die Gruppen an einer beliebigen Position mit der Gruppe L verbunden sein können, wobei die Bindung auch an die Stelle der Bindung  $NR^2$  treten kann.

10 Bevorzugt sind die Gruppen der Formel (H-1) und (H-3) in den Positionen 1, 2, 3 oder 4 des Dibenzothiophen- oder des Dibenzofuran-Grundkörpers mit der Gruppe L verbunden.

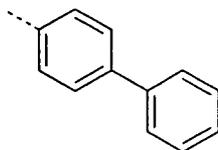
15 Weitere erfindungsgemäße Ausführungsformen der Gruppe  $Ar^*$  sind neben den oben definierten elektronenreichen Heteroarylgruppen aromatische Ringsysteme enthaltend 6 bis 24 aromatische Ringatome, welche mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein können.

20 Bevorzugt sind aromatische Ringsysteme, welche keine kondensierten Arylgruppen mit mehr als 14 aromatischen Ringatomen enthalten und besonders bevorzugt solche, welche keine Arylgruppen mit mehr als 10 aromatischen Ringatomen enthalten. Ganz besonders bevorzugt sind aromatische Ringsysteme, welche ausschließlich Arylgruppen mit 6 aromatischen Ringatomen (=Phenylgruppen) umfassen. Nochmals stärker bevorzugt stellt  $Ar^*$  eine Phenylgruppe, eine Biphenylgruppe oder eine Terphenylgruppe dar.

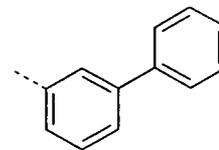
25 Bevorzugte aromatische Ringsysteme als Gruppen  $Ar^*$  werden durch die folgenden Formeln wiedergegeben:



Formel (A-1)



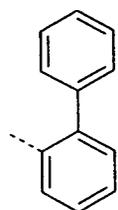
Formel (A-2)



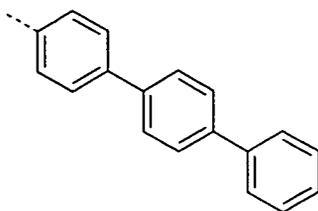
Formel (A-3)

35

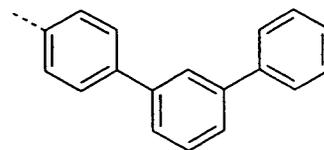
5



Formel (A-4)

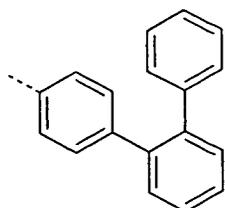


Formel (A-5)

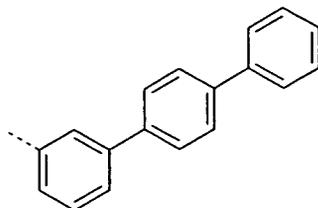


Formel (A-6)

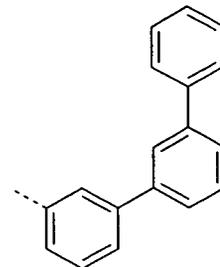
10



Formel (A-7)

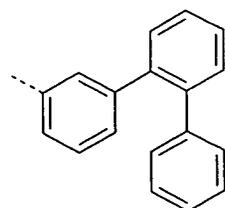


Formel (A-8)

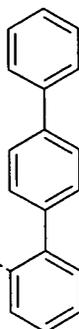


Formel (A-9)

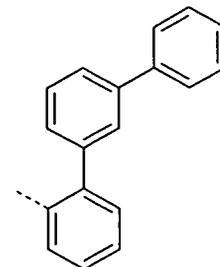
15



Formel (A-10)

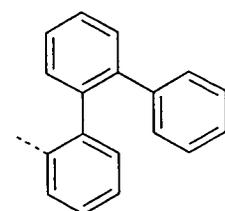


Formel (A-11)

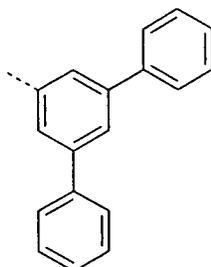


Formel (A-12)

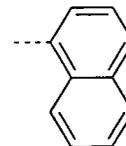
20



Formel (A-13)



Formel (A-14)

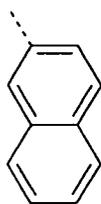


Formel (A-15)

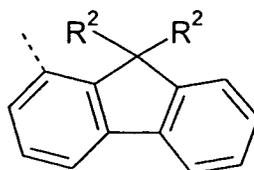
30

35

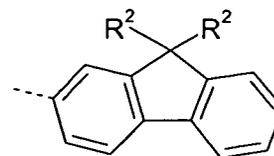
- 15 -



Formel (A-16)

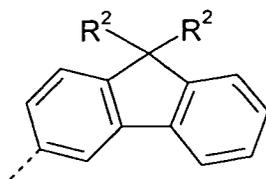


Formel (A-17)

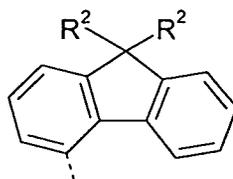


Formel (A-18)

5



Formel (A-19)



Formel (A-20)

10

wobei die Strukturen mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein können, und  $R^2$  definiert ist wie oben angegeben.

15

Bevorzugt sind die Gruppen der Formel (A-1) bis (A-14) in mindestens einer ortho-Position einer Phenylgruppe mit einem Rest  $R^2$  ausgewählt aus F und einer Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen substituiert, besonders bevorzugt mit einem Rest  $R^2$  ausgewählt aus F und einer Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt mit einem Rest ausgewählt aus F und Methyl.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe L bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung,  $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ , O, S, eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylen- oder Alkinylenengruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, wobei bei den genannten Gruppen eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ , O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den genannten Gruppen durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann.

25

30

Besonders bevorzugt ist L bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12

35

aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann.

Ganz besonders bevorzugt ist L eine Einfachbindung.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist genau eine Gruppe L-Ar\* an das Stickstoffatom des Grundgerüsts gemäß Formel (I) gebunden, und genau eine weitere Gruppe L-Ar\* ist an den aromatischen Sechsring des Grundgerüsts gemäß Formel (I) gebunden. Dies entspricht einer Ausführungsform, in der genau zwei der drei in Formel (I) vorhandenen  
10 Indices n gleich 1 sind und genau einer der Indices n gleich Null ist. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind alle Indices n gleich 1, so dass sowohl an das Stickstoffatom als auch an die beiden aromatischen Sechsringe des Grundgerüsts gemäß Formel (I) je eine Gruppe L-Ar\* gebunden ist.

15

Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Anbindungsposition der Gruppe L-Ar\* an den aromatischen Sechsring des Grundgerüsts gemäß Formel (I) in der Position para oder meta zum Stickstoffatom vorliegt, besonders bevorzugt in der Position para zum Stickstoffatom.

20

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass in der Gruppe L-Ar\*, welche an das Stickstoffatom gebunden ist, L eine Einfachbindung darstellt und Ar\* ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen darstellt, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein  
25 kann. Besonders bevorzugt ist Ar\* in diesem Fall ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, ganz besonders bevorzugt ein aromatisches Ringsystem mit 12 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann.

30

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass X ausgewählt ist aus  $C(R^1)_2$ , O und S. Besonders bevorzugt ist X gleich  $C(R^1)_2$ .

Weiterhin bevorzugt ist maximal eine Gruppe Z pro aromatischem  
35 Sechsring des Grundgerüsts gemäß Formel (I) gleich N. Besonders

bevorzugt ist keine Gruppe Z gleich N, so dass alle Gruppen Z gleich C sind, wenn ein Substituent gebunden ist, und gleich  $CR^2$  sind, wenn kein Substituent gebunden ist.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist  $R^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder  
10 cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$   
15 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $Si(R^3)_2$ , O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere  
15 Reste  $R^3$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen  $R^1$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

20 Besonders bevorzugt ist  $R^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch  
25 einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Alkyl- oder Alkoxygruppen  $R^1$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

30 Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass Reste  $R^1$  an einer Gruppe  $X = C(R^1)_2$ , miteinander einen Cycloalkylring bilden. Besonders bevorzugt sind ein Cyclohexyl- und ein Cyclopentylring, welche jeweils mit einer oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können.

35 Bevorzugt ist weiterhin mindestens eine Gruppe  $R^1$  in einer Gruppe  $X = C(R^1)_2$  in der erfindungsgemäßen Verbindung keine aromatische

Gruppe, d. h. kein aromatisches Ringsystem und keine Arylgruppe. Besonders bevorzugt stellen die Gruppen  $R^1$  in einer Gruppe  $X = C(R^1)_2$  in der erfindungsgemäßen Verbindung kein aromatisches Ringsystem und keine Arylgruppe dar.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist  $R^2$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN,  $Si(R^3)_3$ , eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben  
10 genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $Si(R^3)_2$ , O und S ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^2$  miteinander  
15 verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

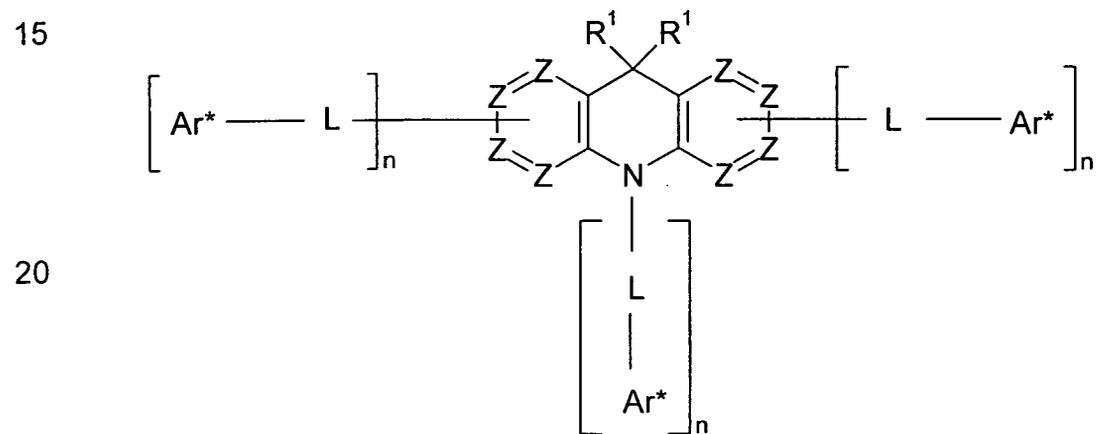
Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist  $R^3$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN,  $Si(R^4)_3$  oder eine  
20 geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^4$  substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $Si(R^4)_2$ , O und S ersetzt  
25 sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^4$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^3$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die  
30 erfindungsgemäße Verbindung keine Heteroarylgruppe ausgewählt aus Triazin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Pyridin, Imidazol und Benzimidazol sowie keine Ketogruppe, keine Phosphoroxidgruppe und keine Schwefeloxidgruppe. Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Verbindung keine elektronenarme Heteroarylgruppe sowie keine  
35 Ketogruppe, keine Phosphoroxidgruppe und keine Schwefeloxidgruppe.

5 Unter einer elektronenarmen Heteroarylgruppe werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere heteroaromatische Sechsringe mit einem oder mehreren Stickstoffatomen und heteroaromatische Fünfringe mit zwei oder mehr Heteroatomen, insbesondere Heteroatomen ausgewählt aus N, O und S, verstanden.

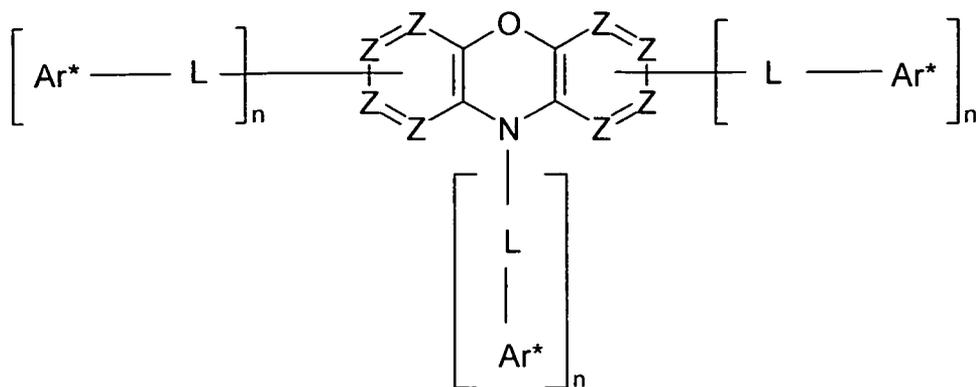
10 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Verbindung zusätzlich zur Aminogruppe der Grundstruktur keine weitere Arylaminogruppe.

15 Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindung der Formel (I) werden durch die folgenden Formeln (I-A), (I-B) und (I-C) wiedergegeben:



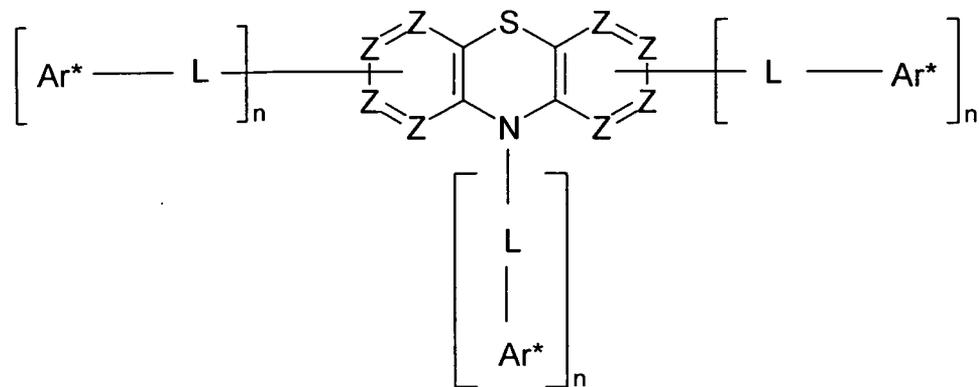
Formel (I-A)

- 20 -



Formel (I-B)

10



20

Formel (I-C),

wobei die auftretenden Symbole und Indices wie oben definiert sind.

Bevorzugt ist die Kombination der oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen der Gruppen  $R^1$ ,  $Ar^*$ , L und Z und des Index n mit den Strukturen der Formeln (I-A) bis (I-C).

25

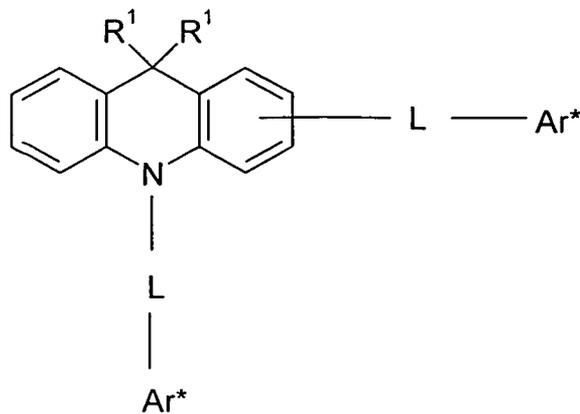
Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (I-A) sind die Formeln (I-A-1) und (I-A-2)

30

35

- 21 -

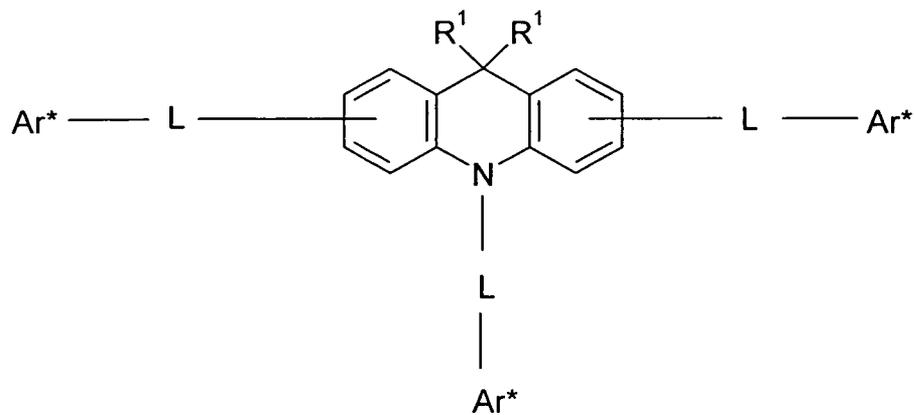
5



10

Formel (I-A-1)

15



20

Formel (I-A-2),

25

wobei die auftretenden Symbole definiert sind wie oben angegeben und die freien Positionen an den aromatischen Sechsringen mit Resten R<sup>2</sup> substituiert sein können.

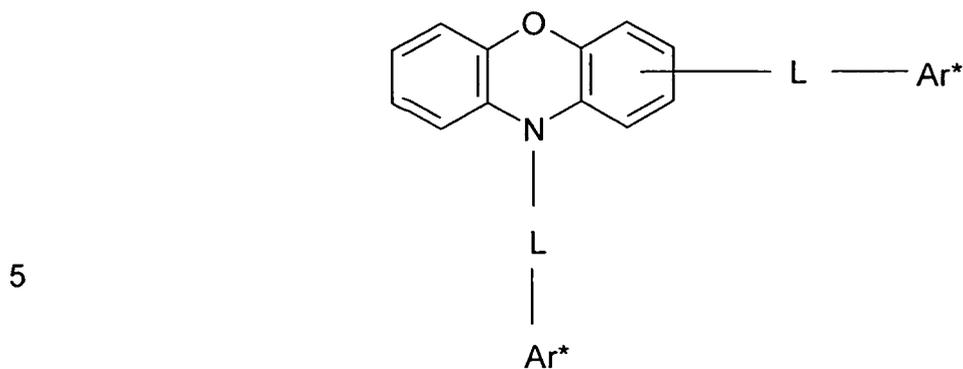
30

Bevorzugt ist die Kombination der oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen der Gruppen R<sup>1</sup>, Ar\* und L mit den Strukturen der Formeln (I-A-1) und (I-A-2). Weiterhin bevorzugt ist es, dass die Gruppen L-Ar\* in den Positionen meta oder para zum Stickstoffatom gebunden sind, besonders bevorzugt in der Position para zum Stickstoffatom.

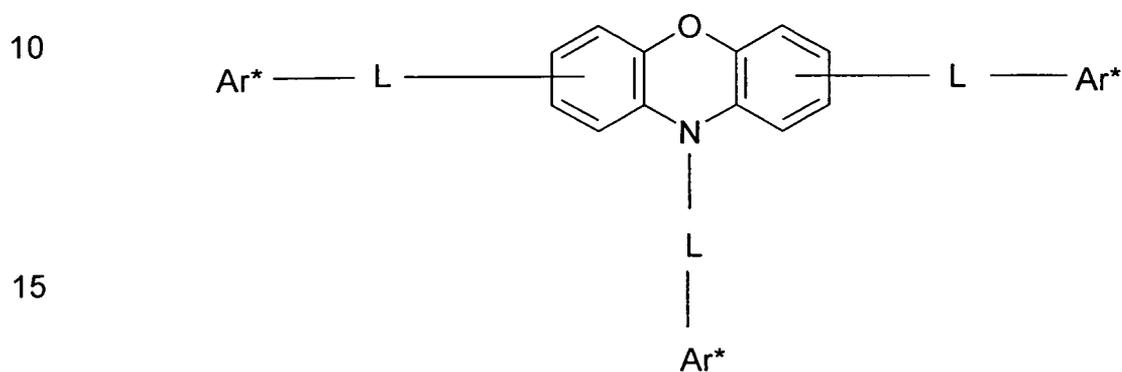
35

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (I-B) sind die Formeln (I-B-1) und (I-B-2)

- 22 -



Formel (I-B-1)



Formel (I-B-2),

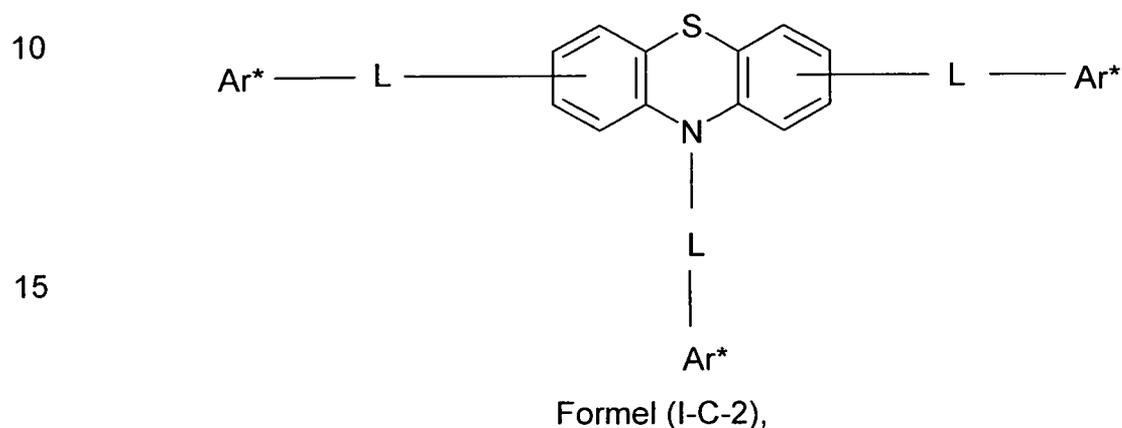
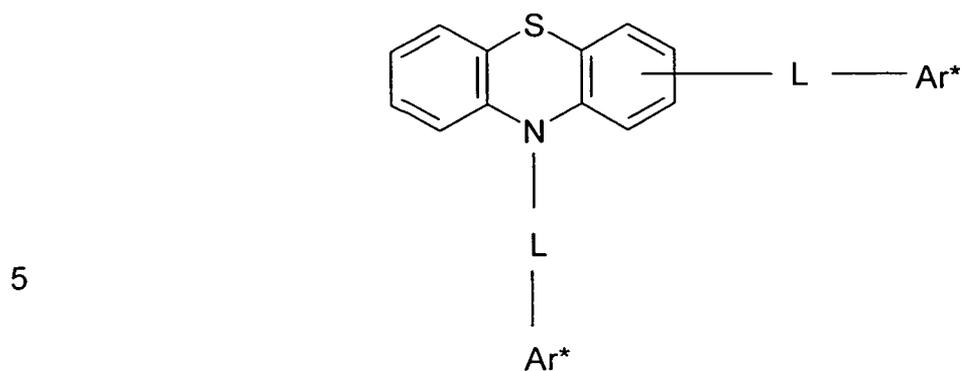
20 wobei die auftretenden Symbole definiert sind wie oben angegeben und die freien Positionen an den aromatischen Sechsringen mit Resten  $R^2$  substituiert sein können.

25 Bevorzugt ist die Kombination der oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen der Gruppen  $Ar^*$  und L mit den Strukturen der Formeln (I-B-1) und (I-B-2). Weiterhin bevorzugt ist es, dass die Gruppen L- $Ar^*$  in den Positionen meta oder para zum Stickstoffatom gebunden sind, besonders bevorzugt in der Position para zum Stickstoffatom.

30 Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (I-C) sind die Formeln (I-C-1) und (I-C-2)

35

- 23 -



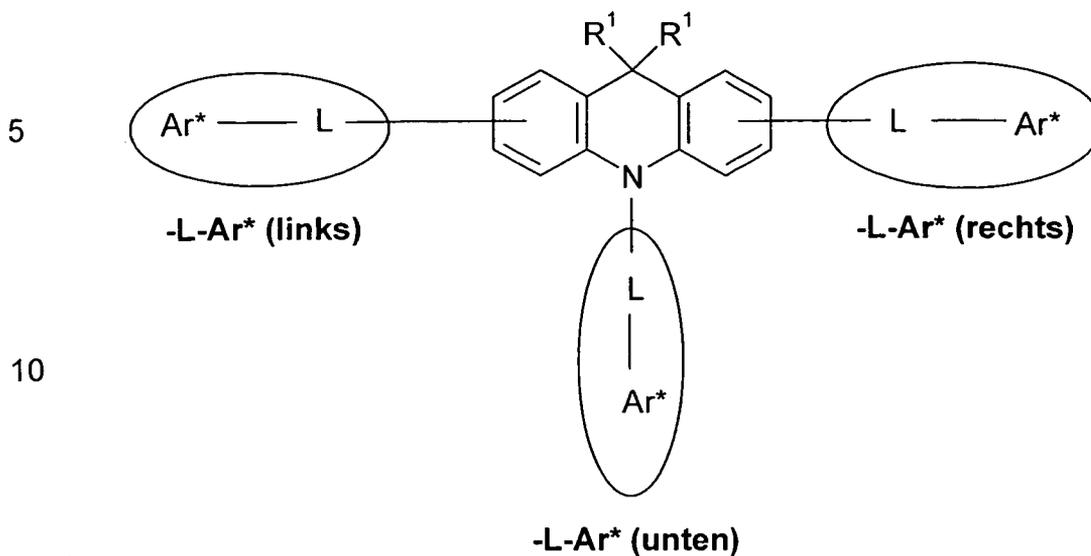
20 wobei die auftretenden Symbole definiert sind wie oben angegeben und die freien Positionen an den aromatischen Sechsringen mit Resten  $R^2$  substituiert sein können.

25 Bevorzugt ist die Kombination der oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen der Gruppen  $Ar^*$  und L mit den Strukturen der Formeln (I-C-1) und (I-C-2). Weiterhin bevorzugt ist es, dass die Gruppen L- $Ar^*$  in den Positionen meta oder para zum Stickstoffatom gebunden sind, besonders bevorzugt in der Position para zum Stickstoffatom.

30 Weiterhin sind folgende Kombinationen von Gruppen  $Ar^*$  der Formeln (H-1), (H-3), (A-1) und (A-2) mit den bevorzugten Strukturen der Formeln (I-A-1), (I-A-2), (I-B-1), (I-B-2), (I-C-1) und (I-C-2) bevorzugt (L ist in allen in der Tabelle aufgeführten Fällen eine Einfachbindung):

35

Die unterschiedlichen auftretenden Gruppen L-Ar\* werden dabei wie folgt gekennzeichnet (gezeigt am Beispiel der Formel (I-A-2):



15

	Grundstruktur	-L-Ar* (links)	-L-Ar* (rechts)	-L-Ar* (unten)
(I-A-1-1)	(I-A-1)	--	(H-1)	(H-1)
(I-A-1-2)	s. o.	--	(H-1)	(H-3)
20 (I-A-1-3)	s. o.	--	(H-1)	(A-1)
(I-A-1-4)	s. o.	--	(H-1)	(A-2)
(I-A-1-5)	s. o.	--	(H-3)	(H-1)
(I-A-1-6)	s. o.	--	(H-3)	(H-3)
(I-A-1-7)	s. o.	--	(H-3)	(A-1)
25 (I-A-1-8)	s. o.	--	(H-3)	(A-2)
(I-A-1-9)	s. o.	--	(A-1)	(H-1)
(I-A-1-10)	s. o.	--	(A-1)	(H-3)
(I-A-1-11)	s. o.	--	(A-1)	(A-1)
(I-A-1-12)	s. o.	--	(A-1)	(A-2)
30 (I-A-1-13)	s. o.	--	(A-2)	(H-1)
(I-A-1-14)	s. o.	--	(A-2)	(H-3)
(I-A-1-15)	s. o.	--	(A-2)	(A-1)
(I-A-1-16)	s. o.	--	(A-2)	(A-2)
(I-A-2-1)	(I-A-2)	(H-1)	(H-1)	(H-1)
35 (I-A-2-2)	s. o.	(H-1)	(H-3)	(H-1)

	(I-A-2-3)	s. o.	(H-1)	(A-1)	(H-1)
	(I-A-2-4)	s. o.	(H-1)	(A-2)	(H-1)
	(I-A-2-5)	s. o.	(H-3)	(H-3)	(H-1)
	(I-A-2-6)	s. o.	(H-3)	(A-1)	(H-1)
5	(I-A-2-7)	s. o.	(H-3)	(A-2)	(H-1)
	(I-A-2-8)	s. o.	(A-1)	(A-1)	(H-1)
	(I-A-2-9)	s. o.	(A-1)	(A-2)	(H-1)
	(I-A-2-10)	s. o.	(A-2)	(A-2)	(H-1)
	(I-A-2-11)	s. o.	(H-1)	(H-1)	(H-3)
10	(I-A-2-12)	s. o.	(H-1)	(H-3)	(H-3)
	(I-A-2-13)	s. o.	(H-1)	(A-1)	(H-3)
	(I-A-2-14)	s. o.	(H-1)	(A-2)	(H-3)
	(I-A-2-15)	s. o.	(H-3)	(H-3)	(H-3)
	(I-A-2-16)	s. o.	(H-3)	(A-1)	(H-3)
15	(I-A-2-17)	s. o.	(H-3)	(A-2)	(H-3)
	(I-A-2-18)	s. o.	(A-1)	(A-1)	(H-3)
	(I-A-2-19)	s. o.	(A-1)	(A-2)	(H-3)
	(I-A-2-20)	s. o.	(A-2)	(A-2)	(H-3)
	(I-A-2-21)	s. o.	(H-1)	(H-1)	(A-1)
20	(I-A-2-22)	s. o.	(H-1)	(H-3)	(A-1)
	(I-A-2-23)	s. o.	(H-1)	(A-1)	(A-1)
	(I-A-2-24)	s. o.	(H-1)	(A-2)	(A-1)
	(I-A-2-25)	s. o.	(H-3)	(H-3)	(A-1)
	(I-A-2-26)	s. o.	(H-3)	(A-1)	(A-1)
25	(I-A-2-27)	s. o.	(H-3)	(A-2)	(A-1)
	(I-A-2-28)	s. o.	(A-1)	(A-1)	(A-1)
	(I-A-2-29)	s. o.	(A-1)	(A-2)	(A-1)
	(I-A-2-30)	s. o.	(A-2)	(A-2)	(A-1)
	(I-A-2-31)	s. o.	(H-1)	(H-1)	(A-2)
30	(I-A-2-32)	s. o.	(H-1)	(H-3)	(A-2)
	(I-A-2-33)	s. o.	(H-1)	(A-1)	(A-2)
	(I-A-2-34)	s. o.	(H-1)	(A-2)	(A-2)
	(I-A-2-35)	s. o.	(H-3)	(H-3)	(A-2)
	(I-A-2-36)	s. o.	(H-3)	(A-1)	(A-2)
35	(I-A-2-37)	s. o.	(H-3)	(A-2)	(A-2)

	(I-A-2-38)	s. o.	(A-1)	(A-1)	(A-2)
	(I-A-2-39)	s. o.	(A-1)	(A-2)	(A-2)
	(I-A-2-40)	s. o.	(A-2)	(A-2)	(A-2)
	(I-B-1-1)	(I-B-1)	--	(H-1)	(H-1)
	(I-B-1-2)	s. o.	--	(H-1)	(H-3)
5	(I-B-1-3)	s. o.	--	(H-1)	(A-1)
	(I-B-1-4)	s. o.	--	(H-1)	(A-2)
	(I-B-1-5)	s. o.	--	(H-3)	(H-1)
	(I-B-1-6)	s. o.	--	(H-3)	(H-3)
	(I-B-1-7)	s. o.	--	(H-3)	(A-1)
10	(I-B-1-8)	s. o.	--	(H-3)	(A-2)
	(I-B-1-9)	s. o.	--	(A-1)	(H-1)
	(I-B-1-10)	s. o.	--	(A-1)	(H-3)
	(I-B-1-11)	s. o.	--	(A-1)	(A-1)
	(I-B-1-12)	s. o.	--	(A-1)	(A-2)
15	(I-B-1-13)	s. o.	--	(A-2)	(H-1)
	(I-B-1-14)	s. o.	--	(A-2)	(H-3)
	(I-B-1-15)	s. o.	--	(A-2)	(A-1)
	(I-B-1-16)	s. o.	--	(A-2)	(A-2)
20	(I-B-2-1)	(I-B-2)	(H-1)	(H-1)	(H-1)
	(I-B-2-2)	s. o.	(H-1)	(H-3)	(H-1)
	(I-B-2-3)	s. o.	(H-1)	(A-1)	(H-1)
	(I-B-2-4)	s. o.	(H-1)	(A-2)	(H-1)
	(I-B-2-5)	s. o.	(H-3)	(H-3)	(H-1)
25	(I-B-2-6)	s. o.	(H-3)	(A-1)	(H-1)
	(I-B-2-7)	s. o.	(H-3)	(A-2)	(H-1)
	(I-B-2-8)	s. o.	(A-1)	(A-1)	(H-1)
	(I-B-2-9)	s. o.	(A-1)	(A-2)	(H-1)
	(I-B-2-10)	s. o.	(A-2)	(A-2)	(H-1)
30	(I-B-2-11)	s. o.	(H-1)	(H-1)	(H-3)
	(I-B-2-12)	s. o.	(H-1)	(H-3)	(H-3)
	(I-B-2-13)	s. o.	(H-1)	(A-1)	(H-3)
	(I-B-2-14)	s. o.	(H-1)	(A-2)	(H-3)
	(I-B-2-15)	s. o.	(H-3)	(H-3)	(H-3)
35	(I-B-2-16)	s. o.	(H-3)	(A-1)	(H-3)

	(I-B-2-17)	s. o.	(H-3)	(A-2)	(H-3)
	(I-B-2-18)	s. o.	(A-1)	(A-1)	(H-3)
	(I-B-2-19)	s. o.	(A-1)	(A-2)	(H-3)
	(I-B-2-20)	s. o.	(A-2)	(A-2)	(H-3)
5	(I-B-2-21)	s. o.	(H-1)	(H-1)	(A-1)
	(I-B-2-22)	s. o.	(H-1)	(H-3)	(A-1)
	(I-B-2-23)	s. o.	(H-1)	(A-1)	(A-1)
	(I-B-2-24)	s. o.	(H-1)	(A-2)	(A-1)
	(I-B-2-25)	s. o.	(H-3)	(H-3)	(A-1)
10	(I-B-2-26)	s. o.	(H-3)	(A-1)	(A-1)
	(I-B-2-27)	s. o.	(H-3)	(A-2)	(A-1)
	(I-B-2-28)	s. o.	(A-1)	(A-1)	(A-1)
	(I-B-2-29)	s. o.	(A-1)	(A-2)	(A-1)
	(I-B-2-30)	s. o.	(A-2)	(A-2)	(A-1)
15	(I-B-2-31)	s. o.	(H-1)	(H-1)	(A-2)
	(I-B-2-32)	s. o.	(H-1)	(H-3)	(A-2)
	(I-B-2-33)	s. o.	(H-1)	(A-1)	(A-2)
	(I-B-2-34)	s. o.	(H-1)	(A-2)	(A-2)
	(I-B-2-35)	s. o.	(H-3)	(H-3)	(A-2)
20	(I-B-2-36)	s. o.	(H-3)	(A-1)	(A-2)
	(I-B-2-37)	s. o.	(H-3)	(A-2)	(A-2)
	(I-B-2-38)	s. o.	(A-1)	(A-1)	(A-2)
	(I-B-2-39)	s. o.	(A-1)	(A-2)	(A-2)
	(I-B-2-40)	s. o.	(A-2)	(A-2)	(A-2)
25	(I-C-1-1)	(I-C-1)	--	(H-1)	(H-1)
	(I-C-1-2)	s. o.	--	(H-1)	(H-3)
	(I-C-1-3)	s. o.	--	(H-1)	(A-1)
	(I-C-1-4)	s. o.	--	(H-1)	(A-2)
	(I-C-1-5)	s. o.	--	(H-3)	(H-1)
30	(I-C-1-6)	s. o.	--	(H-3)	(H-3)
	(I-C-1-7)	s. o.	--	(H-3)	(A-1)
	(I-C-1-8)	s. o.	--	(H-3)	(A-2)
	(I-C-1-9)	s. o.	--	(A-1)	(H-1)
	(I-C-1-10)	s. o.	--	(A-1)	(H-3)
35	(I-C-1-11)	s. o.	--	(A-1)	(A-1)

	(I-C-1-12)	s. o.	--	(A-1)	(A-2)
	(I-C-1-13)	s. o.	--	(A-2)	(H-1)
	(I-C-1-14)	s. o.	--	(A-2)	(H-3)
	(I-C-1-15)	s. o.	--	(A-2)	(A-1)
	(I-C-1-16)	s. o.	--	(A-2)	(A-2)
5	(I-C-2-1)	(I-C-2)	(H-1)	(H-1)	(H-1)
	(I-C-2-2)	s. o.	(H-1)	(H-3)	(H-1)
	(I-C-2-3)	s. o.	(H-1)	(A-1)	(H-1)
	(I-C-2-4)	s. o.	(H-1)	(A-2)	(H-1)
	(I-C-2-5)	s. o.	(H-3)	(H-3)	(H-1)
10	(I-C-2-6)	s. o.	(H-3)	(A-1)	(H-1)
	(I-C-2-7)	s. o.	(H-3)	(A-2)	(H-1)
	(I-C-2-8)	s. o.	(A-1)	(A-1)	(H-1)
	(I-C-2-9)	s. o.	(A-1)	(A-2)	(H-1)
	(I-C-2-10)	s. o.	(A-2)	(A-2)	(H-1)
15	(I-C-2-11)	s. o.	(H-1)	(H-1)	(H-3)
	(I-C-2-12)	s. o.	(H-1)	(H-3)	(H-3)
	(I-C-2-13)	s. o.	(H-1)	(A-1)	(H-3)
	(I-C-2-14)	s. o.	(H-1)	(A-2)	(H-3)
	(I-C-2-15)	s. o.	(H-3)	(H-3)	(H-3)
20	(I-C-2-16)	s. o.	(H-3)	(A-1)	(H-3)
	(I-C-2-17)	s. o.	(H-3)	(A-2)	(H-3)
	(I-C-2-18)	s. o.	(A-1)	(A-1)	(H-3)
	(I-C-2-19)	s. o.	(A-1)	(A-2)	(H-3)
	(I-C-2-20)	s. o.	(A-2)	(A-2)	(H-3)
25	(I-C-2-21)	s. o.	(H-1)	(H-1)	(A-1)
	(I-C-2-22)	s. o.	(H-1)	(H-3)	(A-1)
	(I-C-2-23)	s. o.	(H-1)	(A-1)	(A-1)
	(I-C-2-24)	s. o.	(H-1)	(A-2)	(A-1)
30	(I-C-2-25)	s. o.	(H-3)	(H-3)	(A-1)
	(I-C-2-26)	s. o.	(H-3)	(A-1)	(A-1)
	(I-C-2-27)	s. o.	(H-3)	(A-2)	(A-1)
	(I-C-2-28)	s. o.	(A-1)	(A-1)	(A-1)
	(I-C-2-29)	s. o.	(A-1)	(A-2)	(A-1)
35	(I-C-2-30)	s. o.	(A-2)	(A-2)	(A-1)

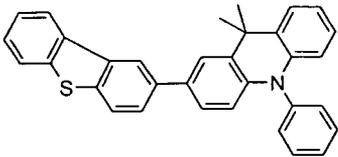
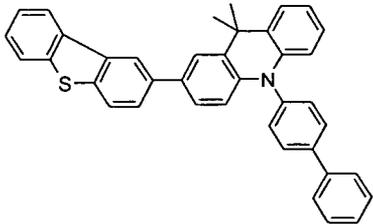
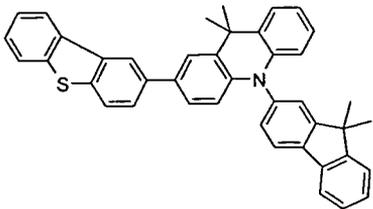
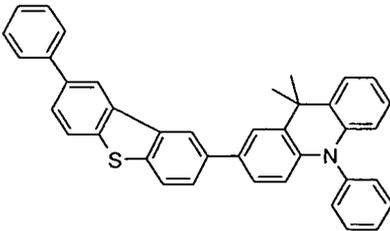
5	(I-C-2-31)	s. o.	(H-1)	(H-1)	(A-2)
	(I-C-2-32)	s. o.	(H-1)	(H-3)	(A-2)
	(I-C-2-33)	s. o.	(H-1)	(A-1)	(A-2)
	(I-C-2-34)	s. o.	(H-1)	(A-2)	(A-2)
	(I-C-2-35)	s. o.	(H-3)	(H-3)	(A-2)
	(I-C-2-36)	s. o.	(H-3)	(A-1)	(A-2)
	(I-C-2-37)	s. o.	(H-3)	(A-2)	(A-2)
	(I-C-2-38)	s. o.	(A-1)	(A-1)	(A-2)
	(I-C-2-39)	s. o.	(A-1)	(A-2)	(A-2)
	10	(I-C-2-40)	s. o.	(A-2)	(A-2)

Die in der Tabelle genannten Verbindungen können mit Resten  $R^1$  und  $R^2$ , wie oben definiert, substituiert sein. Bevorzugt sind in diesem Zusammenhang die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen der Reste  $R^1$  und  $R^2$ .

15

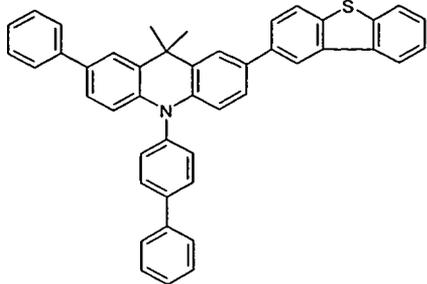
Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

20

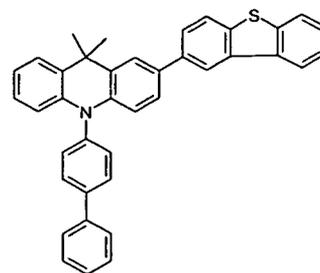
25		
	1	2
30		
	3	4

35

5

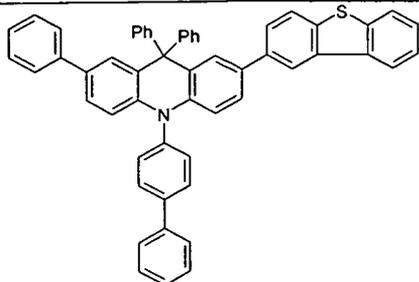


5

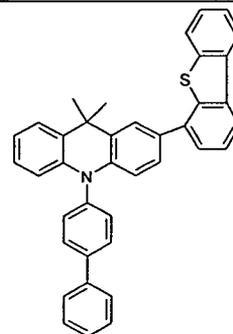


6

10

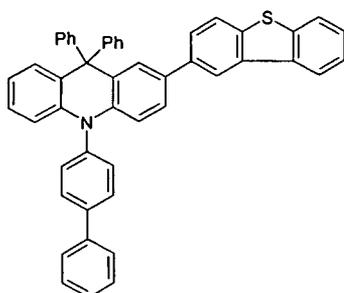


7

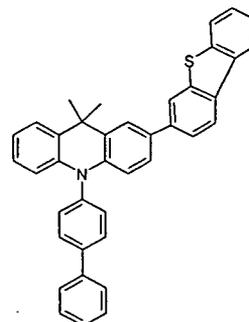


8

15



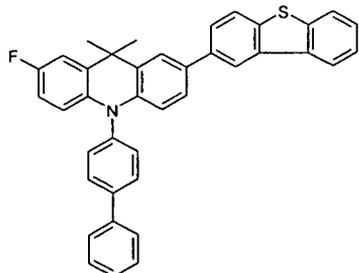
9



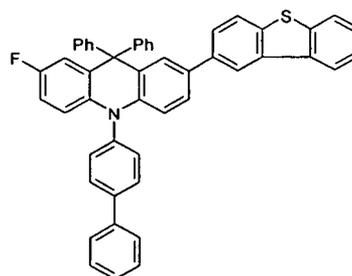
10

20

25



11

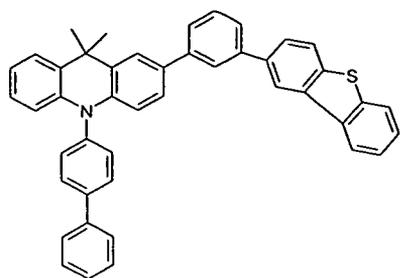


12

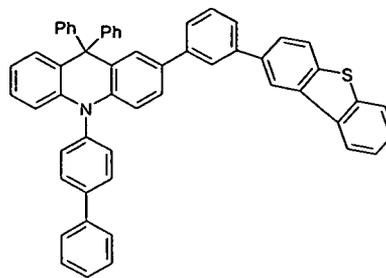
30

35

5

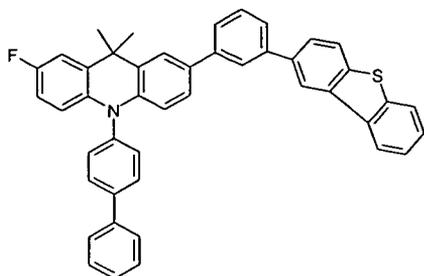


13

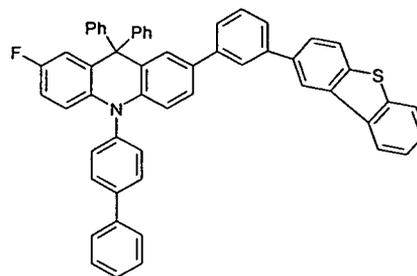


14

10

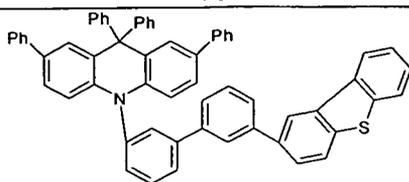


15

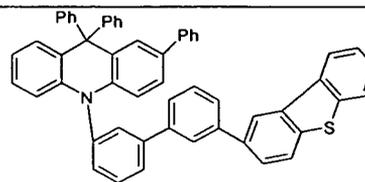


16

15

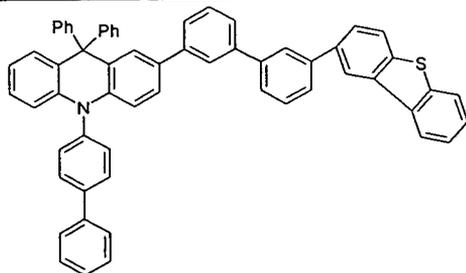


17

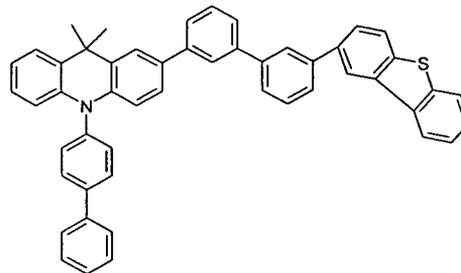


18

20



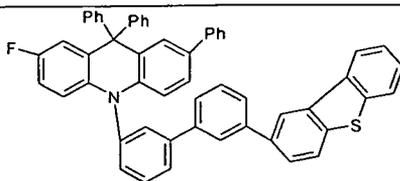
19



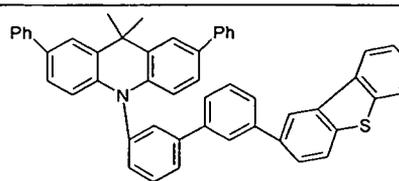
20

25

30



21



22

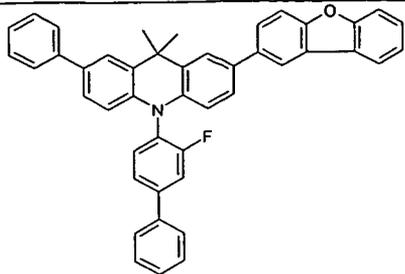
35

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

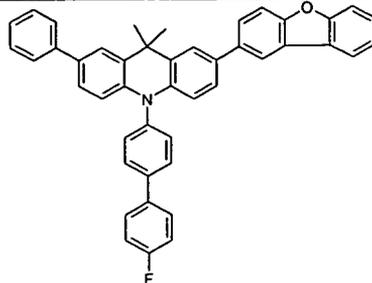
<p style="text-align: center;"><b>23</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>24</b></p>
<p style="text-align: center;"><b>25</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>26</b></p>
<p style="text-align: center;"><b>27</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>28</b></p>
<p style="text-align: center;"><b>29</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>30</b></p>

5

31

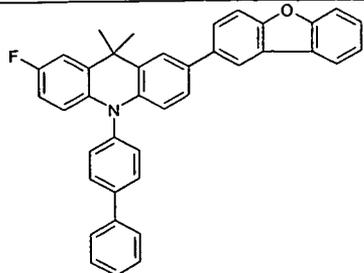


32

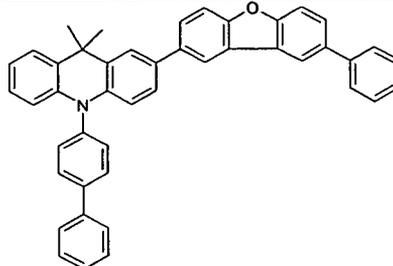


10

33

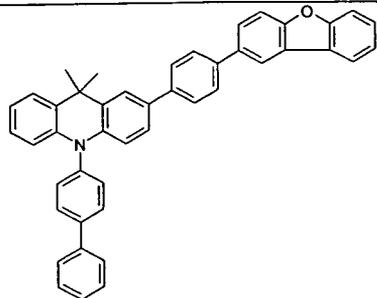


34

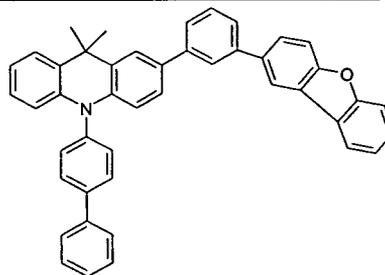


15

35

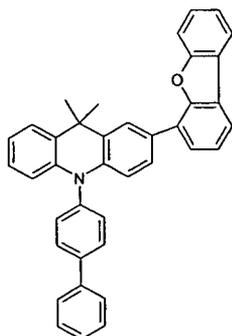


36

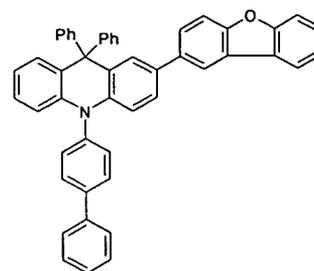


20

37



38



25

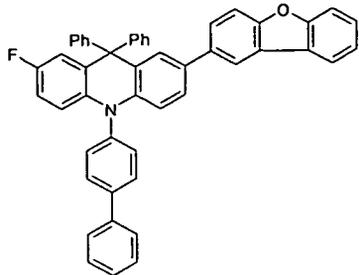
30

39

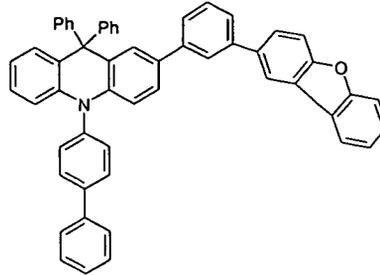
40

35

5

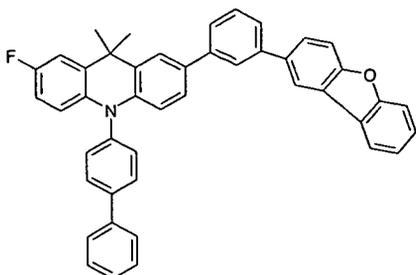


41

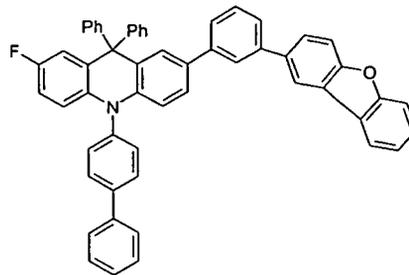


42

10

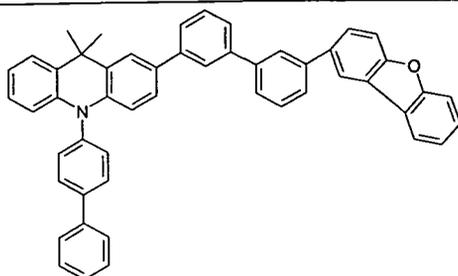


43

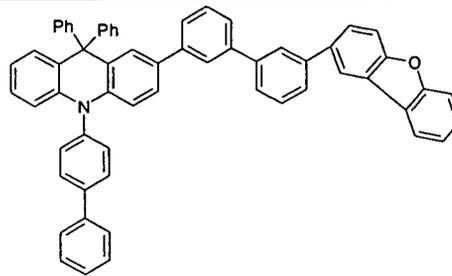


44

15



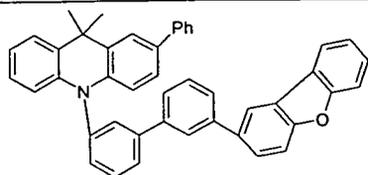
45



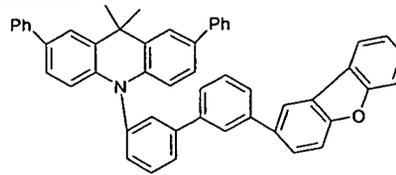
46

20

25

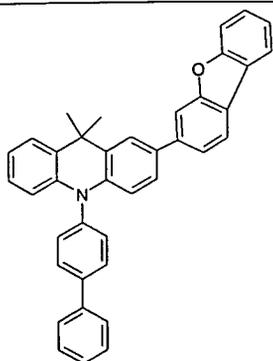


47

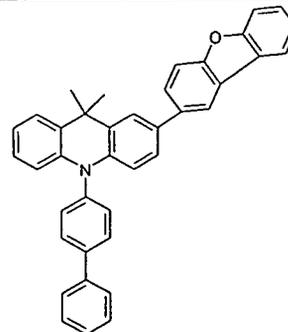


48

30



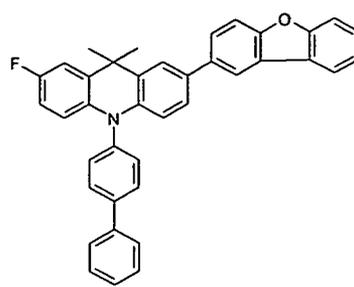
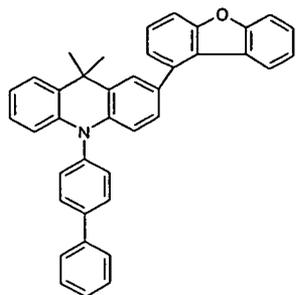
49



50

35

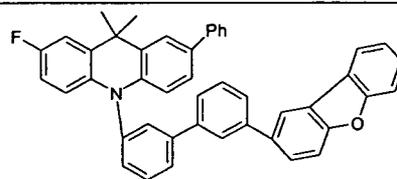
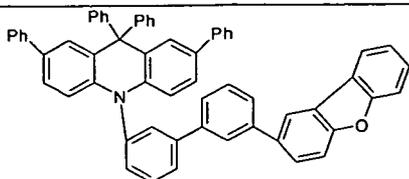
5



51

52

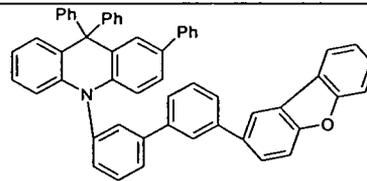
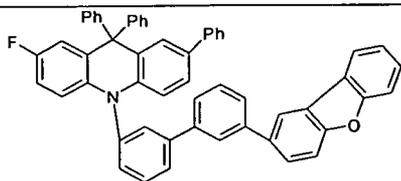
10



53

54

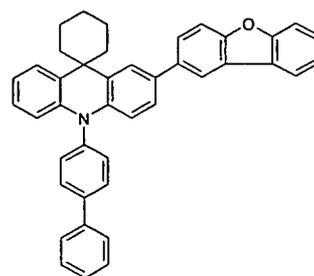
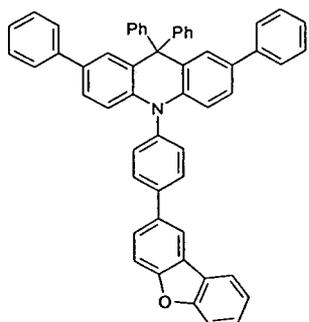
15



55

56

20

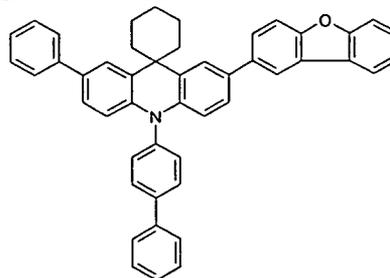
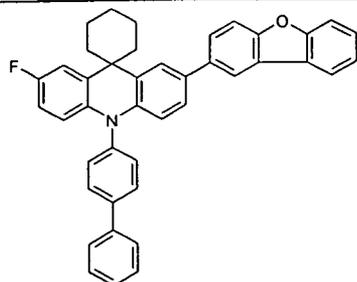


25

57

58

30

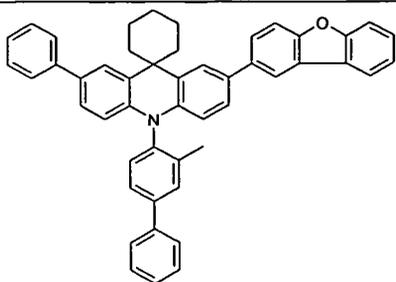


59

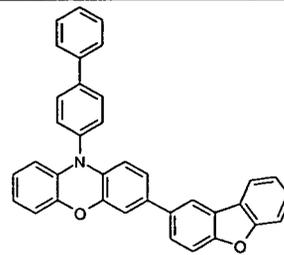
60

35

5

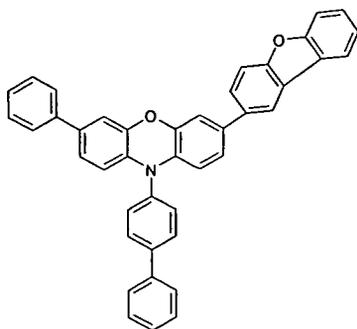


61

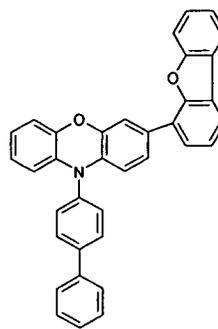


62

10

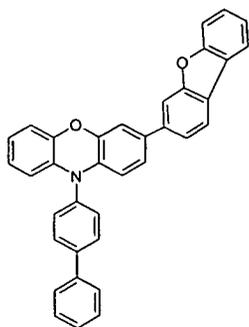


63

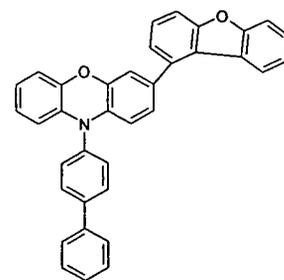


64

15

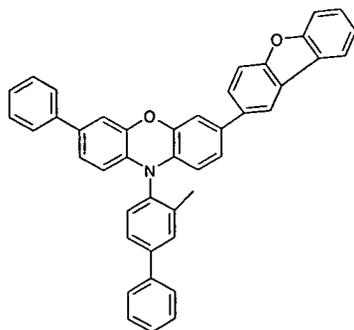


65

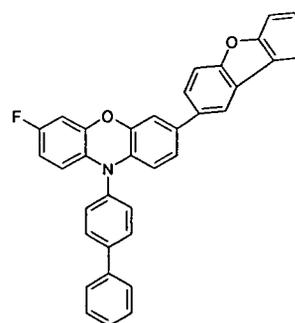


66

25



67

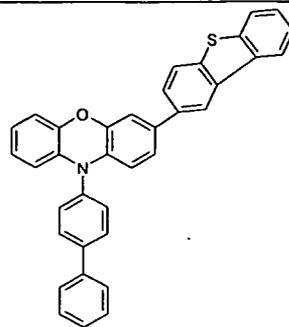
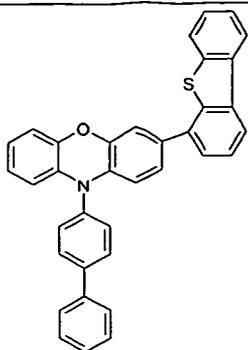


68

30

35

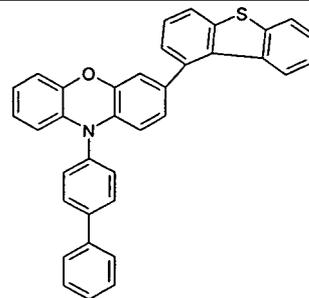
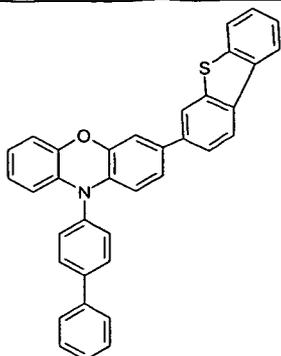
5



69

70

10

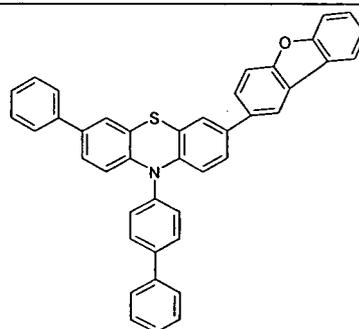
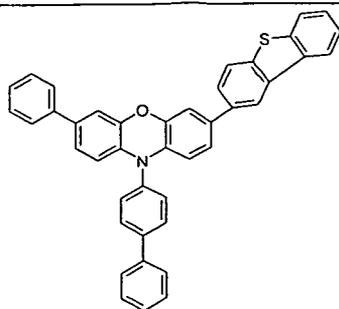


15

71

72

20

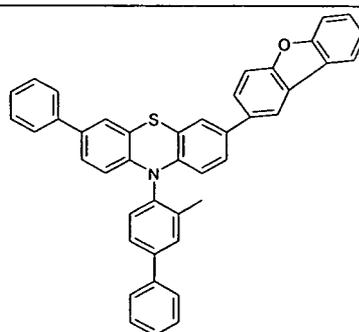
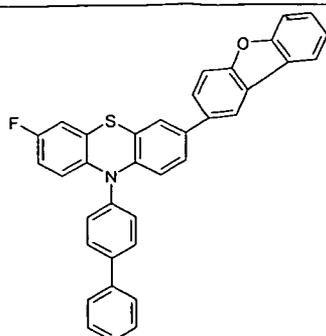


25

73

74

30

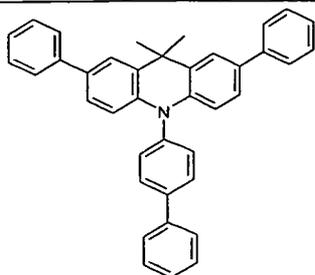


75

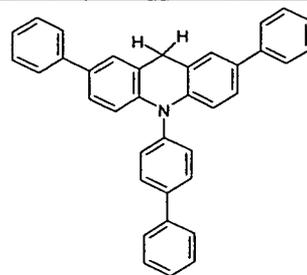
76

35

5

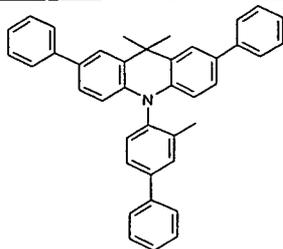


77

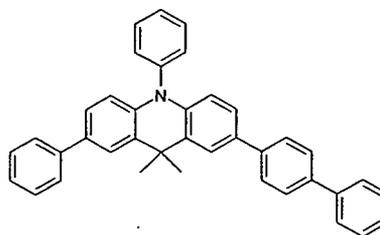


78

10

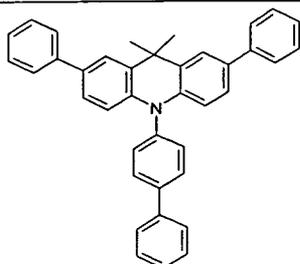


79

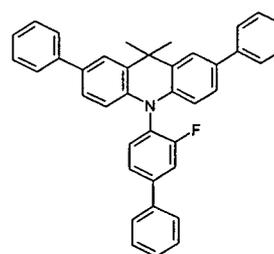


80

15

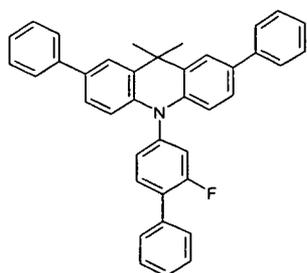


81

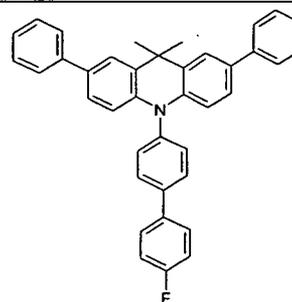


82

20



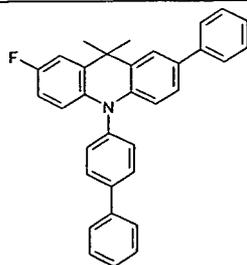
83



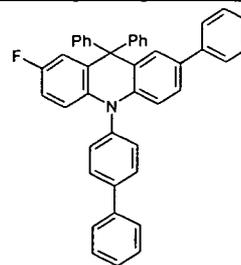
84

25

30



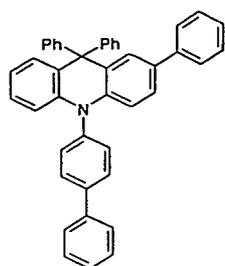
85



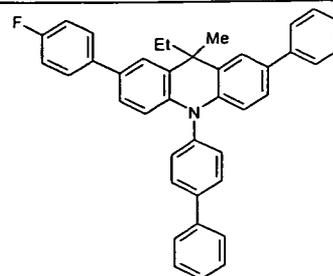
86

35

5

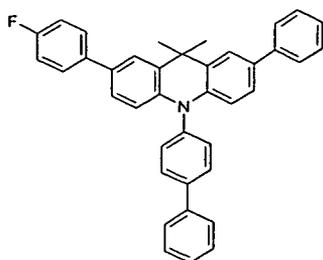


87

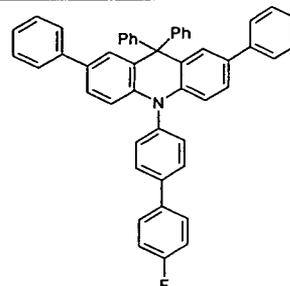


88

10

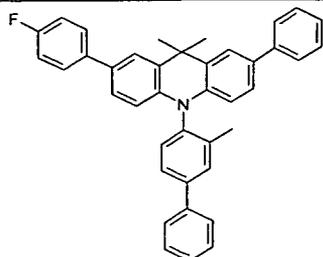


89

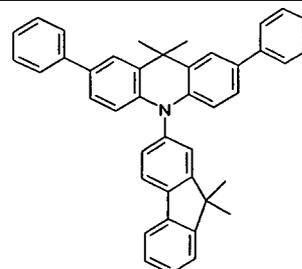


90

15

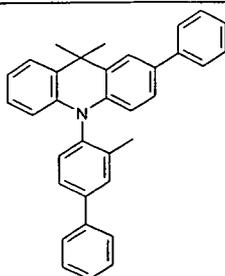


91

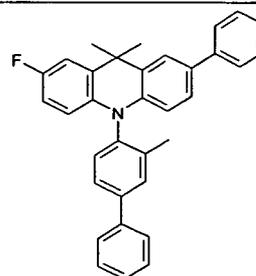


92

20



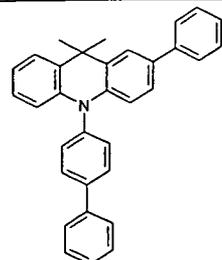
93



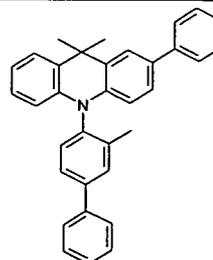
94

25

30



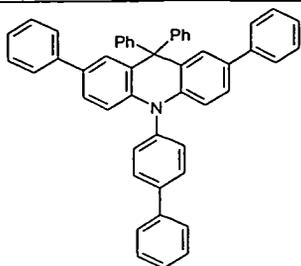
95



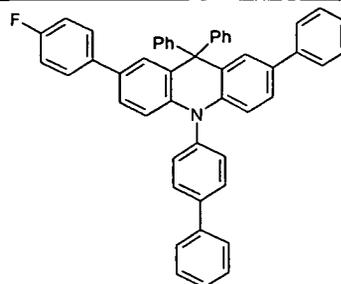
96

35

5

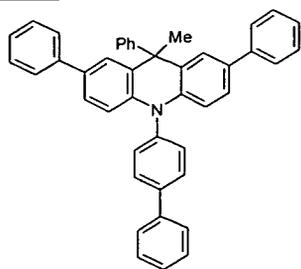


97

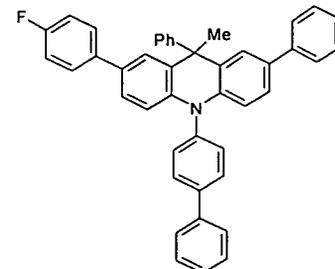


98

10

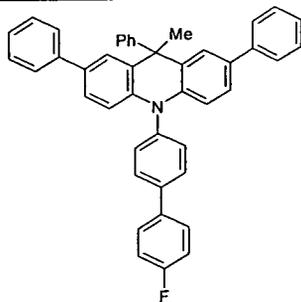


99

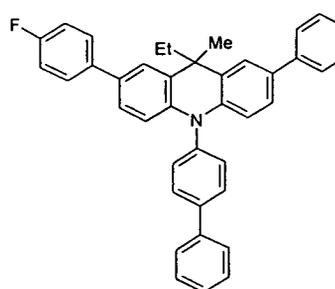


100

15

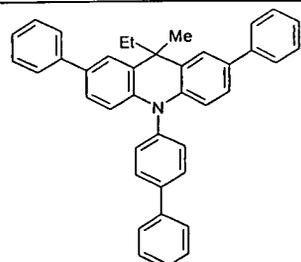


101

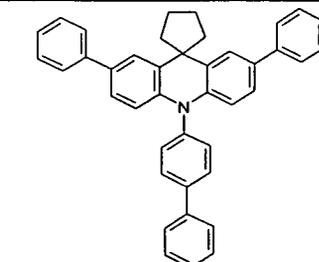


102

20



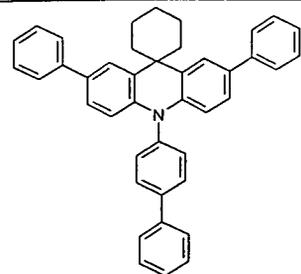
103



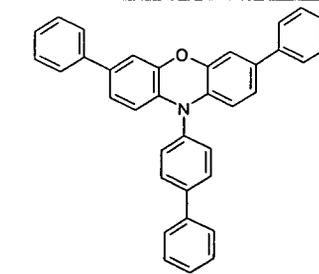
104

25

30



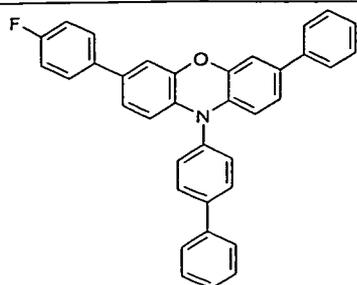
105



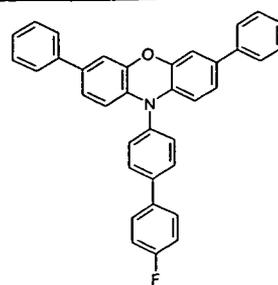
106

35

5

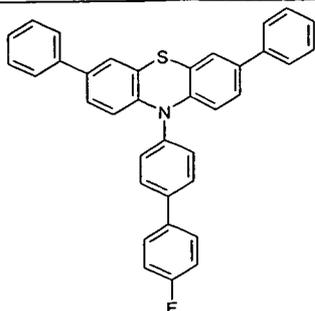


107

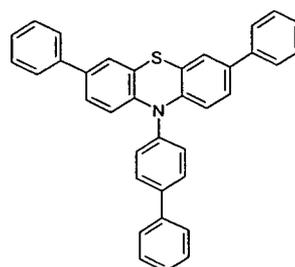


108

10

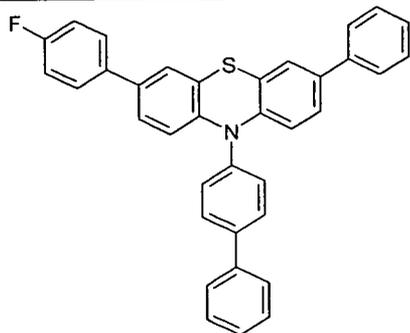


109

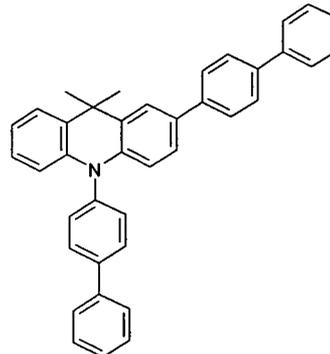


110

15



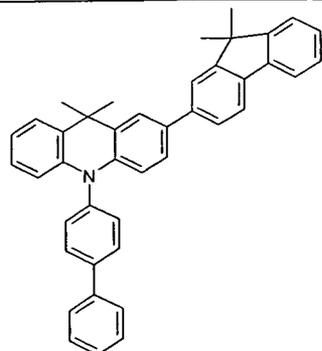
111



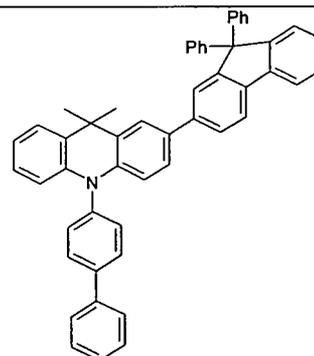
112

20

25



113

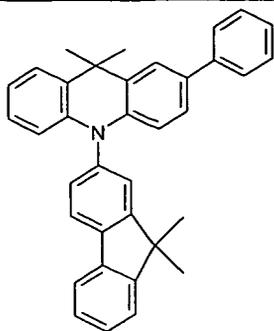


114

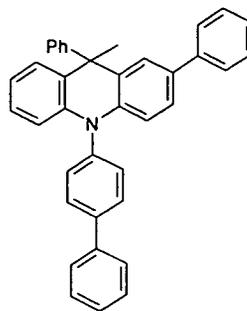
30

35

5

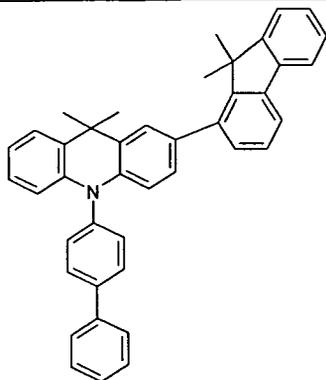


115

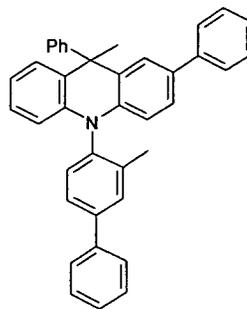


116

10



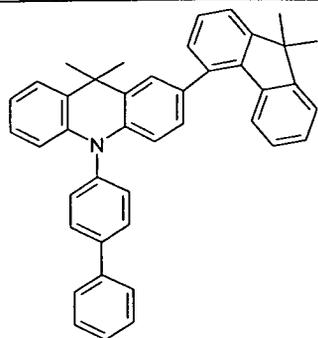
117



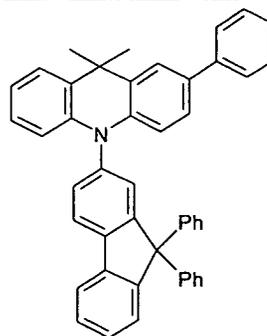
118

15

20



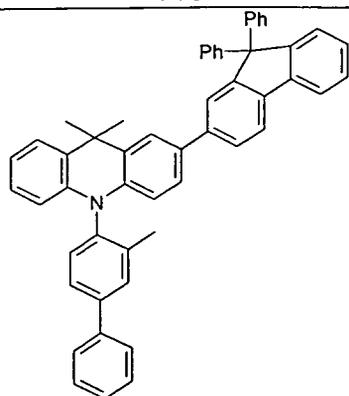
119



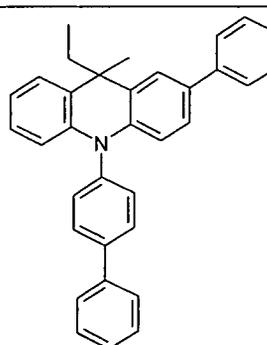
120

25

30



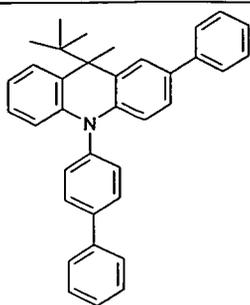
121



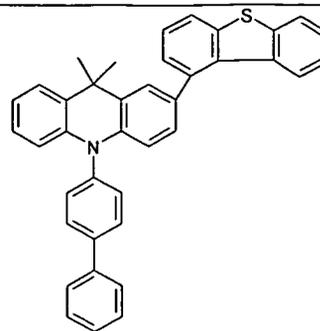
122

35

5

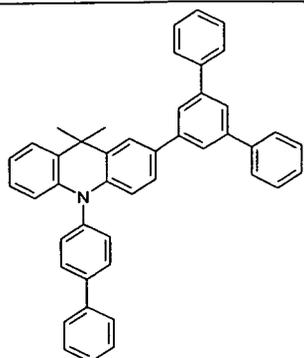


123

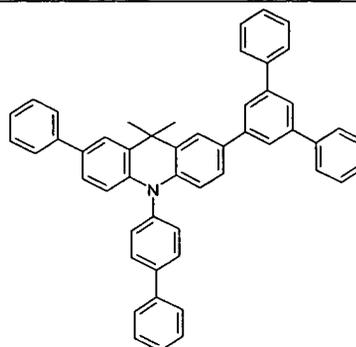


124

10

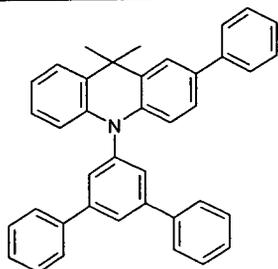


125

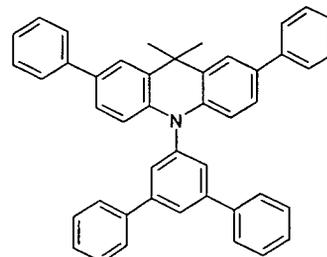


126

15



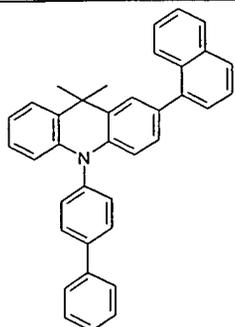
127



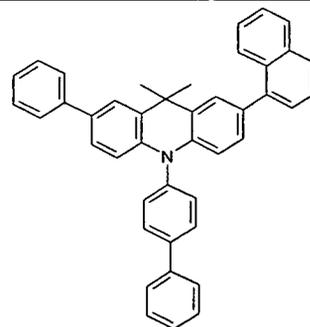
128

20

25



129

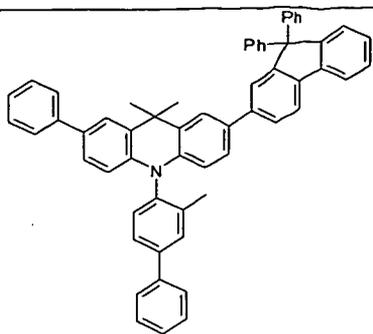


130

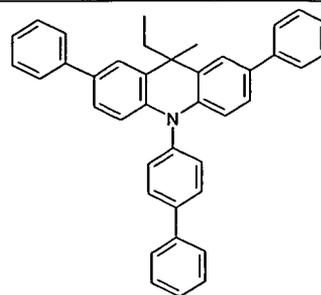
30

35

5

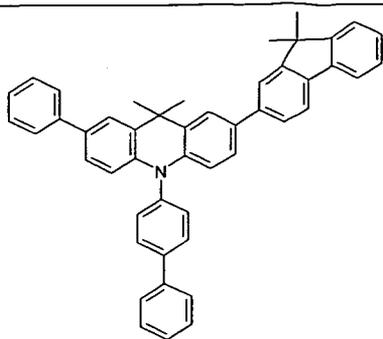


131

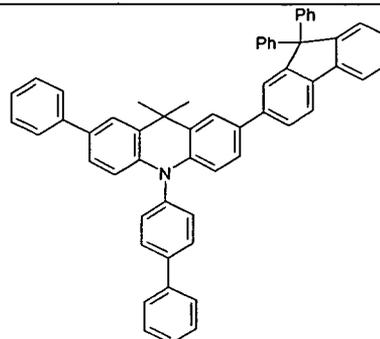


132

10

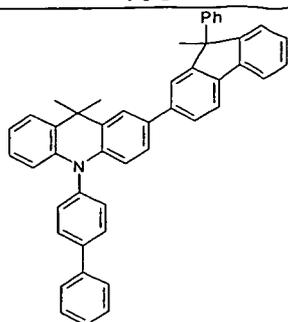


133

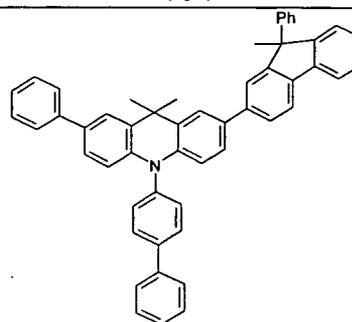


134

15

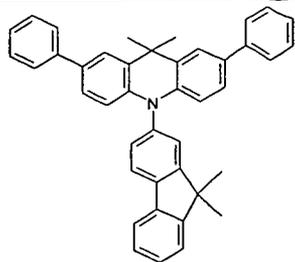


135

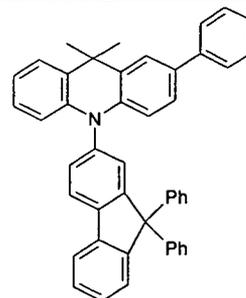


136

20



137



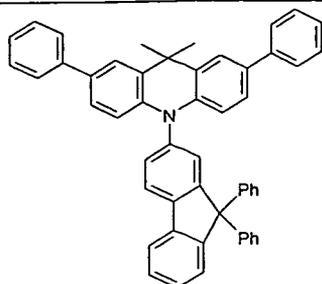
138

25

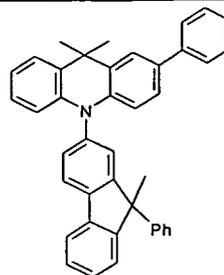
30

35

5

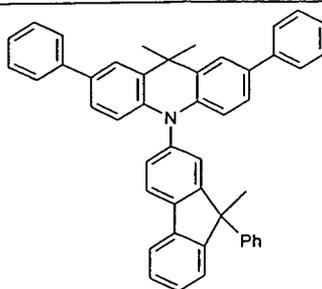


139

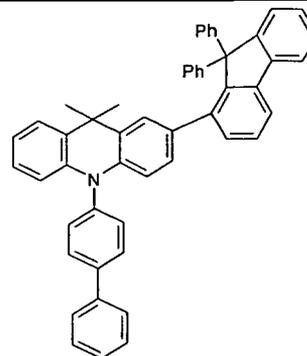


140

10

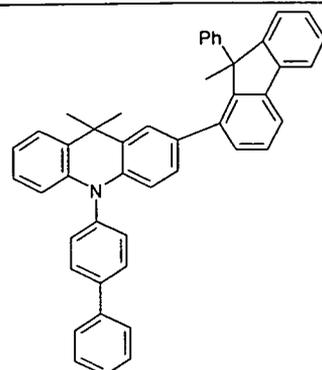


141

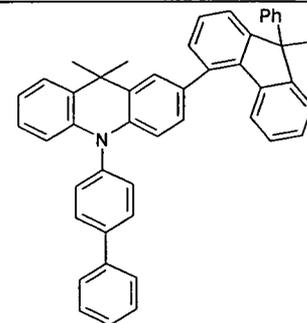


142

15



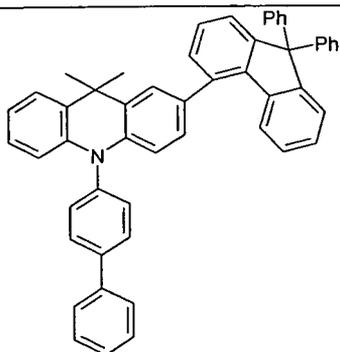
143



144

20

25



145

30

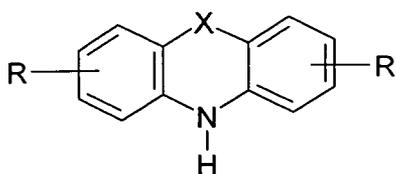
35

Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen kann gemäß dem Fachmann allgemein bekannten Verfahren der organischen präparativen

Chemie erfolgen. Beispiele für bevorzugt eingesetzte Reaktionen sind Halogenierungen sowie übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen, bevorzugt Suzuki-Kupplungen und Buchwald-Kupplungen.

5 Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen geht von den in Schema 1 als Edukte abgebildeten Grundstrukturen aus. Diese sind in einigen Fällen kommerziell erhältlich, in anderen Fällen können sie in wenigen Syntheseschritten aus einfachen, kommerziell erhältlichen Verbindungen hergestellt werden.

10 **Schema 1**



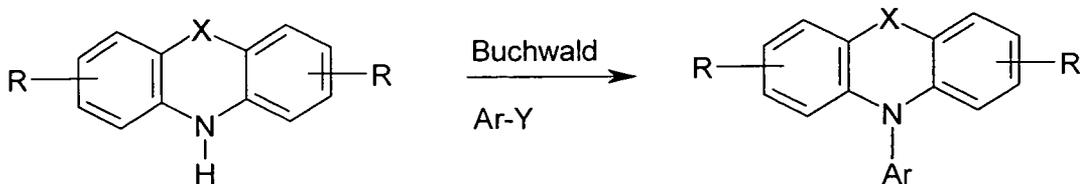
R = organischer Rest  
X = CR<sub>2</sub>, SiR<sub>2</sub>, NR, PR, O, S

20 Die Verbindungen gemäß Schema 1 können bereits eine Halogensubstituentengruppe oder eine andere reaktive Abgangsgruppe enthalten.

Die Verbindungen werden zunächst in einer Buchwald-Kupplung mit einer Aryl- oder Heteroaryl-Verbindung Ar-Y umgesetzt, wodurch der Substituent am Stickstoffatom eingeführt wird (Schema 2).

25

**Schema 2**

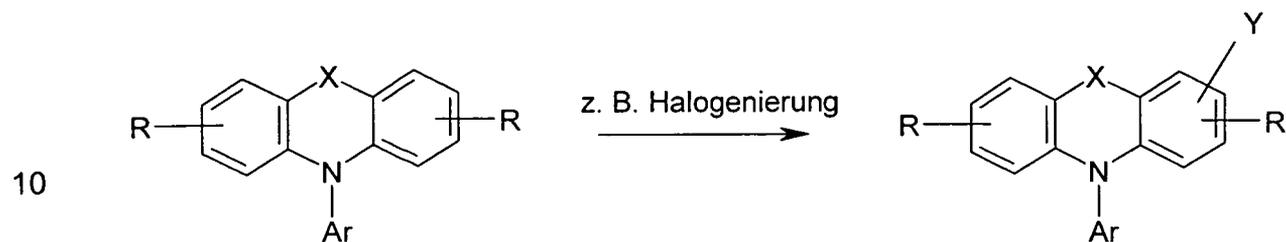


R = organischer Rest  
X = CR<sub>2</sub>, SiR<sub>2</sub>, NR, PR, O, S  
Ar = Aryl, Heteroaryl  
Y = Hal oder andere reaktive Abgangsgruppe

35

Anschließend erfolgt eine Halogenierungsreaktion an der Dihydroacridin-Einheit, soweit in der Verbindung nicht bereits eine Halogen- oder sonstige reaktive Gruppe an dieser Einheit vorhanden ist (Schema 3).

5 **Schema 3**

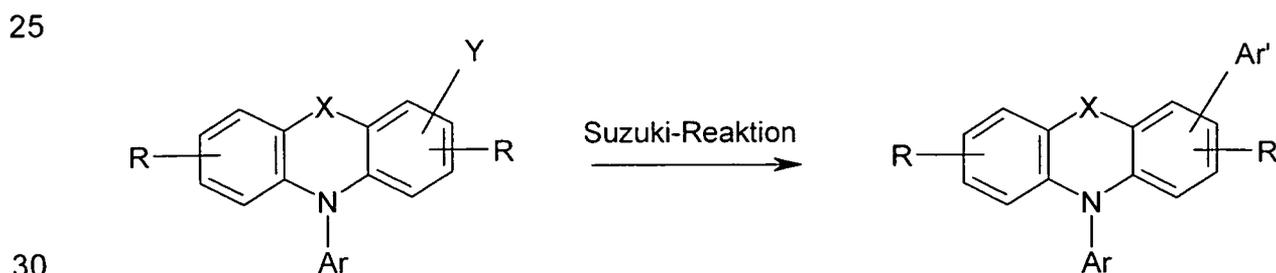


- 15
- R = organischer Rest
  - X = CR<sub>2</sub>, SiR<sub>2</sub>, NR, PR, O, S
  - Ar = Aryl, Heteroaryl
  - Y = Hal oder andere reaktive Abgangsgruppe

Statt einer einzigen Halogen- oder sonstigen Abgangsgruppe können auch zwei oder mehr solcher Gruppen eingeführt werden.

- 20
- Abschließend wird über eine Suzuki-Kupplung an der Position der Halogen- oder sonstigen Abgangsgruppe eine weitere Aryl- oder Heteroarylgruppe in die Verbindung eingeführt (Schema 4).

25 **Schema 4**



- 35
- R = organischer Rest
  - X = CR<sub>2</sub>, SiR<sub>2</sub>, NR, PR, O, S
  - Ar, Ar' = Aryl, Heteroaryl
  - Y = Hal oder andere reaktive Abgangsgruppe

Das oben gezeigte Syntheseverfahren hat exemplarischen Charakter und kann vom Fachmann auf dem Gebiet der organischen Synthese in geeigneter Weise abgewandelt werden, wenn dies für die Synthese bestimmter Ausführungsformen von erfindungsgemäßen Verbindungen vorteilhaft ist.

5

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt also ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel (I) dar, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ausgehend von einem Dihydroacridin-Derivat eine oder mehrere Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen durchgeführt werden, mit denen Aryl- oder Heteroarylgruppen als Substituenten eingeführt werden. Bevorzugt sind die Übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen ausgewählt aus Hartwig-Buchwald-Kupplungen und Suzuki-Kupplungen.

10

15

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Geeignete reaktive Abgangsgruppen sind beispielsweise Brom, Iod, Chlor, Boronsäuren, Boronsäureester, Amine, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit endständiger C-C-Doppelbindung bzw. C-C-Dreifachbindung, Oxirane, Oxetane, Gruppen, die eine Cycloaddition, beispielsweise eine 1,3-dipolare Cycloaddition, eingehen, wie beispielsweise Diene oder Azide, Carbonsäurederivate, Alkohole und Silane.

20

25

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (I) ist die Verbindung Bestandteil einer Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder Bestandteil der Hauptkette. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche aus mindestens drei Monomereinheiten aufgebaut ist. Unter einem Polymer im

30

35

Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die aus mindestens zehn Monomereinheiten aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (I) direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe miteinander verknüpft sein. In verzweigten und dendritischen Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (I) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (I) in Oligomeren, Dendrimern und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für Verbindungen gemäß Formel (I) beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 2006/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 1992/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689 oder WO 2007/006383), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 2007/068325) oder phosphoreszierende

Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2006/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

5 Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere weisen vorteilhafte Eigenschaften, insbesondere hohe Lebensdauern, hohe Effizienzen und gute Farbkoordinaten auf.

10 Die erfindungsgemäßen Polymere und Oligomere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Wiederholungseinheiten der Formel (I) führt. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignete und bevorzugte Polymerisationsreaktionen, die zu C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen führen, sind folgende:

- 15 (A) SUZUKI-Polymerisation;  
(B) YAMAMOTO-Polymerisation;  
(C) STILLE-Polymerisation; und  
(D) HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation.

20 Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in WO 2003/048225, WO 2004/037887 und WO 2004/037887, im Detail beschrieben.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation  
30 gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, wie z. B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and  
35 hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive

5 polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6; WO 2002/067343 A1 und WO 2005/026144 A1.

10 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 Miniemulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte 15 Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan oder Mischungen dieser Lösemittel.

Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Miniemulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder mindestens ein 20 Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Einheit gemäß Formel (I) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 2002/072714, WO 2003/019694 und der darin zitierten Literatur 25 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Abhängig von der Substitution werden 30 die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten eingesetzt.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher die Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (I) in elektronischen Vorrichtungen sowie 35 elektronische Vorrichtungen selbst, welche eine oder mehrere

Verbindungen gemäß Formel (I) enthalten. Dabei sind die elektronischen Vorrichtungen bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und besonders bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

Gegenstand der Erfindung sind, wie bereits oben ausgeführt, elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I). Dabei sind die elektronischen Vorrichtungen bevorzugt ausgewählt aus den oben genannten Vorrichtungen. Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht, die eine emittierende Schicht, eine Lochtransportschicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält.

Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Zwischenschichten (Interlayers), Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und die Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen abhängt und insbesondere auch von der Tatsache, ob es sich um eine

fluoreszierende oder phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtung handelt.

Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten in diesem Fall 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 und die blaues oder gelbes oder orangefarbenes oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in solchen Vorrichtungen in einer Lochtransportschicht, einer emittierenden Schicht und/oder in einer anderen Schicht vorhanden sein. Es soll angemerkt werden, dass sich für die Erzeugung von weißem Licht anstelle mehrerer farbig emittierender Emitterverbindungen auch eine einzeln verwendete Emitterverbindung eignen kann, welche in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß Formel (I) in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend einen oder mehrere phosphoreszierende Dotanden eingesetzt wird. Dabei kann die Verbindung in unterschiedlichen Schichten, bevorzugt in einer Lochtransportschicht, einer Lochinjektionsschicht oder in einer emittierenden Schicht, verwendet werden. Die Verbindung gemäß Formel (I) kann aber auch erfindungsgemäß in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend einen oder mehrere fluoreszierende Dotanden eingesetzt werden.

Vom Begriff phosphoreszierende Dotanden sind typischerweise Verbindungen umfasst, bei denen die Lichtemission durch einen spinverbotenen Übergang erfolgt, beispielsweise einen Übergang aus einem angeregten Triplettzustand oder einem Zustand mit einer höheren Spinquantenzahl, beispielsweise einem Quintett-Zustand.

Als phosphoreszierende Dotanden (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzemitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten.

10

Dabei werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

15

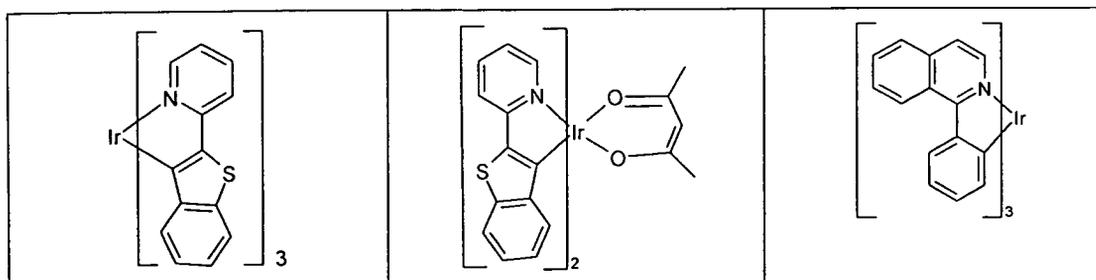
Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (I) in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen einsetzen.

20

25

Explizite Beispiele für geeignete phosphoreszierende Emitterverbindungen können weiterhin der folgenden Tabelle entnommen werden.

30



35

5

10

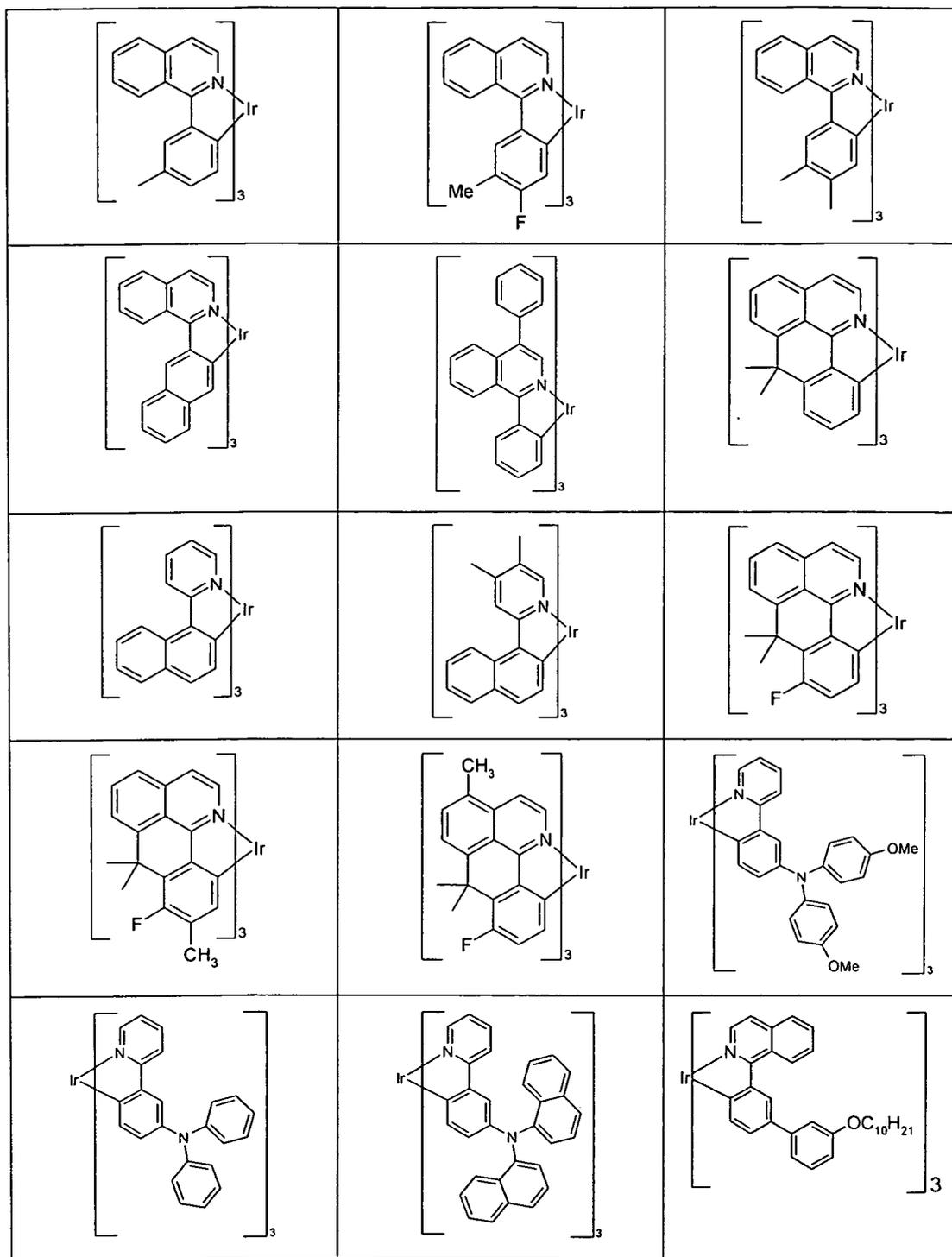
15

20

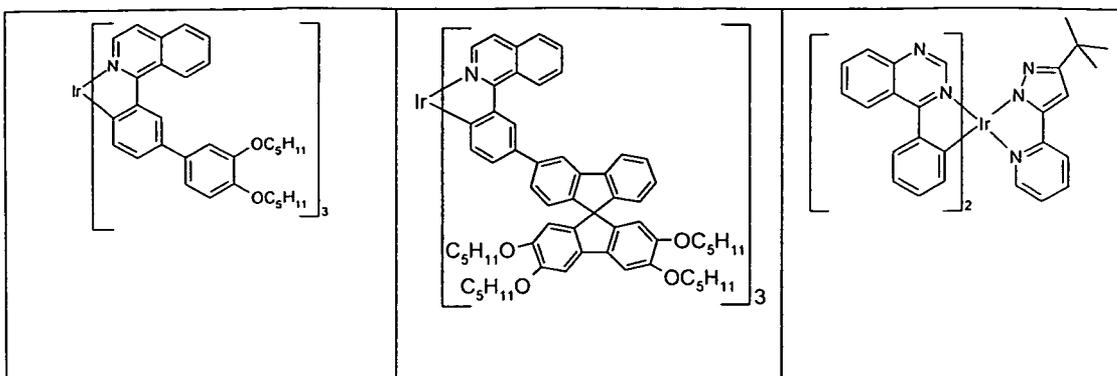
25

30

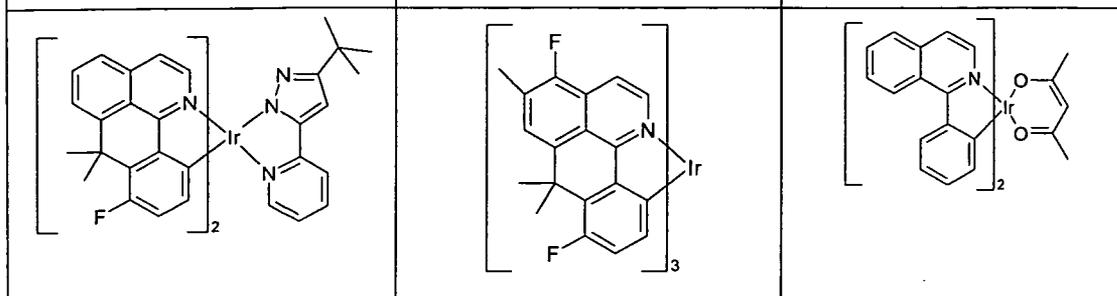
35



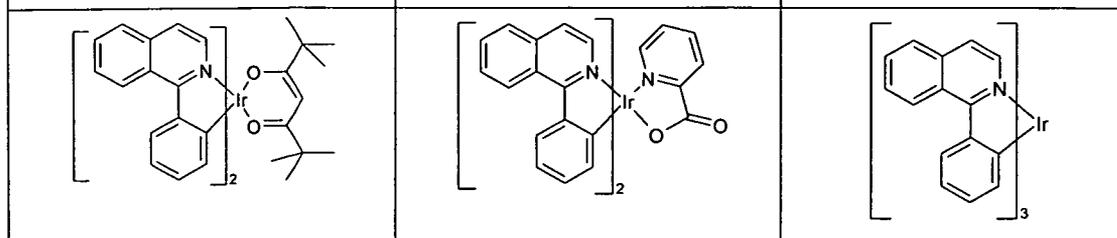
5



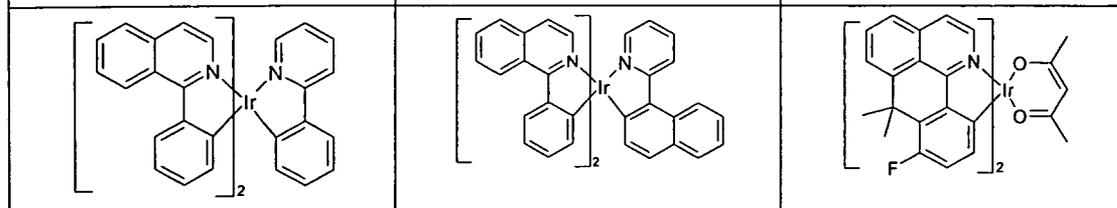
10



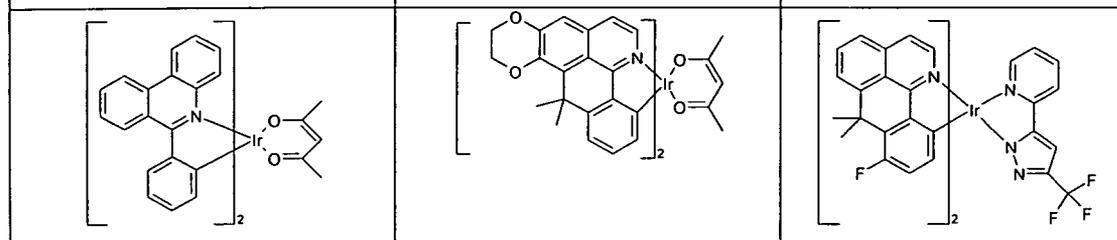
15



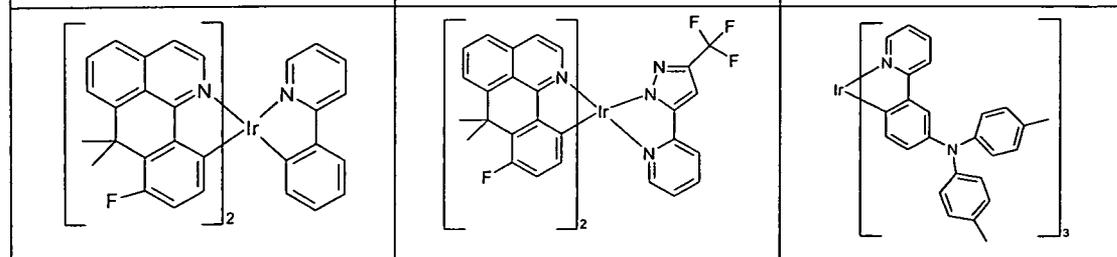
20



25



30



35

5

10

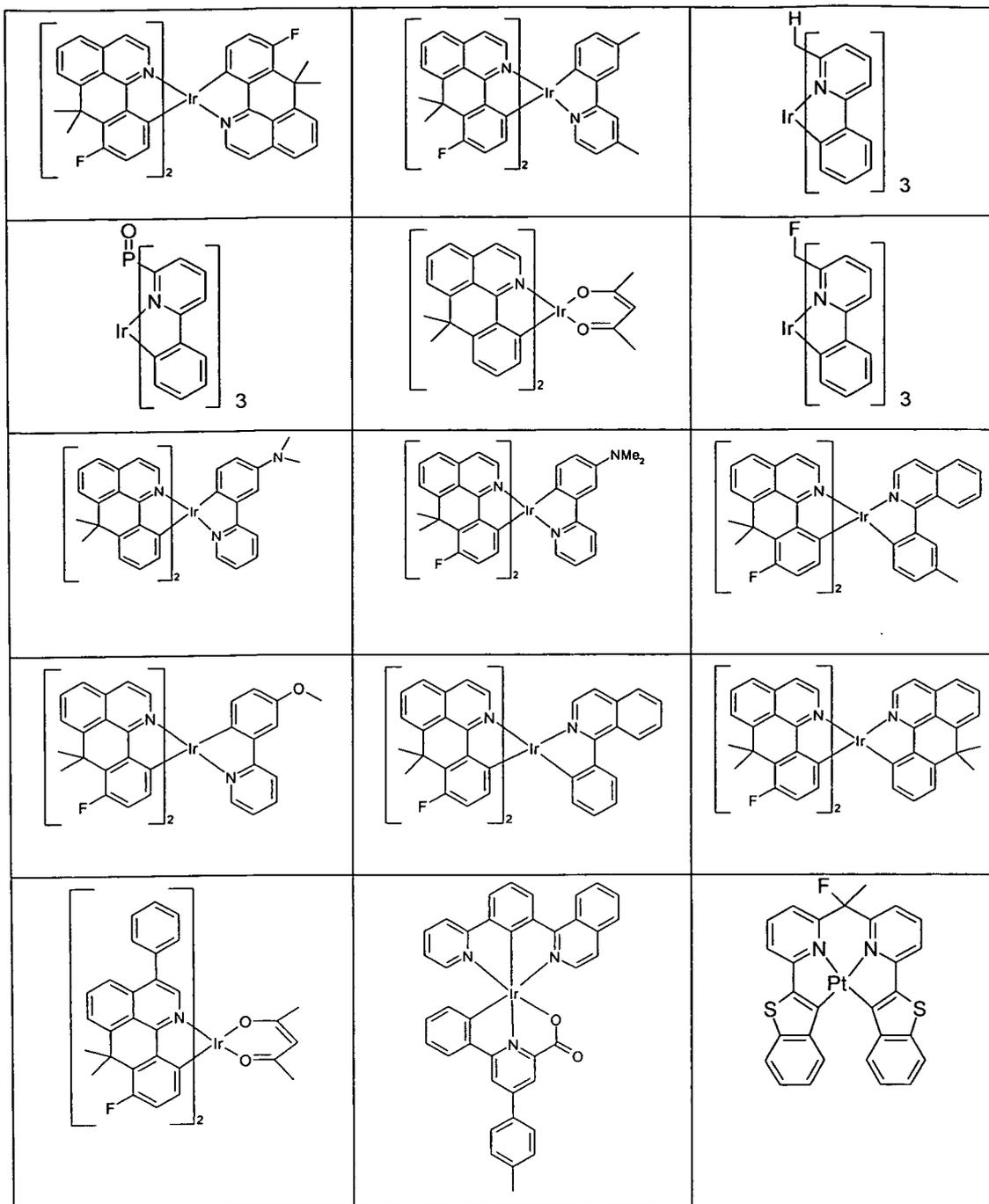
15

20

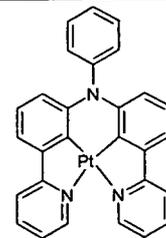
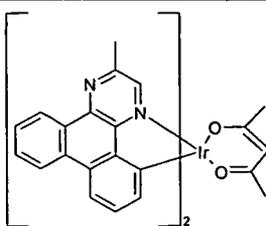
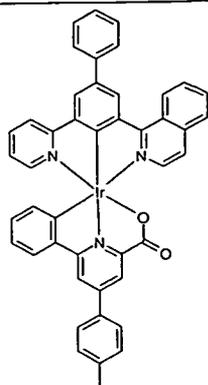
25

30

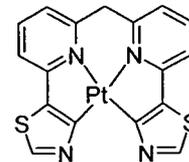
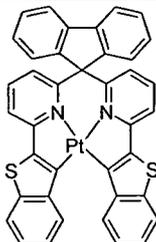
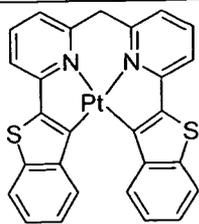
35



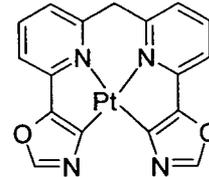
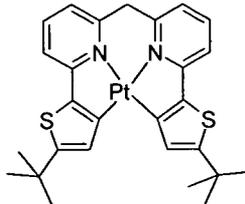
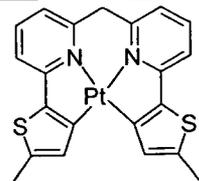
5



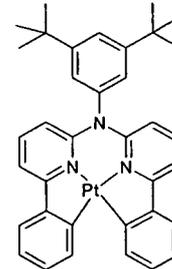
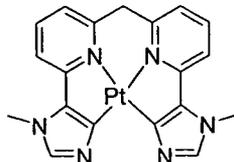
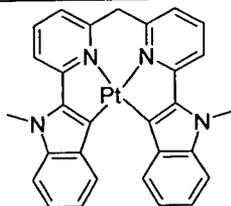
10



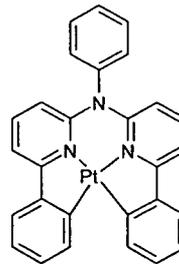
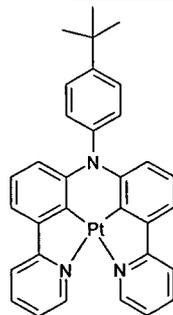
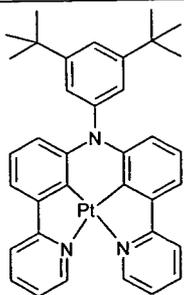
15



20



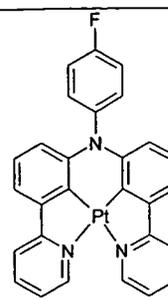
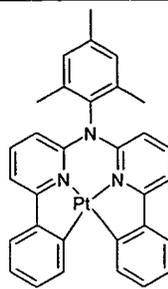
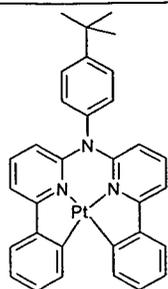
25



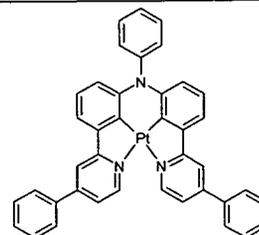
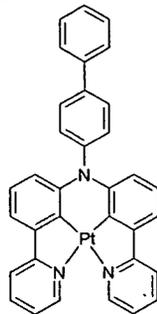
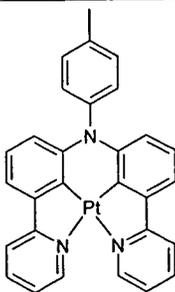
30

35

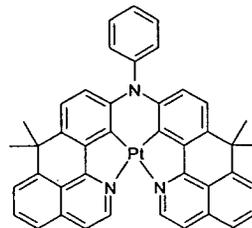
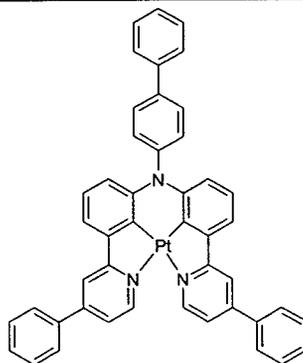
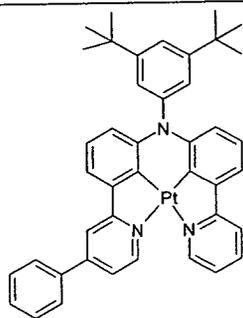
5



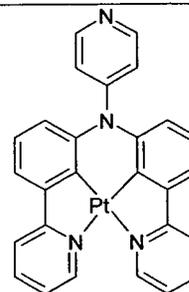
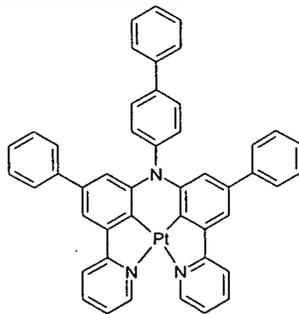
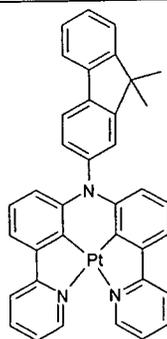
10



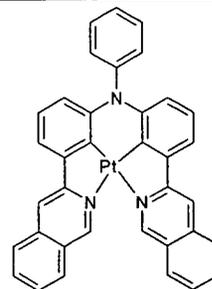
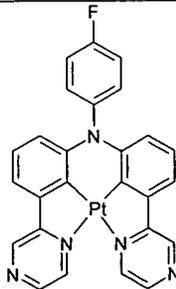
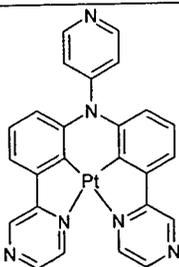
15



20



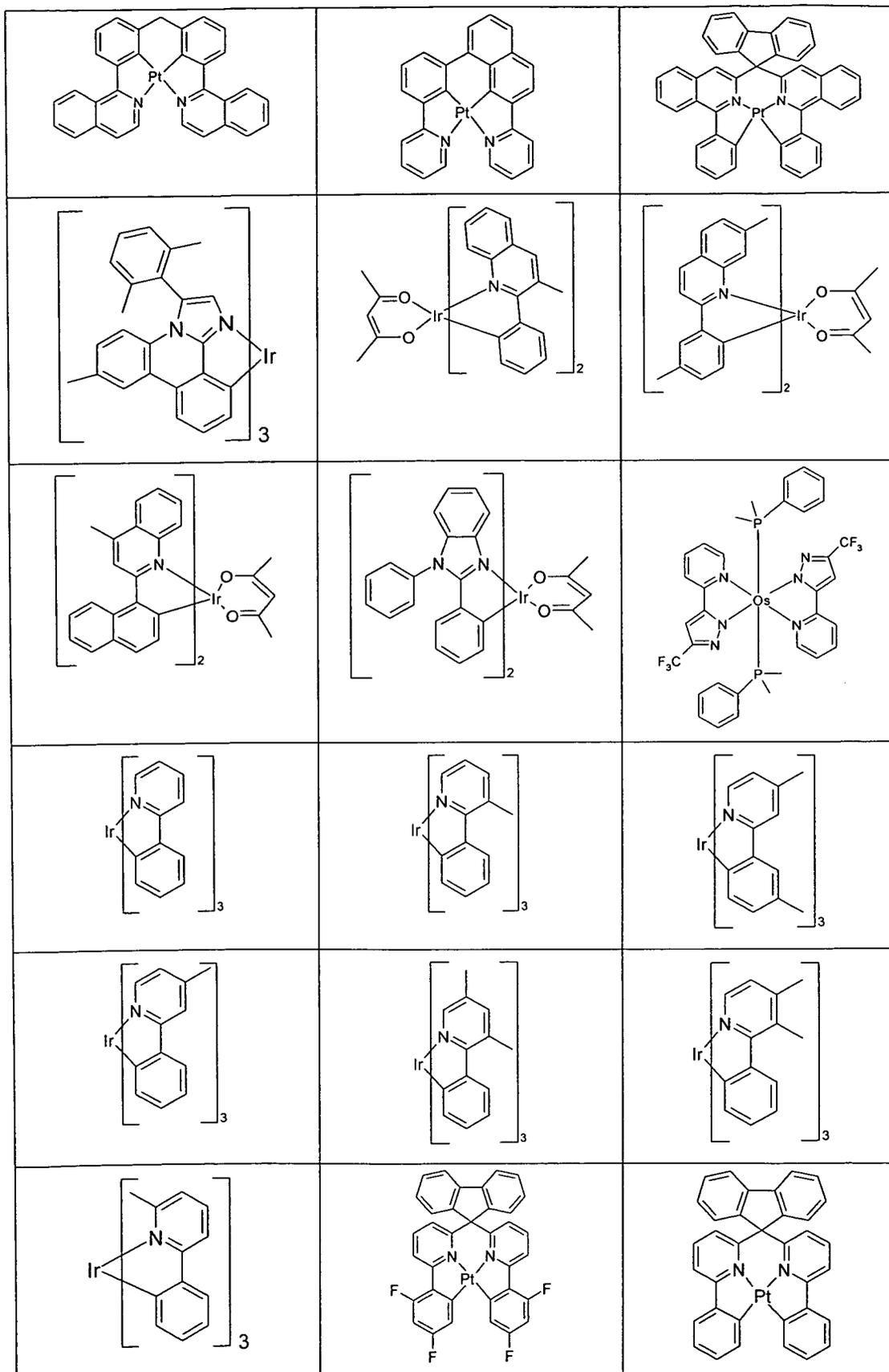
25



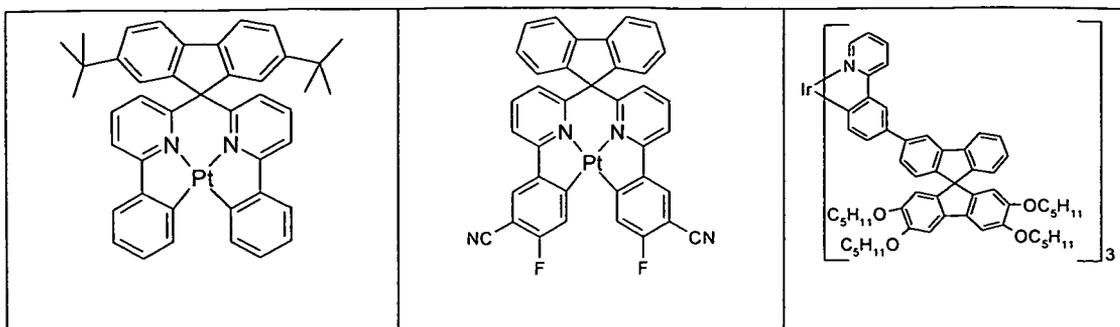
30

35

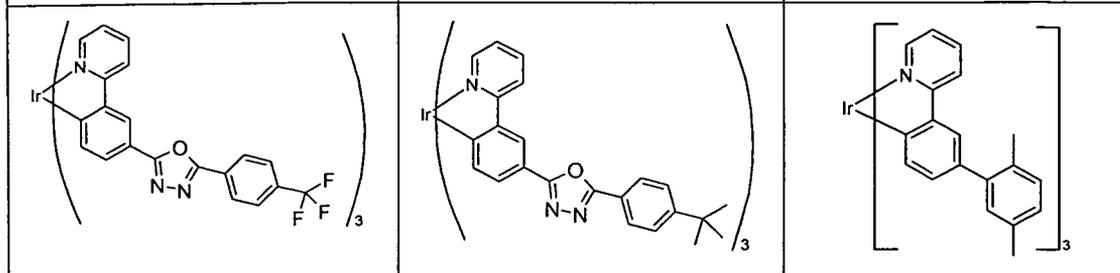
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35



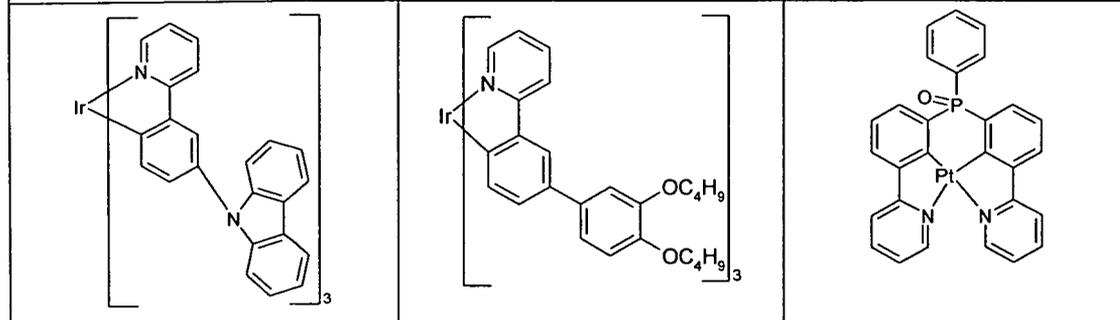
5



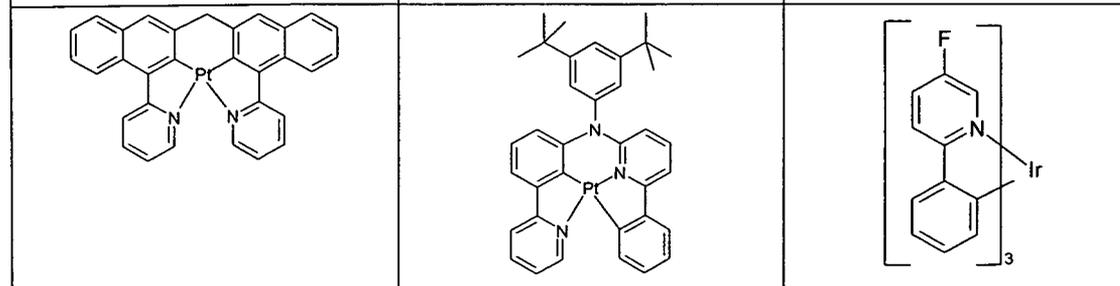
10



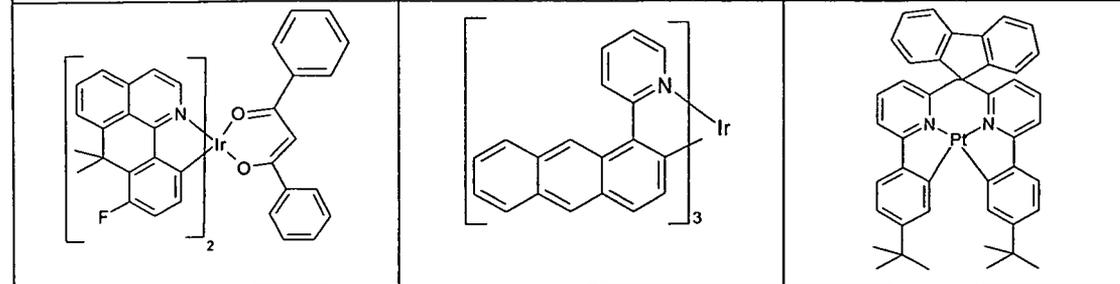
15



20



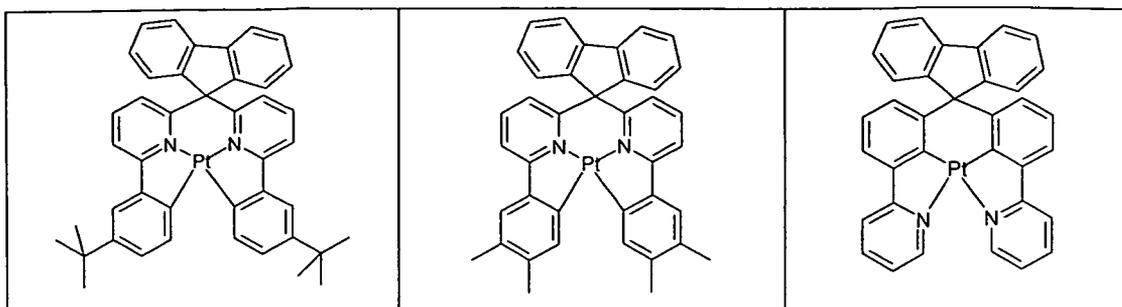
25



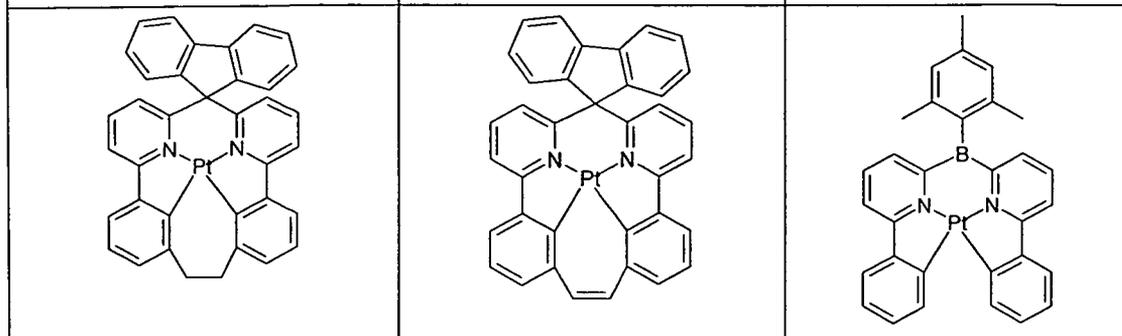
30

35

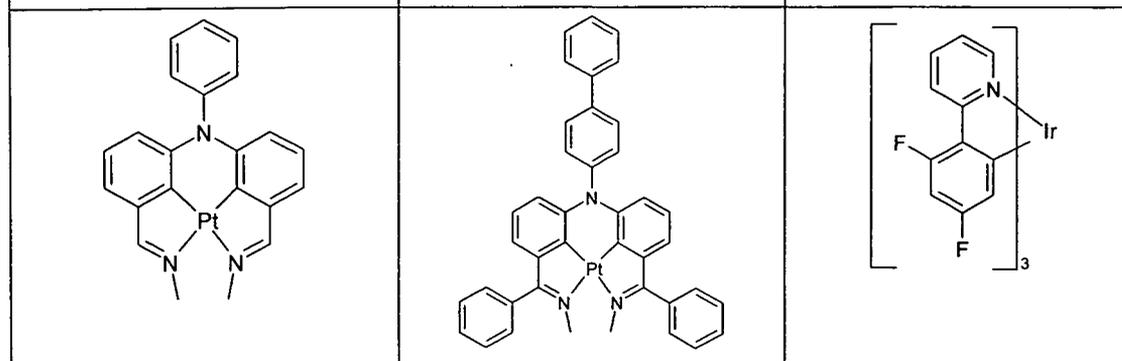
5



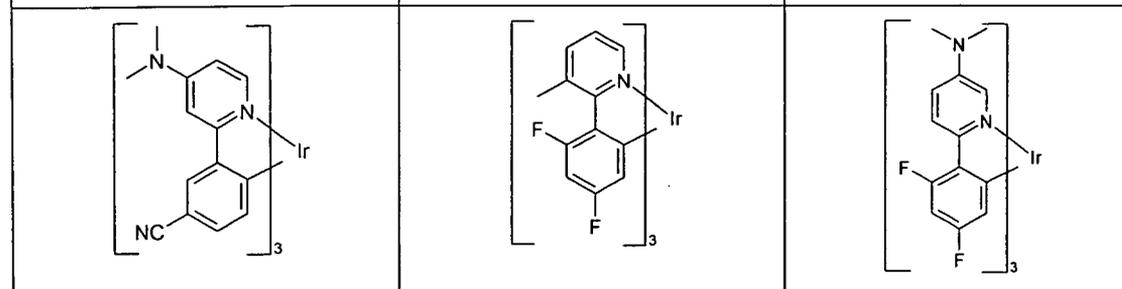
10



15

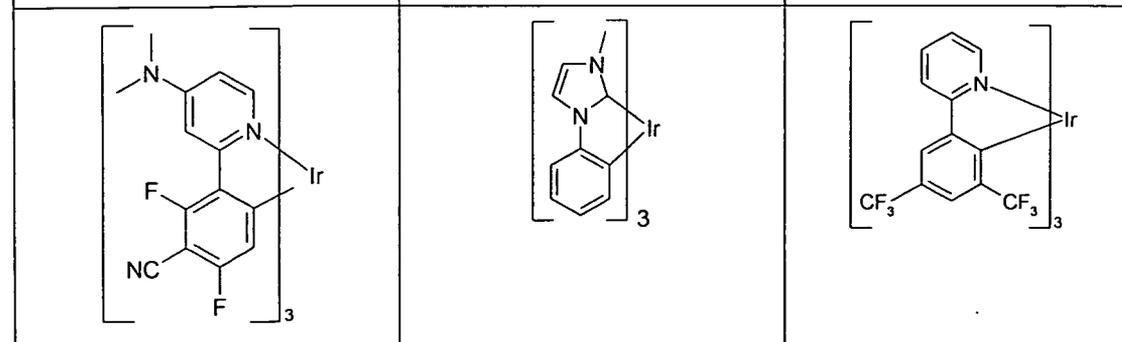


20



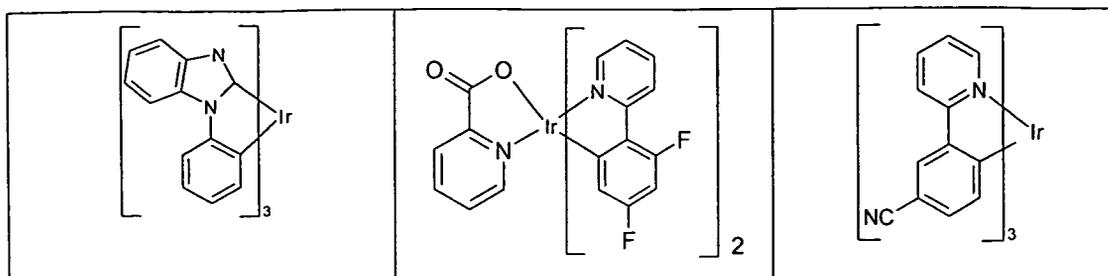
25

30

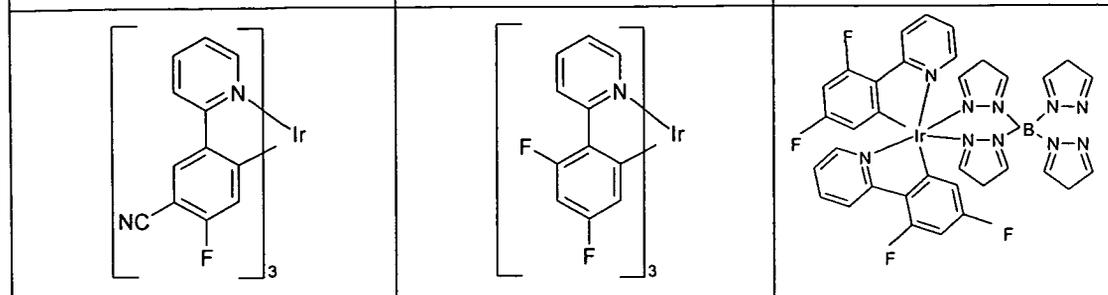


35

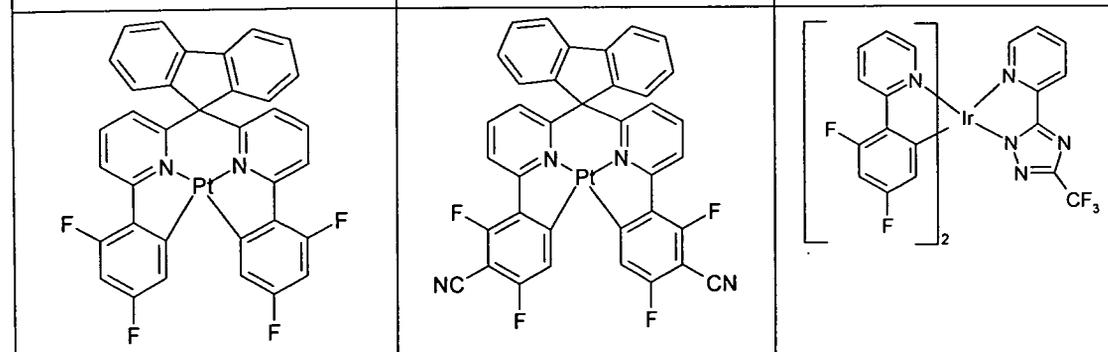
5



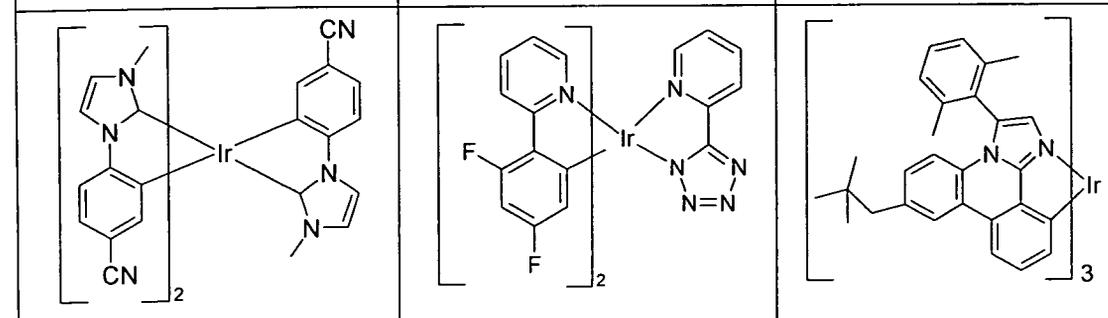
10



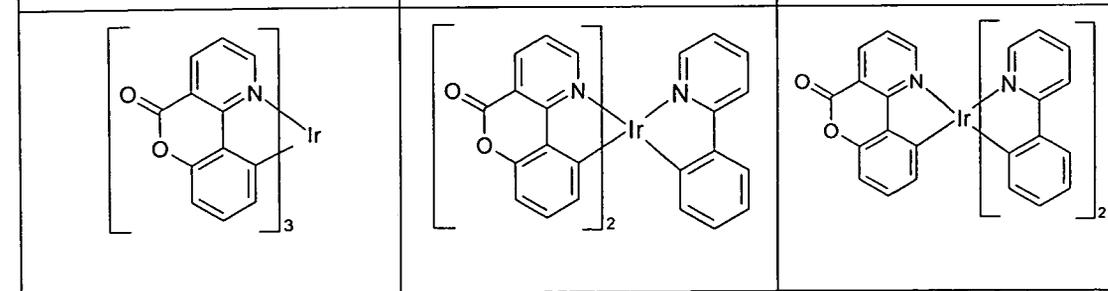
15



20

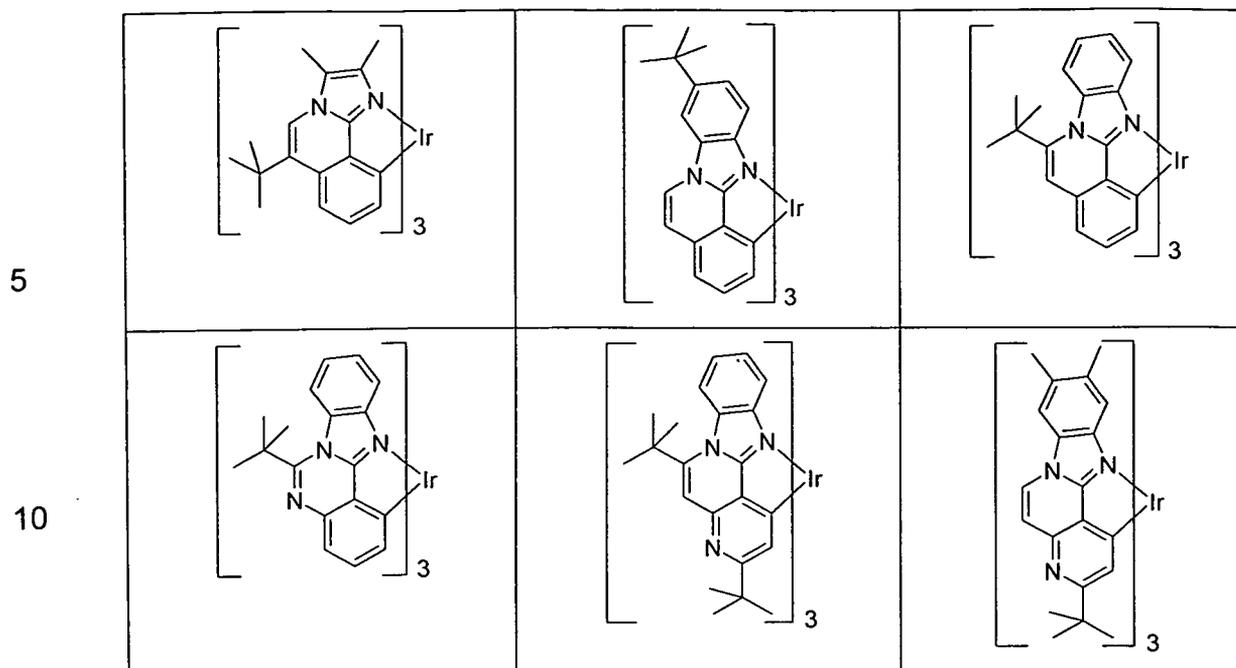


25



30

35



15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial eingesetzt. Die Verbindungen werden dann bevorzugt in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen der Lochinjektionsschicht und der Emissionsschicht liegt. Die Lochtransportschicht kann direkt an die Emissionsschicht angrenzen. Wenn die Verbindungen gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial oder als Lochinjektionsmaterial verwendet werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert sind, beispielsweise mit F<sub>4</sub>-TCNQ oder mit Verbindungen, wie sie in EP 1476881 oder EP 1596445 beschrieben werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Verbindung gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial in Kombination mit einem Hexaazatriphenylenderivat, wie in US 2007/0092755 beschrieben, verwendet. Besonders bevorzugt wird das Hexaazatriphenylenderivat dabei in einer separaten Schicht eingesetzt.

35 Wird die Verbindung gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht eingesetzt, so kann die Verbindung als Reinmaterial,

d.h. in einem Anteil von 100 %, in der Lochtransportschicht eingesetzt werden, oder sie kann in Kombination mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen in der Lochtransportschicht eingesetzt werden.

5 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der Formel (I) als Matrixmaterial in Kombination mit einem oder mehreren Dotanden, vorzugsweise phosphoreszierenden Dotanden, eingesetzt.

10 Unter einem Dotanden wird in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der kleinere ist. Entsprechend wird unter einem Matrixmaterial in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der größere ist.

15 Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht beträgt in diesem Fall zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 92.0 und 99.5 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 85.0 und 97.0 Vol.-%.

20 Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 0.5 und 8.0 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 3.0 und 15.0 Vol.-%.

30 Eine emittierende Schicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch Systeme umfassend mehrere Matrixmaterialien (Mixed-Matrix-Systeme) und/oder mehrere Dotanden enthalten. Auch in diesem Fall sind die Dotanden im Allgemeinen diejenigen Materialien, deren Anteil im System der kleinere ist und die Matrixmaterialien sind diejenigen Materialien, deren Anteil im System der größere ist. In Einzelfällen kann jedoch der Anteil eines einzelnen Matrixmaterials im System kleiner sein als der Anteil eines einzelnen Dotanden.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) als eine Komponente von Mixed-Matrix-Systemen verwendet. Die Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei verschiedene Matrixmaterialien. Bevorzugt stellt dabei eines der beiden

5 Materialien ein Material mit Lochtransportierenden Eigenschaften und das andere Material ein Material mit elektronentransportierenden Eigenschaften dar. Die gewünschten elektronentransportierenden und Lochtransportierenden Eigenschaften der Mixed-Matrix-Komponenten können jedoch auch hauptsächlich oder vollständig in einer einzigen

10 Mixed-Matrix-Komponente vereinigt sein, wobei die weitere bzw. die weiteren Mixed-Matrix-Komponenten andere Funktionen erfüllen. Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können dabei in einem Verhältnis von 1:50 bis 1:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt 1:4 bis 1:1 vorliegen.

15 Bevorzugt werden Mixed-Matrix-Systeme in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt. Genauere Angaben zu Mixed-Matrix-Systemen sind unter anderem in der Anmeldung WO 2010/108579 enthalten.

20 Die Mixed-Matrix-Systeme können einen oder mehrere Dotanden umfassen, bevorzugt einen oder mehrere phosphoreszierende Dotanden. Allgemein werden Mixed-Matrix-Systeme bevorzugt in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt.

25 Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixkomponenten eines Mixed-Matrix-Systems verwendet werden können, sind ausgewählt aus den unten angegebenen bevorzugten Matrixmaterialien für

30 phosphoreszierende Dotanden oder den bevorzugten Matrixmaterialien für fluoreszierende Dotanden, je nachdem welche Art von Dotand im mixed-Matrix-System eingesetzt wird.

Bevorzugte phosphoreszierende Dotanden zur Verwendung in Mixed-Matrix-Systemen sind die in der obenstehenden Tabelle aufgeführten phosphoreszierenden Dotanden.

5 Im Folgenden werden die in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen in den betreffenden Funktionen bevorzugt eingesetzten Materialien aufgeführt.

10 Bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der Arylamine. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme  
15 direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem  
20 aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position  
25 gebunden sind.

Als Matrixmaterialien, bevorzugt für fluoreszierende Dotanden, kommen neben den erfindungsgemäßen Verbindungen Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus  
30 den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2004/081017), der  
35 lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 2004/058911), der

elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 2005/084081 und WO 2005/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 2006/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 2006/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß WO 2008/145239). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind

5 ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind

10 ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

15 Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen aromatische Amine, insbesondere Triarylamine, z. B. gemäß US 2005/0069729, Carbazolderivate (z. B. CBP, N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder Verbindungen gemäß WO 2005/039246, US 2005/0069729,

20 JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851, verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß WO 2011/088877 und WO 2011/128017, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, Indolocarbazolderivate, z. B.

25 gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Ketone, z. B. gemäß WO 2004/093207 oder WO 2010/006680, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2005/003253, Oligophenylene, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052,

30 Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Aluminiumkomplexe, z. B. BAlq, Diazasilol- und Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730 und Aluminiumkomplexe, z. B.

35 BAIQ.

Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind neben den erfindungsgemäßen  
5 Verbindungen beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

Als Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sind Metalle  
10 mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber,  
15 beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag verwendet  
20 werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF,  
25 Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt  
30 weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder  
35 teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen

Materials (organische Solarzelle) oder die Auskopplung von Licht (OLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich versiegelt, da sich die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft verkürzt.

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

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

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt

werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen gemäß Formel (I) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

5 Weiterhin bevorzugt ist es, dass zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein Sublimationsverfahren aufgetragen werden.

10 Erfindungsgemäß können die elektronischen Vorrichtungen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) in Displays, als Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen sowie als Lichtquellen in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen (z.B. Lichttherapie) eingesetzt werden.

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

- 20 1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich sehr gut für den Einsatz in einer Lochtransportschicht oder einer Lochinjektionsschicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere aufgrund ihrer hohen Lochbeweglichkeit.
- 25 2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine relativ niedrige Sublimationstemperatur, eine hohe Temperaturstabilität sowie eine hohe Oxidationsstabilität in Lösung auf und sind somit gut prozessierbar.
- 30 3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere eingesetzt als Lochtransport- oder Lochinjektionsmaterial, führen zu hohen Effizienzen sowie zu langen Lebensdauern der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Anwendungsbeispiele näher erläutert, wobei die Erfindung nicht auf den Umfang der Beispiele beschränkt ist.

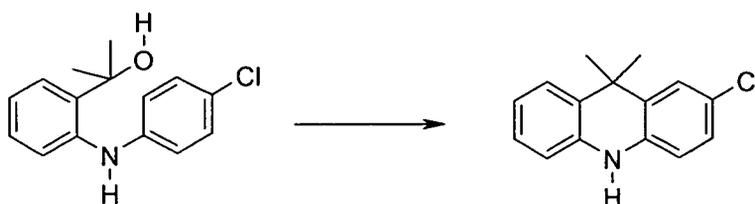
## Ausführungsbeispiele

5

### A) Synthesebeispiele

Synthese der Vorstufe V1:

10



15

CAS Number: 918163-16-3

#### 1. Stufe: 2-Chlor-9,9-dimethyl-9,10-dihydro-acridin

20

30.3 g (116 mmol) 2-[2-(4-Chlor-phenylamino)-phenyl]-propan-2-ol wurden in 700 mL entgastem Toluol gelöst und mit einer Suspension aus 93 g Polyphosphorsäure und 61.7 g Methansulfonsäure versetzt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und 1 h auf 50 °C erhitzt. Der Ansatz wurde abgekühlt und auf Eis gegeben und dreimal mit Essigsäureester extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Heptan/Essigsäureester (20:1) erhielt man 25.1 g (89 %) 2-Chlor-9,9-dimethyl-9,10-dihydro-acridin als hellgelbe Kristalle.

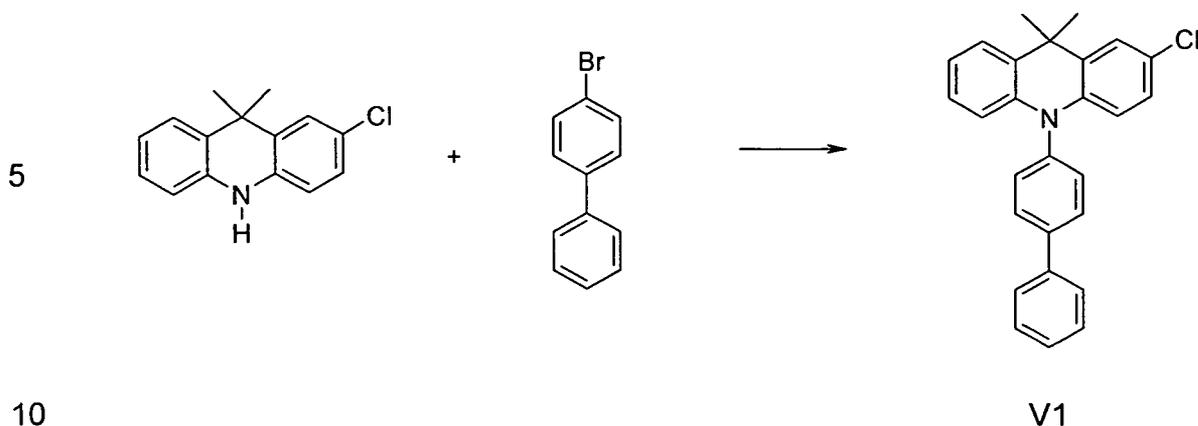
25

30

35

- 73 -

## 2. Stufe: 10-Biphenyl-4-yl-2-Chlor-9,9-dimethyl-9,10-dihydro-acridin



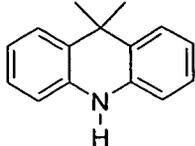
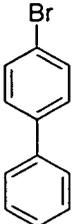
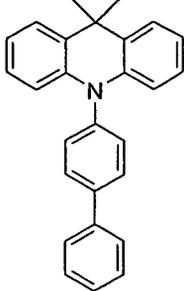
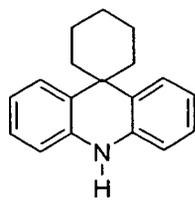
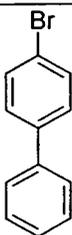
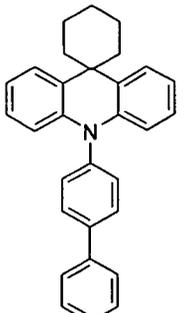
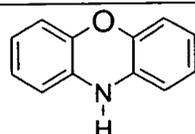
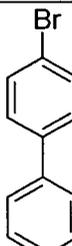
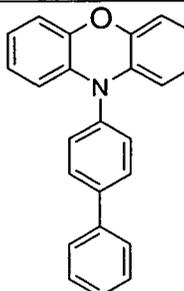
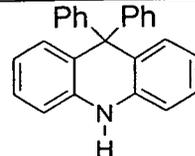
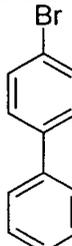
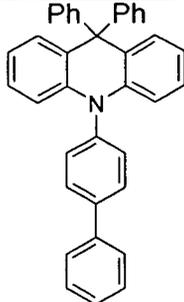
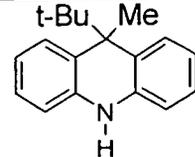
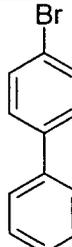
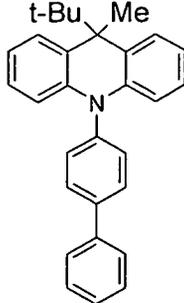
15 Eine entgaste Lösung von 57.9 g (243.7 mmol) 4-Brombiphenyl und 50 g (203.1 mmol) 2-Chlor-9,9-dimethyl-9,10-dihydro-acridin in 1000 mL Toluol wurde 1 h mit N<sub>2</sub> gesättigt. Danach wurde die Lösung zuerst mit 5.6 g (10.1 mmol) DPPF, dann mit 2.28 g (10.1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend wurde 52.3 g (528 mmol) NaOtBu im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden vorsichtig 500 mL Wasser zugesetzt. Die wässrige Phase wurde mit 3x 50 mL Toluol gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Heptan/Essigsäureester (20:1) erhielt man 60 g (75 %) 10-Biphenyl-4-yl-2-Chlor-9,9-dimethyl-9,10-dihydro-acridin als hellgelbe Kristalle.

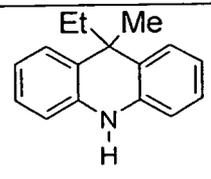
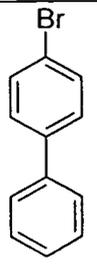
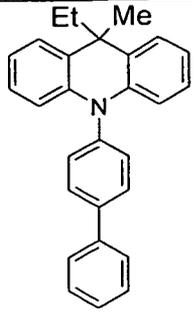
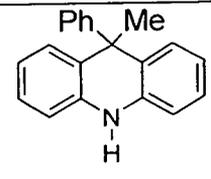
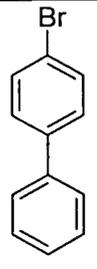
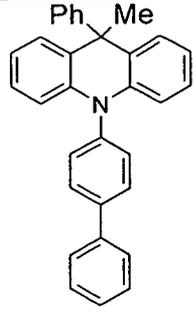
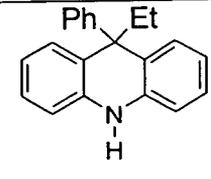
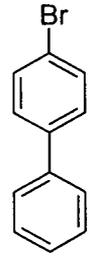
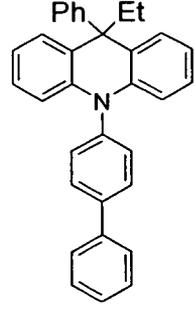
20

25 Weiterhin können die folgenden Verbindungen nach ähnlichen Bedingungen wie für die 2. Stufe der Verbindung V1 hergestellt werden:

30

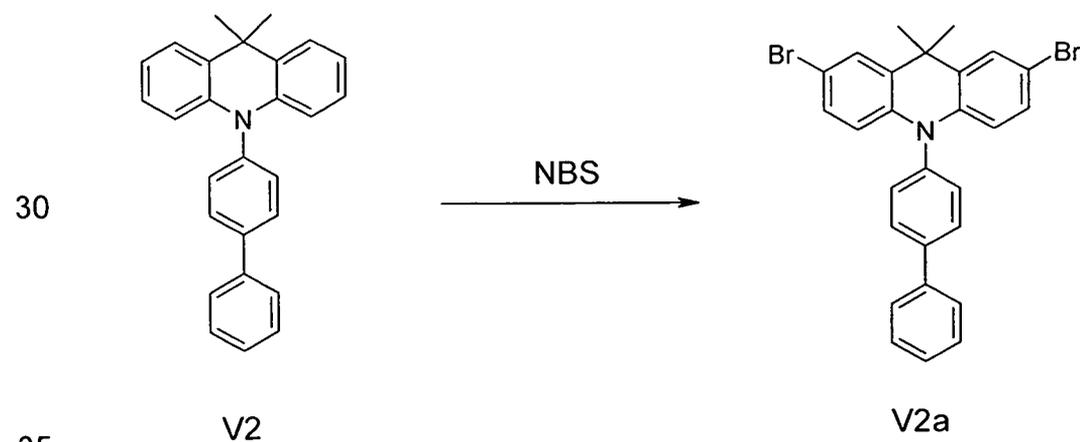
35

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5	V2  6267-02-3			78%
10	V3  14458-75-4			92%
15	V4  			88%
20	V5  20474-15-1			85%
25	V6  25812-87-7			80%
30				
35				

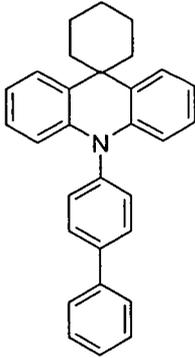
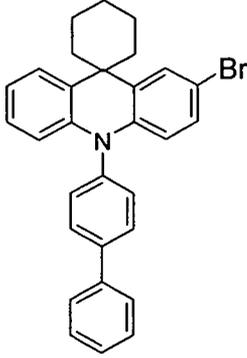
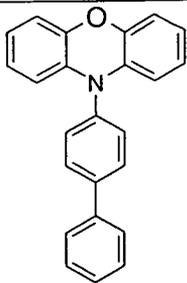
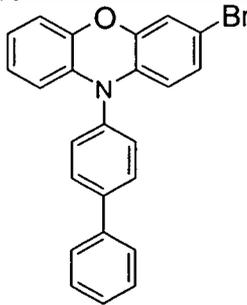
5	V7  22493-89-6			88%
10	V8  34531-15-2			81%
15	V9  70626-31-2			75%
20				

Aus den Verbindungen V2-V9 können durch Halogenierung die Verbindungen V2a bis V9a hergestellt werden:

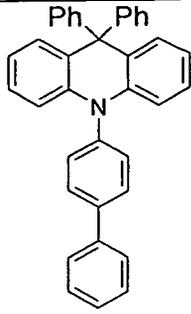
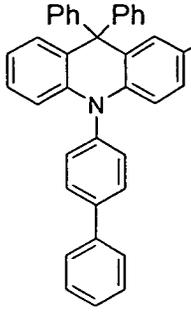
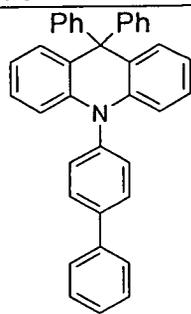
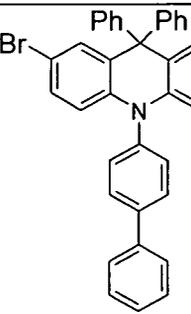
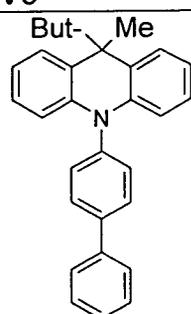
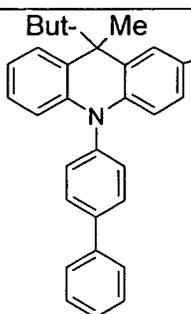
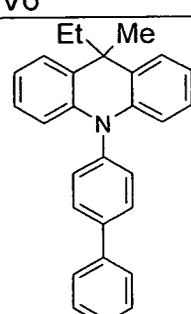
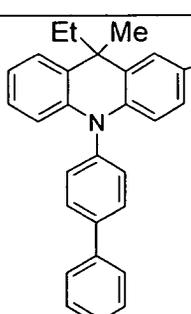
25 10-Biphenyl-4-yl-2,7-dibromo-9,9-dimethyl-9,10-dihydro-acridin



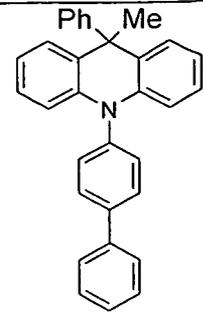
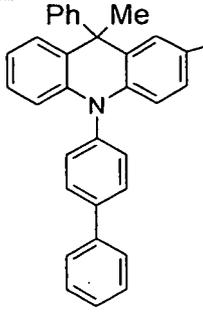
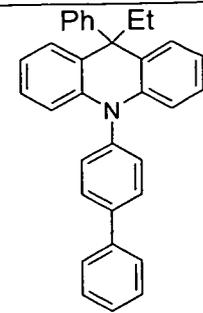
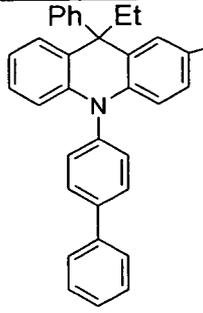
Eine Lösung des Dihydroacridins (9.8 g, 55.3 mmol) in Dichlormethan (140 mL) wurde bei 0 °C unter Lichtausschluss portionsweise mit *N*-Bromsuccinimid (9.8 g, 55.3 mmol) versetzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Natriumsulfit-Lösung beendet und weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach  
 5 Phasentrennung wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde in Essigsäureethylester gelöst und über Kieselgel filtriert. Anschließend wurde das Rohprodukt aus  
 10 Heptan umkristallisiert. Ausbeute: 14 g, 97 % d. Th., farbloser Feststoff.

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
15 20	V3a  V3	1 eq. NBS		92%
25 30	V4a  V4	1 eq. NBS		97 %

5

<p>V5a</p>	 <p>V5</p>	<p>1 eq. NBS</p>		<p>95%</p>
<p>V5b</p>	 <p>V5</p>	<p>2 eq. NBS</p>		<p>90%</p>
<p>V6a</p>	 <p>V6</p>	<p>1 eq. NBS</p>		<p>90%</p>
<p>V7a</p>	 <p>V7</p>	<p>1 eq. NBS</p>		<p>90%</p>

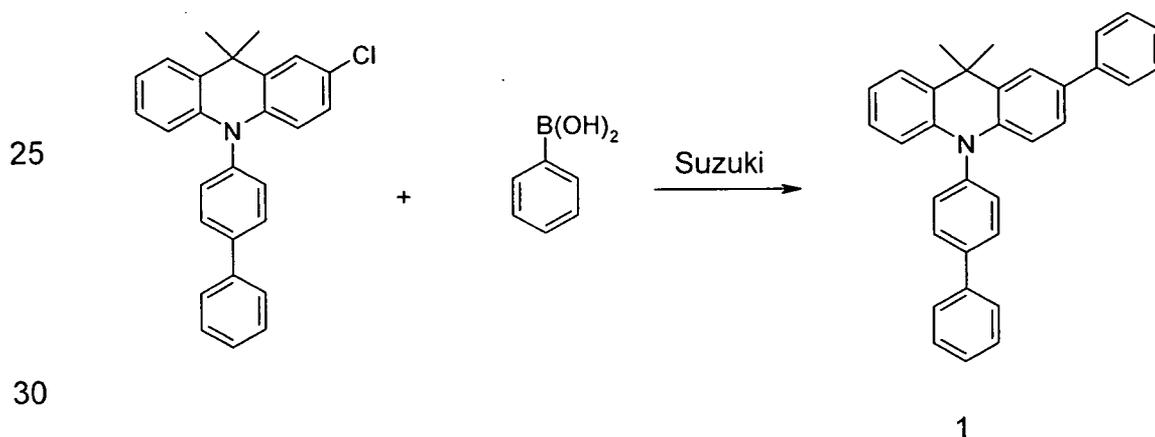
35

5	<p>V8a</p>  <p>V8</p>	1 eq. NBS		90%
15	<p>V9a</p>  <p>V9</p>	1 eq. NBS		90%

Durch Suzuki-Kupplung können aus den Zwischenstufen V1, V2a, V3a, V4a, V5a und V5b die erfindungsgemäßen Verbindungen 1-14 erhalten werden.

20

10-Biphenyl-4-yl-9,9-dimethyl-2-phenyl-9,10-dihydro-acridin



35 6.8 g (55.5 mmol) Benzolboronsäure, 20 g (50.5 mmol) 10-Biphenyl-4-yl-2-chlor-9,9-dimethyl-9,10-dihydro-acridin und 15.3 g (101 mmol) CsF wurden in 160 mL Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 1.8 g

(2.5 mmol)  $\text{PdCl}_2(\text{PCy}_3)_2$  gegeben, und die Reaktionsmischung wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wurde die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Reinheit betrug 99.9 %. Die Ausbeute betrug 6.5 g entsprechend 30 % der Theorie.

Auf analogem Weg können die erfindungsgemäßen Verbindungen 2 bis 14 erhalten werden:

10

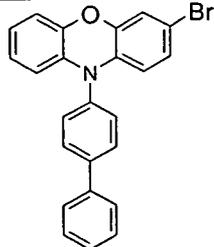
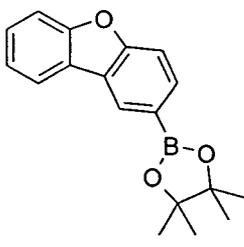
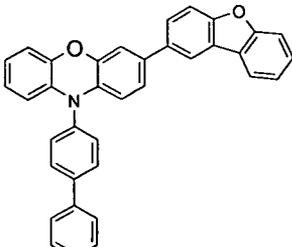
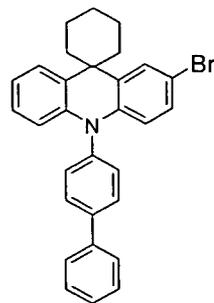
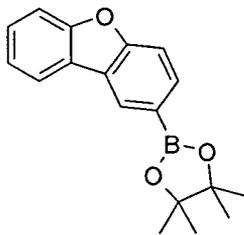
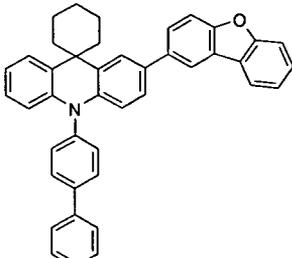
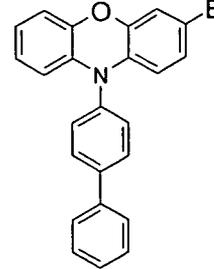
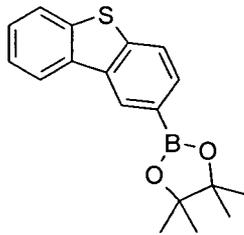
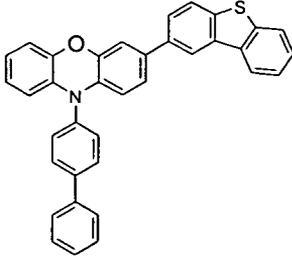
15

20

25

30

35

	<b>Edukt 1</b>	<b>Edukt 2</b>	<b>Produkt</b>	<b>Ausbeute</b>
2	 <b>V 4a</b>	 <b>947770-80-1</b>		72 %
3	 <b>V3a</b>	 <b>947770-80-1</b>		65%
4	 <b>V4a</b>	 <b>890042-21-4</b>		54 %

5

10

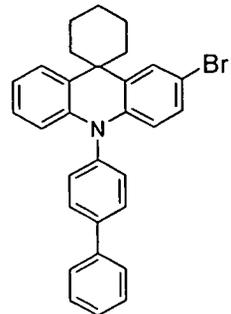
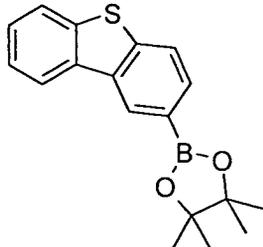
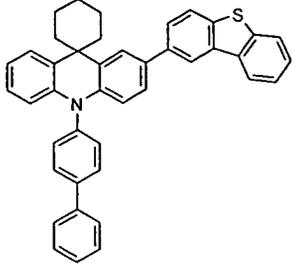
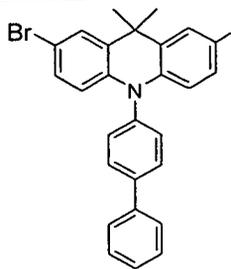
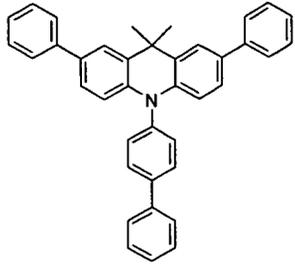
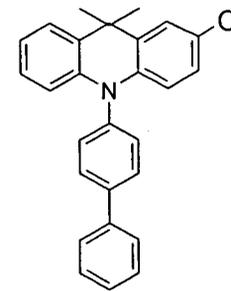
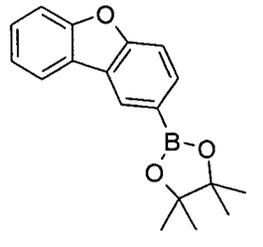
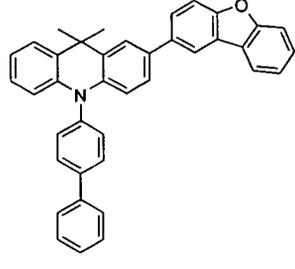
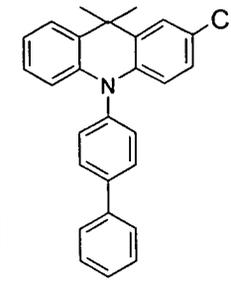
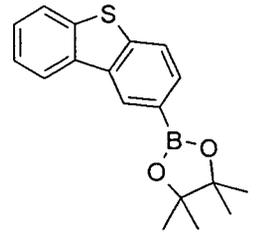
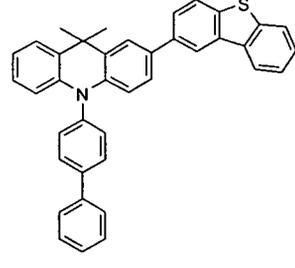
15

20

25

30

35

<p>5</p>	 <p>V3a</p>	 <p>890042-21-4</p>	 <p>60%</p>
<p>6</p>	 <p>V2a</p>	<p>2 eq. Benzolboron- säure</p>	 <p>50%</p>
<p>7</p>	 <p>V1</p>	 <p>947770-80-1</p>	 <p>52%</p>
<p>8</p>	 <p>V1</p>	 <p>890042-21-4</p>	 <p>47%</p>

5

10

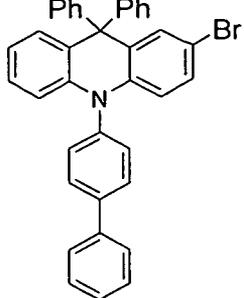
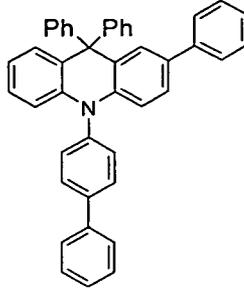
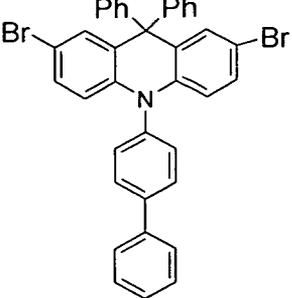
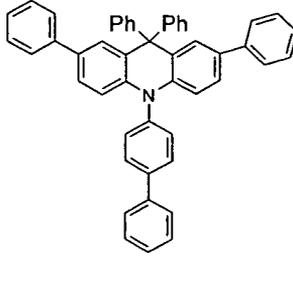
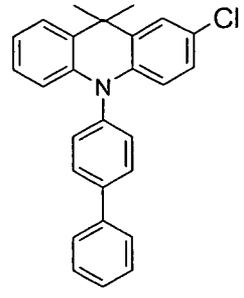
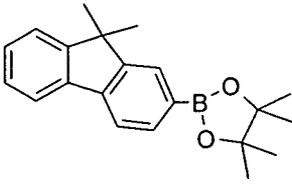
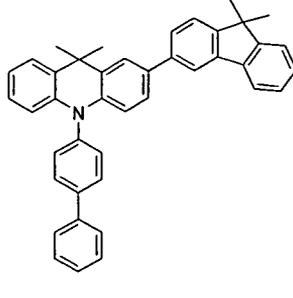
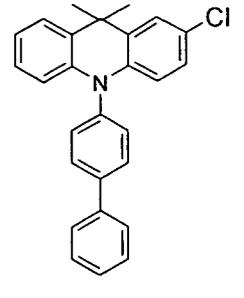
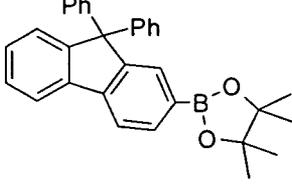
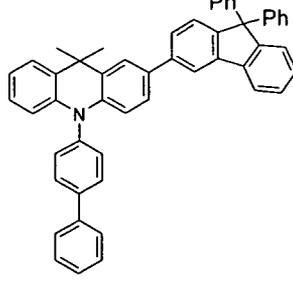
15

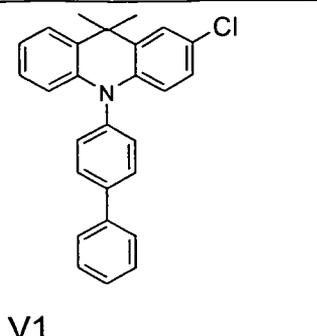
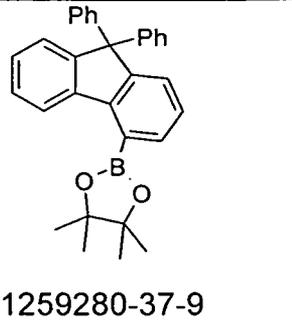
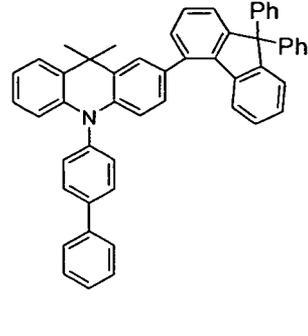
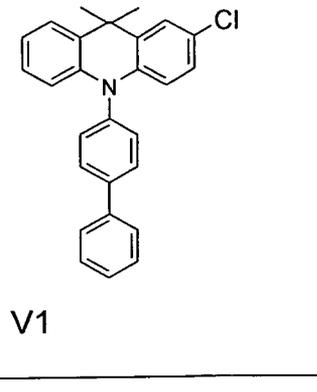
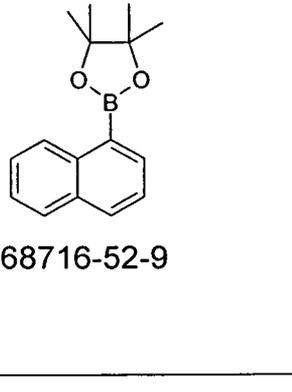
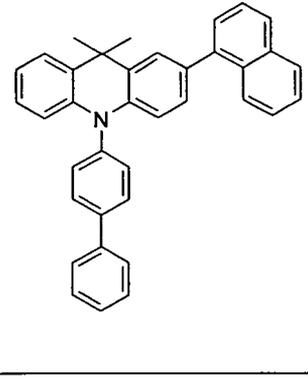
20

25

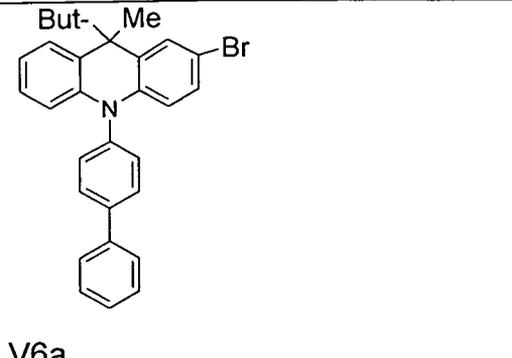
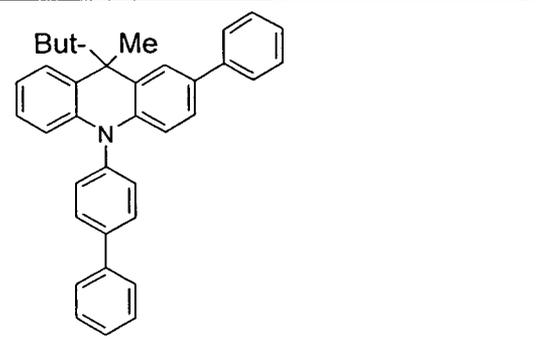
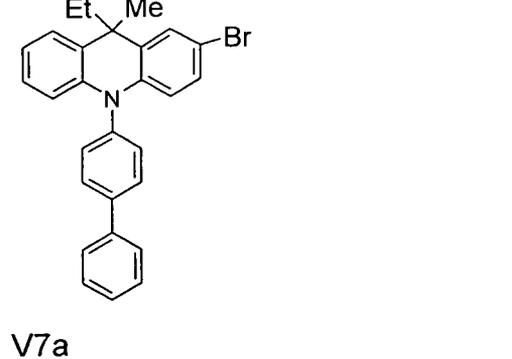
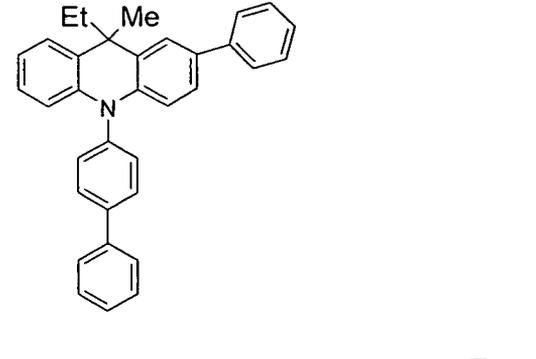
30

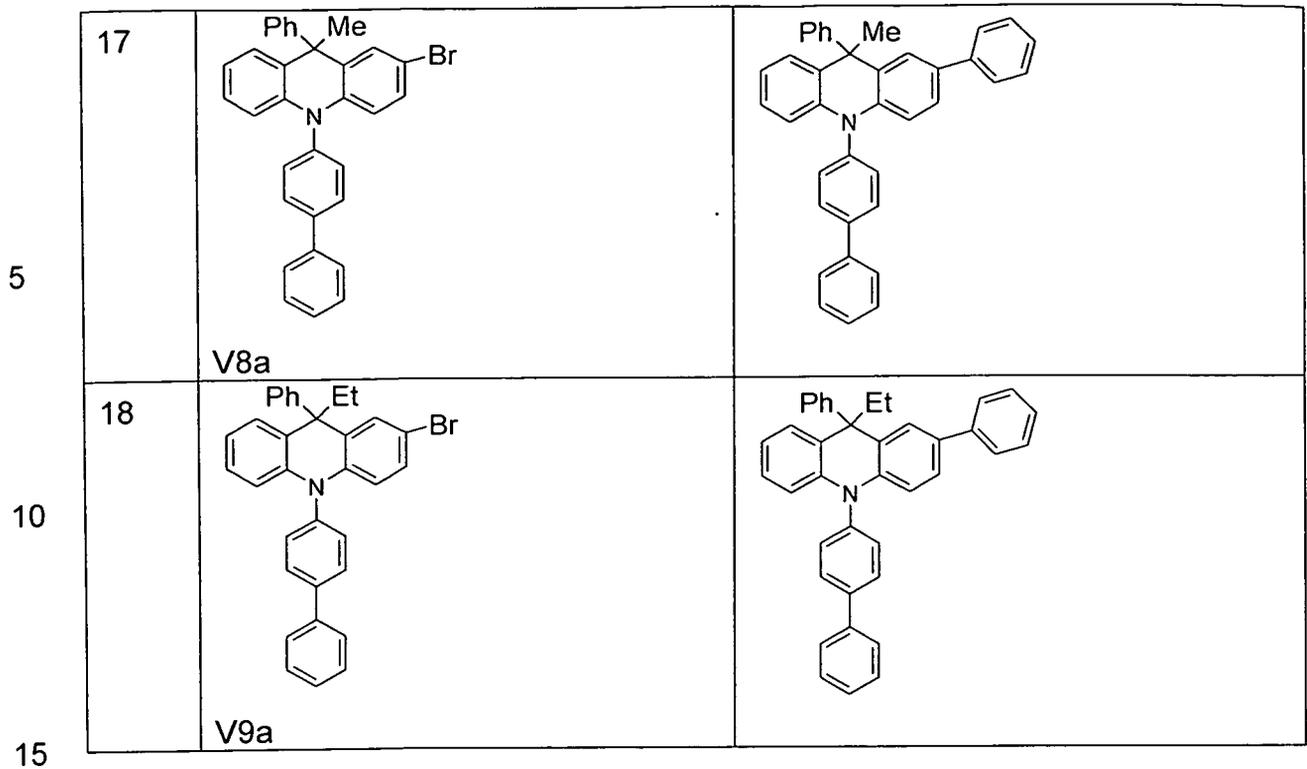
35

<p>9</p>	 <p>V5a</p>	<p>1 eq. Benzolboronsäure</p>	 <p>55%</p>
<p>10</p>	 <p>V5b</p>	<p>2.eq. Benzolboronsäure</p>	 <p>60%</p>
<p>11</p>	 <p>V1</p>	 <p>569343-09-5</p>	 <p>63%</p>
<p>12</p>	 <p>V1</p>	 <p>462128-39-8</p>	 <p>57%</p>

5	<p>13</p>  <p>V1</p>	 <p>1259280-37-9</p>	 <p>67%</p>
10	<p>14</p>  <p>V1</p>	 <p>68716-52-9</p>	 <p>70%</p>

Weiterhin wurden aus den Vorstufen V6a bis V9a durch Suzuki-Kupplung mit Phenylboronsäure unter analogen Bedingungen die Verbindungen 15 bis 18 erhalten:

20	<p>15</p>  <p>V6a</p>	
30	<p>16</p>  <p>V7a</p>	



## B) Device-Beispiele

### Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst wird.

In den folgenden Beispielen V1 bis V8 und E1 bis E6 (siehe Tabellen 1 bis 5) werden der Aufbau sowie die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 150 nm beschichtet sind werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Optionale Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschichten (HTL) / Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / 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 den Tabellen 1 und 3 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 5 gezeigt.

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 H1:SEB1 (95%:5%) bedeutet hierbei, dass das Material H1 in einem Volumenanteil von 95% und SEB1 in einem Anteil von 5% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

10

15

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U @ 1000 cd/m<sup>2</sup> in Tabelle 2 und 4 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> benötigt wird. EQE @ 1000 cd/m<sup>2</sup> schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup>. LD80 @ 6000 cd/m<sup>2</sup> ist die Lebensdauer bis das OLED bei einer Helligkeit von 6000 cd/m<sup>2</sup> auf 80 % der Anfangsintensität, also auf 4800 cd/m<sup>2</sup> abgefallen ist.

20

25

30

Die gemessenen Daten der verschiedenen OLEDs sind in den Tabellen 2 und 4 zusammengefasst.

35

### **Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in fluoreszierenden und phosphoreszierenden OLEDs**

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere als HTM (Lochtransportmaterial) oder EBM (Elektronenblockiermaterial) in OLEDs. Sie eignen sich zur Verwendung in einer Einzelschicht, aber auch als Mixed-Komponente als HTM, EBM oder als Bestandteil der emittierenden Schicht. Verglichen mit Vergleichs-Vorrichtungen gemäß dem Stand der Technik (V1 bis V8) zeigen alle Proben mit den erfindungsgemäßen Verbindungen höhere Effizienzen verbunden mit gleichen oder verbesserten Lebensdauern (E1 bis E6).

Im Vergleich zum Referenzmaterial HTMV1 (V2 und V6) zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen bessere Effizienzen und bessere Lebensdauern. So ist die Lebensdauer von V2 im Vergleich zu E1 bis E3 in einer blau emittierenden Vorrichtung nahezu verdoppelt und auch in der grün emittierenden Vorrichtung (V6 gegen E4 bis E6) ergibt sich noch nahezu eine Verdopplung der Lebensdauer.

Im Vergleich zum Referenzmaterial HTMV2 (V3 und V7) ergeben sich für die erfindungsgemäßen Verbindungen bessere oder gleich gute (HTM2) Lebensdauern in blau bzw. grün emittierenden Vorrichtungen bei deutlicher Verbesserung der Effizienz.

Im Vergleich zum Referenzmaterial HTMV3 (V4 und V8) ergeben sich für die erfindungsgemäßen Verbindungen deutlich bessere Effizienzen und Lebensdauern.

30

35

5

10

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs							
Bsp.	IL	HTL	IL	HTL2	EBL	EML	ETL
	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm
V1	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm		NPB 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V2	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm		HTMV1 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V3	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	HIL1 5 nm		HTMV2 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V4	HIL1 5 nm	HIL2 130 nm	HIL1 5 nm	NPB 10 nm	HTMV3 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E1	HIL1 5 nm	HIL2 130 nm	HIL1 5 nm	NPB 10 nm	HTM1 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E2	HIL1 5 nm	HIL2 130 nm	HIL1 5 nm	NPB 10 nm	HTM2 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E3	HIL1 5 nm	HIL2 130 nm	HIL1 5 nm	NPB 10 nm	HTM3 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm

15

20

25

Tabelle 2: Daten der OLEDs					
Bsp.	U @ 1000 cd/m <sup>2</sup>	EQE @ 1000 cd/m <sup>2</sup>	LD80 @ 6000 cd/m <sup>2</sup>	CIE	
	V	%	[h]	x	y
V1	4.7	4.8	70	0.14	0.17
V2	4.2	5.4	55	0.14	0.17
V3	4.4	6.0	90	0.14	0.16
V4	4.5	5.7	60	0.14	0.16
E1	4.2	7.6	100	0.14	0.16
E2	4.3	8.4	90	0.14	0.16
E3	4.3	7.3	135	0.14	0.16

30

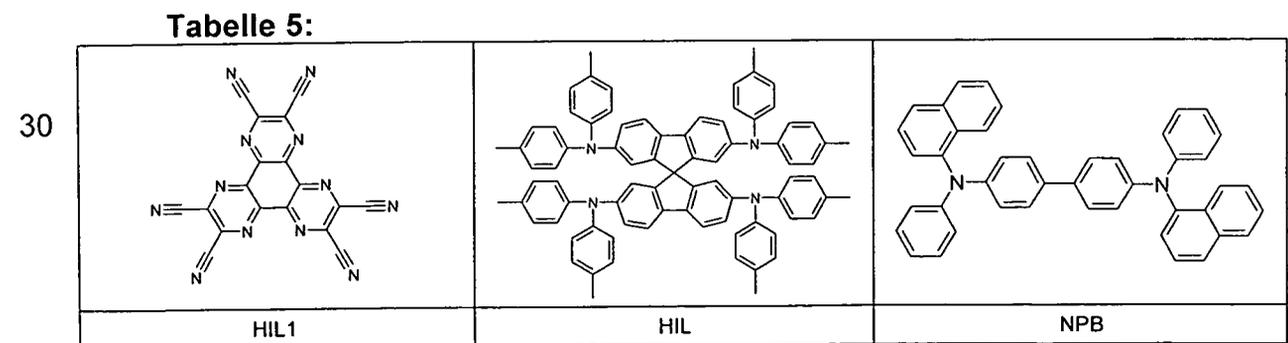
35

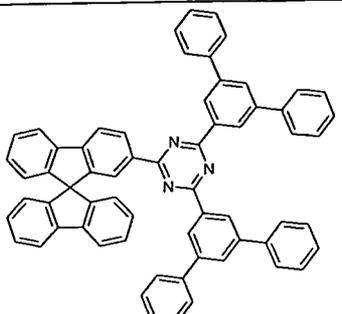
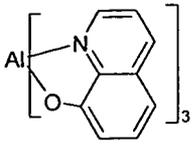
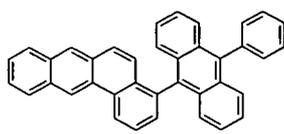
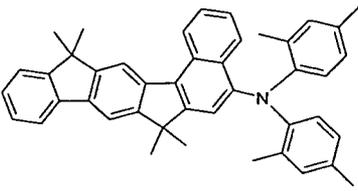
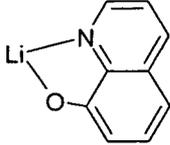
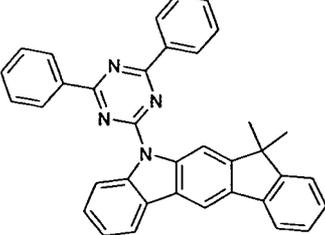
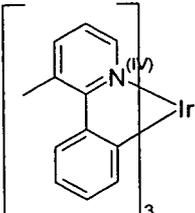
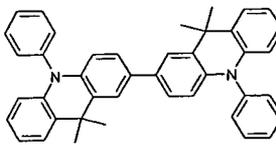
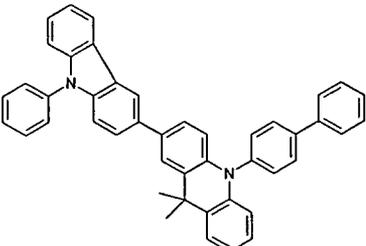
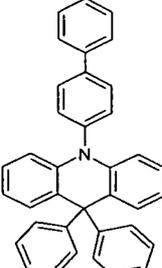
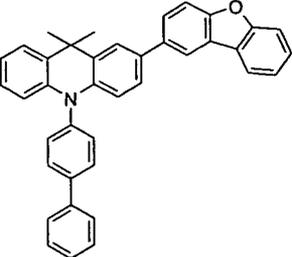
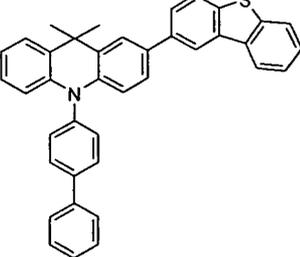
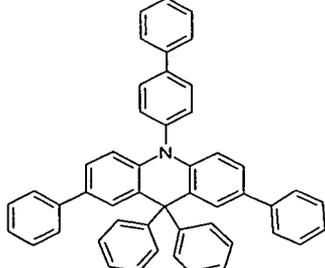
**Tabelle 3: Aufbau der OLEDs**

Bsp.	HTL	IL	HTL2	EBL	EML	ETL
	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm
5 V5	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm		NPB 90 nm	H2(88%):Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
V6	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm		HTMV1 90 nm	H2(88%):Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
V7	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm		HTMV2 90 nm	H2(88%):Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
V8	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	NPB 10 nm	HTMV3 80 nm	H2(88%):Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
10 E4	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	NPB 10 nm	HTM1 80 nm	H2(88%):Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E5	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	NPB 10 nm	HTM2 80 nm	H2(88%):Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm
E6	HIL2 70 nm	HIL1 5 nm	NPB 10 nm	HTM3 80 nm	H2(88%):Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 40 nm

**Tabelle 4: Daten der OLEDs**

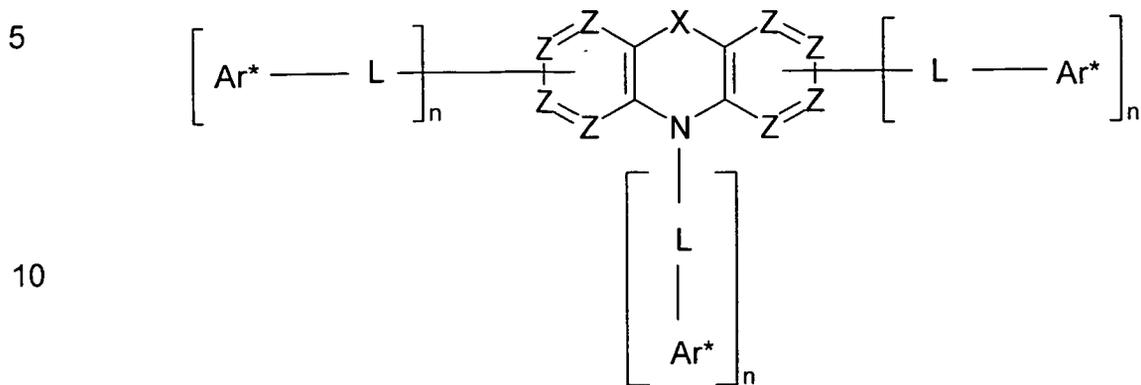
Bsp.	U @ 1000 cd/m <sup>2</sup>	Effizienz @ 1000 cd/m <sup>2</sup>	LD80 @ 8000 cd/m <sup>2</sup>	CIE	
	V	%	[h]	x	y
15 V5	3.6	14.4	85	0.32	0.63
V6	3.1	13.1	60	0.33	0.64
20 V7	3.2	17.1	110	0.33	0.63
V8	3.1	15.1	85	0.32	0.63
E4	3.2	17.6	140	0.33	0.64
E5	3.3	18.1	100	0.33	0.63
25 E6	3.1	17.8	140	0.33	0.64



5			
	ETM1	Alq3	H1
10			
	SEB1	LiQ	H2
15			
	Irpy		
20			
	HTMV1	HTMV2	HTMV3
30			
	HTM1 (Synthesebeispiel 7)	HTM2 (Synthesebeispiel 8)	HTM3 (Synthesebeispiel 10)

## Patentansprüche

### 1. Verbindung einer Formel (I)



Formel (I),

wobei für die auftretenden Symbole und Indices gilt:

- 20
- $Ar^*$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen oder eine elektronenreiche Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein können;
- 25
- $L$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $PR^2$ ,  $P(=O)(R^2)$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ , eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenylen- oder Alkinylen-Gruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei in den genannten Gruppen eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $C=O$ ,  $C=NR^2$ ,  $C=O-O$ ,  $C=O-NR^2$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $NR^2$ ,  $P(=O)(R^2)$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch  $D$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $CN$  oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine beliebige
- 30
- 35

Kombination aus 1, 2, 3, 4 oder 5 gleichen oder verschiedenen Gruppen ausgewählt aus den oben genannten Gruppen;

- 5 X ist eine divalente Gruppe ausgewählt aus  $C(R^1)_2$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $NR^1$ ,  $PR^1$ , O und S;
- 10 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $CR^2$  oder N, sofern Z keinen Substituenten trägt, und ist gleich C, sofern Z einen Substituenten trägt;
- 15  $R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $C(=O)R^3$ , CN,  $Si(R^3)_3$ ,  $NO_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben
- 20 genannten Gruppen durch  $-R^3C=CR^3-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=NR^3$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^3-$ ,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ , SO oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein
- 25 aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr nicht-aromatische Reste  $R^1$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;
- 30  $R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $C(=O)R^3$ , CN,  $Si(R^3)_3$ ,  $NO_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-
- 35

Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^3C=CR^3-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=NR^3$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^3-$ ,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^2$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

$R^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $C(=O)R^4$ , CN,  $Si(R^4)_3$ ,  $NO_2$ ,  $P(=O)(R^4)_2$ ,  $S(=O)R^4$ ,  $S(=O)_2R^4$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^4$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^4C=CR^4-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^4)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=NR^4$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^4-$ ,  $NR^4$ ,  $P(=O)(R^4)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^4$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^4$  substituiert

- 92 -

sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^3$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

$R^4$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten  $R^4$  miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

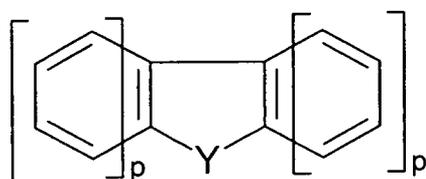
$n$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei mindestens zwei Indices  $n$  gleich 1 sein müssen; für  $n=0$  ist an der entsprechenden Position eine Gruppe  $R^2$  gebunden;

wobei die Verbindung keine Carbazolgruppe umfasst; und

wobei mindestens eine Gruppe  $Ar^*$  in der Verbindung enthalten sein muss, welche eine elektronenreiche Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen oder ein aromatisches Ringsystem mit 12 bis 24 aromatischen Ringatomen darstellt.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

a) die Gruppe  $Ar^*$  der folgenden Formel (H) entspricht



Formel (H),

wobei

35

Y ausgewählt ist aus  $\text{NR}^2$ ,  $\text{PR}^2$ , O und S; und

p bei jedem Auftreten gleich 0 oder 1 ist, wobei für  $p=0$  an den betreffenden Positionen Reste  $\text{R}^2$  gebunden sind, und wobei für  $\text{Y}=\text{NR}^2$  nicht beide Indices p gleich 1 sein dürfen;

5

die Gruppe an allen freien Positionen mit Resten  $\text{R}^2$  substituiert ist, und

die Gruppe  $\text{R}^2$  wie in Anspruch 1 definiert ist, und

10

die Gruppe an einer beliebigen Position mit der Gruppe L verbunden sein kann, wobei die Bindung auch an die Stelle der Bindung  $\text{NR}^2$  oder  $\text{PR}^2$  treten kann; oder

15

b) die Gruppe  $\text{Ar}^*$  ein aromatisches Ringsystem enthaltend 6 bis 24 aromatische Ringatome darstellt, welches mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^2$  substituiert sein kann.

20

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe L bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung,  $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ , O, S, eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylen- oder Alkinylenengruppe mit 2 bis 10 C-Atomen darstellt, wobei bei den genannten Gruppen eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ , O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den genannten Gruppen durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen darstellt, welches durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^2$  substituiert sein kann.

25

30

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass genau eine Gruppe L- $\text{Ar}^*$  an das Stickstoffatom des Grundgerüsts gemäß Formel (I) gebunden ist, und

35

genau eine weitere Gruppe L-Ar\* an den aromatischen Sechsring des Grundgerüsts gemäß Formel (I) gebunden ist.

- 5 5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Anbindungsposition der Gruppe L-Ar\* an den aromatischen Sechsring des Grundgerüsts gemäß Formel (I) in der Position para oder meta zum Stickstoffatom vorliegt.
- 10 6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass X ausgewählt ist aus  $C(R^1)_2$ , O und S.
- 15 7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass maximal eine Gruppe Z pro aromatischem Sechsring des Grundgerüsts gemäß Formel (I) gleich N ist.
- 20 8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass für den Fall, dass X eine Gruppe  $C(R^1)_2$  darstellt, die Gruppen  $R^1$  der Gruppe  $C(R^1)_2$  kein aromatisches Ringsystem und keine Arylgruppe darstellen.
- 25 9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie keine elektronenarme Heteroarylgruppe sowie keine Ketogruppe, keine Phosphoroxidgruppe und keine Schwefeloxidgruppe enthält.
- 30 10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ausgehend von einem Dihydroacridin-Derivat eine oder mehrere übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen durchgeführt
- 35

werden, mit denen Aryl- oder Heteroarylgruppen als Substituenten eingeführt werden.

- 5
11. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit  $R^1$  oder  $R^2$  substituierten Positionen lokalisiert sein können.
- 10
12. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer gemäß Anspruch 11 und mindestens ein Lösungsmittel.
- 15
13. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer gemäß Anspruch 11.
- 20
14. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt ist aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).
- 25
- 30
- 35
15. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 13, welche ausgewählt ist aus der Gruppe der organischen Elektrolumineszenz-

vorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder das Polymer, Oligomer oder Dendrimer gemäß Anspruch 11 in einer oder mehreren der folgenden Funktionen eingesetzt wird:

- 5 - als Lochtransportmaterial in einer Lochtransport- oder Lochinjektionsschicht,
- als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht,
- als Elektronenblockiermaterial,
- als Excitonenblockiermaterial.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/001624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. H01L51/00  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01L  
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010/171417 A1 (KITAMURA TETSU [JP] ET AL) 8 July 2010 (2010-07-08) paragraphs [0334], [0125] - [0126]; compounds 65-68,75-77,83-89,90,97-98,103-104,128-147,150,151 compounds 153,154,157-160 -----	1-15
A	US 2008/008907 A1 (CHO WOOK D [KR] ET AL CHO WOOK DONG [KR] ET AL) 10 January 2008 (2008-01-10) page 5; compounds 5,6,29,33,34,38,46-48,63,64,76-78,93,94,98,106-108 -----	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 July 2012

Date of mailing of the international search report  
20/07/2012

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer  
Wolfbauer, Georg

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2012/001624

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010171417	A1	08-07-2010	JP 2010180204 A
			US 2010171417 A1
-----			
US 2008008907	A1	10-01-2008	CN 101006158 A
			CN 101006160 A
			CN 101010405 A
			CN 101010406 A
			CN 101035878 A
			EP 1791926 A1
			EP 1791927 A1
			EP 1791928 A1
			EP 1794259 A1
			EP 1794260 A1
			JP 4642850 B2
			JP 4782129 B2
			JP 4782130 B2
			JP 4786659 B2
			JP 4787259 B2
			JP 2008510801 A
			JP 2008511155 A
			JP 2008511156 A
			JP 2008511161 A
			JP 2008511162 A
			KR 20060051612 A
			KR 20060051613 A
			KR 20060051619 A
			KR 20060051620 A
			KR 20060051621 A
			KR 20080040004 A
			TW I296281 B
			TW I299054 B
			TW I302907 B
			TW I308141 B
			TW I308142 B
			US 2007292715 A1
			US 2008008907 A1
			US 2008093983 A1
			US 2008303434 A1
			US 2009045721 A1
			WO 2006033564 A1
			WO 2006080637 A1
			WO 2006080638 A1
			WO 2006080645 A1
			WO 2006080646 A1
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. H01L51/00  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 H01L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2010/171417 A1 (KITAMURA TETSU [JP] ET AL) 8. Juli 2010 (2010-07-08) Absätze [0334], [0125] - [0126]; Verbindungen 65-68,75-77,83-89,90,97-98,103-104,128-147, 150,151 Verbindungen 153,154,157-160 -----	1-15
A	US 2008/008907 A1 (CHO WOOK D [KR] ET AL CHO WOOK DONG [KR] ET AL) 10. Januar 2008 (2008-01-10) Seite 5; Verbindungen 5,6,29,33,34,38,46-48,63,64,76-78,93,94,98, 106-108 -----	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juli 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/07/2012

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

Wolfbauer, Georg

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/001624

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2010171417 A1	08-07-2010	JP 2010180204 A	19-08-2010
		US 2010171417 A1	08-07-2010
-----			
US 2008008907 A1	10-01-2008	CN 101006158 A	25-07-2007
		CN 101006160 A	25-07-2007
		CN 101010405 A	01-08-2007
		CN 101010406 A	01-08-2007
		CN 101035878 A	12-09-2007
		EP 1791926 A1	06-06-2007
		EP 1791927 A1	06-06-2007
		EP 1791928 A1	06-06-2007
		EP 1794259 A1	13-06-2007
		EP 1794260 A1	13-06-2007
		JP 4642850 B2	02-03-2011
		JP 4782129 B2	28-09-2011
		JP 4782130 B2	28-09-2011
		JP 4786659 B2	05-10-2011
		JP 4787259 B2	05-10-2011
		JP 2008510801 A	10-04-2008
		JP 2008511155 A	10-04-2008
		JP 2008511156 A	10-04-2008
		JP 2008511161 A	10-04-2008
		JP 2008511162 A	10-04-2008
		KR 20060051612 A	19-05-2006
		KR 20060051613 A	19-05-2006
		KR 20060051619 A	19-05-2006
		KR 20060051620 A	19-05-2006
		KR 20060051621 A	19-05-2006
		KR 20080040004 A	07-05-2008
		TW I296281 B	01-05-2008
		TW I299054 B	21-07-2008
		TW I302907 B	11-11-2008
		TW I308141 B	01-04-2009
		TW I308142 B	01-04-2009
		US 2007292715 A1	20-12-2007
		US 2008008907 A1	10-01-2008
		US 2008093983 A1	24-04-2008
		US 2008303434 A1	11-12-2008
		US 2009045721 A1	19-02-2009
		WO 2006033564 A1	30-03-2006
		WO 2006080637 A1	03-08-2006
		WO 2006080638 A1	03-08-2006
		WO 2006080645 A1	03-08-2006
		WO 2006080646 A1	03-08-2006
-----			