

(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  
10. Juli 2014 (10.07.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/106524 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*C09K 11/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/003722

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Dezember 2013 (10.12.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
13000013.6 3. Januar 2013 (03.01.2013) EP

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

(72) Erfinder: **JATSCH, Anja**; Grosse Nelkenstrasse 28,  
60488 Frankfurt am Main (DE). **PFLUMM, Christof**;  
Birngartenweg 131, 64291 Darmstadt (DE). **PARHAM,**  
**Amir Hossain**; Roemischer Ring 26, 60486 Frankfurt am  
Main (DE). **EBERLE, Thomas**; Willy-Brandt-Strasse 6,  
76829 Landau (DE). **STOESSEL, Philipp**; Sophienstrasse  
30, 60487 Frankfurt am Main (DE). **KROEBER, Jonas**

**Valentin**; Fahrgasse 4, 60311 Frankfurt am Main (DE).  
**LINGE, Rouven**; Emil-Voltz-Strasse 41, 64291 Darmstadt  
(DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

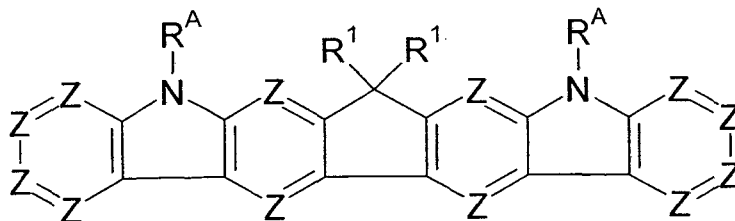
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MATERIALS FOR ELECTRONIC DEVICES

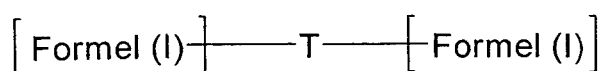
(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN



(I)



(II)



(III)

(57) Abstract: The present application relates to a compound of formula (I), (II) or (III). Said compound can be used in an electronic device, preferably an organic electronic device.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft eine Verbindung einer Formel (I), (II) oder (III). Die Verbindung kann in einer elektronischen Vorrichtung, bevorzugt einer organischen elektronischen Vorrichtung, verwendet werden.



WO 2014/106524 A2

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,  
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

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

### Materialien für elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Anmeldung betrifft eine Verbindung einer Formel (I), (II) oder (III), welche eine Carbazol- und eine elektronenarme Heteroarylgruppe aufweist. Die Verbindung kann in einer elektronischen Vorrichtung, bevorzugt einer organischen elektronischen Vorrichtung, verwendet werden. Weiterhin betrifft die vorliegende Anmeldung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung.

Unter elektronischen Vorrichtungen im Sinne dieser Anmeldung werden insbesondere sogenannte organische elektronische Vorrichtungen verstanden (*organic electronic devices*), welche organische Halbleitermaterialien als Funktionsmaterialien enthalten. Nochmals insbesondere werden darunter organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) und andere elektronische Vorrichtungen verstanden, welche im Folgenden bei der detaillierten Beschreibung der Erfindung aufgeführt sind.

Der genaue Aufbau von OLEDs ist unter anderem in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Allgemein werden unter der Bezeichnung OLED elektronische Vorrichtungen verstanden, welche mindestens ein organisches Material enthalten und unter Anlegen einer elektrischen Spannung Licht emittieren.

Bei elektronischen Vorrichtungen, insbesondere OLEDs, besteht großes Interesse an der Verbesserung der Leistungsdaten, insbesondere Lebensdauer und Effizienz und Betriebsspannung. Eine wichtige Rolle spielen dabei organische Emitterschichten, insbesondere die darin enthaltenen Matrixmaterialien, und organische Schichten mit elektronentransportierender Funktion.

Zur Lösung dieser technischen Aufgabe werden kontinuierlich neue Materialien gesucht, die sich zur Verwendung als Matrixmaterialien in emittierenden Schichten, insbesondere phosphoreszierenden emittierenden Schichten, eignen. Weiterhin werden Materialien mit

- 2 -

elektronentransportierenden Eigenschaften zur Verwendung in elektronentransportierenden Schichten gesucht.

5 Phosphoreszierende emittierende Schichten im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind solche organischen Schichten, welche mindestens eine phosphoreszierende emittierende Verbindung (phosphoreszierenden Dotanden) enthalten.

10 Vom Begriff phosphoreszierende Emitter sind gemäß der vorliegenden Anmeldung Verbindungen umfasst, bei denen die Lichtemission durch einen spin-verbotenen Übergang erfolgt, beispielsweise einen Übergang aus einem angeregten Triplettzustand oder einem Zustand mit einer höheren Spinquantenzahl, wie einem Quintett-Zustand.

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

20 Gemäß dem Stand der Technik werden häufig Carbazolderivate wie beispielsweise Bis(carbazolyl)biphenyl, oder Carbazolverbindungen oder Indenocarbazolverbindungen wie beispielsweise gemäß WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet.

Ebenfalls werden in dieser Funktion Triazinverbindungen, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, verwendet.

30 Im Stand der Technik bekannt sind weiterhin Verbindungen, in denen eine Carbazolgruppe oder Indenocarbazolgruppe an eine Triazingruppe gebunden ist, z. B. aus WO 2011/057706, WO 2010/136109 oder WO 2011/000455 .

35

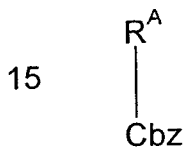
- 3 -

Es besteht jedoch weiterhin Verbesserungsbedarf gegenüber den im Stand der Technik bekannten Verbindungen, insbesondere in den Punkten Betriebsspannung und Leistungseffizienz von Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen.

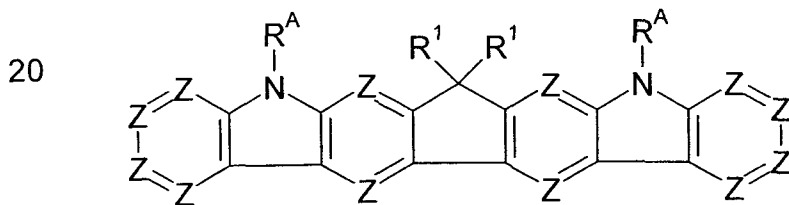
5 Überraschend wurde nun gefunden, dass mit Verbindungen, die eine Carbazolgruppe bzw. Indenocarbazolgruppe aufweisen, die über eine Linkergruppe am N-Atom mit einem Donor-substituierten elektronenarmen Sechsring-Heteroaromaten verbunden sind, hervorragende Werte für Betriebsspannung und Leistungseffizienz erzielt werden können.

10

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit eine Verbindung einer Formel (I), (II) oder (III)

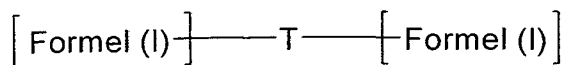


Formel (I)



Formel (II)

25



Formel (III),

30

wobei gilt:

Cbz ist eine wahlweise mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituierte Carbazolgruppe, die mit einer oder mehreren ankondensierten Indenogruppen zu einem Indenocarbazol erweitert sein kann, und in der ein oder mehrere aromatische Gruppen  $=C(R^1)$ - oder  $=C(H)$ -

35

- 4 -

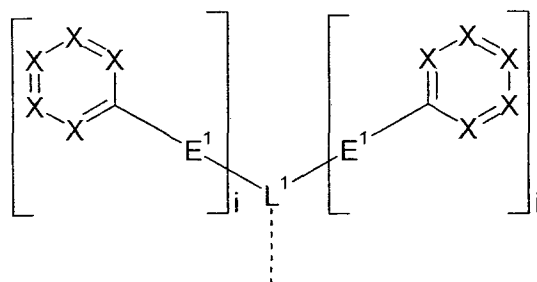
durch =N- ersetzt sein können, und die über das Carbazol-Stickstoffatom an die Gruppe R<sup>A</sup> gebunden ist;

[Formel (I)] ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine beliebige Einheit gemäß Formel (I), wobei die Gruppe T an beliebiger Position an diese Einheit gebunden sein kann;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup> oder N;

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, C(=O)R<sup>2</sup>, CN, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe 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<sup>2</sup> substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>2</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>2</sup>-, NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>1</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

R<sup>A</sup> ist eine Gruppe der Formel (A)



Formel (A)

- 5 -

wobei die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Formel kennzeichnet,

oder  $R^A$  ist gleich  $R^1$ , wobei mindestens eine Gruppe  $R^A$  pro Formeleinheit der Formel (I) bzw. (II) der Formel (A) entspricht;

- 5  $L^1$  ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann;
- 10  $E^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, oder  $NAr^1$ ;
- $X$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder  $CR^x$ , wobei mindestens eine Gruppe X pro Sechsring gleich N ist;
- 15  $i$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei mindestens ein Index  $i$  pro Gruppe der Formel (A) gleich 1 ist;
- 20  $R^x$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F,  $C(=O)R^2$ , CN,  $Si(R^2)_3$ ,  $S(=O)R^2$ ,  $S(=O)_2R^2$ , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe 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  $R^2$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$ , C=O,  $C=NR^2$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^2-$ ,  $NR^2$ ,  $P(=O)(R^2)$ , -O-, -S-, SO oder  $SO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann;
- 30  $R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F,  $C(=O)R^3$ , CN,  $Si(R^3)_3$ ,  $N(R^3)_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ , eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die
- 35 oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$

- 6 -

substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>3</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>3</sup>-, NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>2</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

R<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

Ar<sup>1</sup> ist ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

T ist eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann.

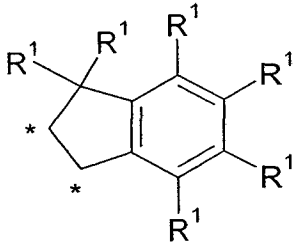
Unter der Definition, dass die Gruppe Cbz eine Carbazolgruppe ist, die mit Indenogruppen zu einem Indenocarbazol erweitert sein kann, wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung verstanden, dass an einen oder beide der Sechsringe des Carbazols Indenogruppen ankondensiert sein können. Wenn Indenogruppen vorhanden sind, sind bevorzugt ein oder zwei vorhanden. Wenn zwei Indenogruppen vorhanden sind, so sind sie bevorzugt nicht beide an denselben Sechsring des Carbazols gebunden.

Unter einer Indenogruppe wird dabei folgende Struktur verstanden:



- 7 -

5



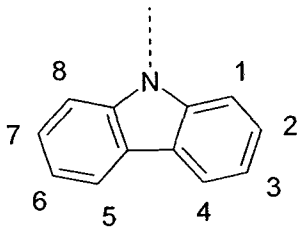
10

Unter Ankondensation der Indenogruppe wird verstanden, dass sie zwei Ringatome mit zwei Ringatomen des Sechsrings des Carbazols teilt. Bevorzugt sind diese zwei Ringatome die mit \* markierten Ringatome.

15

Bevorzugt erfolgt die Ankondensation von Indenogruppen an der Carbazolgruppe in der Gruppe Cbz in den Positionen 2 und 3 und/oder den Positionen 6 und 7, wobei die Nummerierung der Positionen am Carbazol, wie allgemein üblich, wie unten gezeigt erfolgt. Sie kann aber auch in den Positionen 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 und/oder 7 und 8 erfolgen.

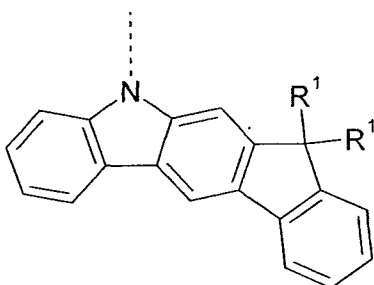
20



25

Eine beispielhafte Carbazolgruppe Cbz, an die eine Indenogruppe ankondensiert ist, ist folgende:

30

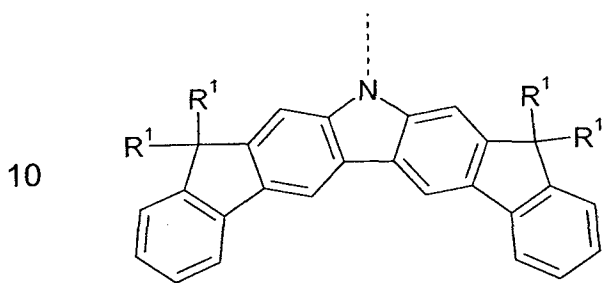


35

- 8 -

wobei die Gruppe an allen freien Positionen mit Resten  $R^1$  substituiert sein kann, und wobei die gestrichelte Linie die Bindung an die Gruppe  $L^1$  bezeichnet.

5 Eine beispielhafte Carbazolgruppe Cbz, an die zwei Indenogruppen ankondensiert sind, ist folgende:



15 wobei die Gruppe an allen freien Positionen mit Resten  $R^1$  substituiert sein kann, und wobei die gestrichelte Linie die Bindung an die Gruppe  $L^1$  bezeichnet.

20 Es folgen allgemeine Definitionen für chemische Gruppen gemäß der vorliegenden Anmeldung.

25 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. 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.

30 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,  
35 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.

5 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, Fluoranthen, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, 10 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, 15 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, 20 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.

25 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.

30 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 35 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'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfuoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische 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, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolcarbazol, 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, Benzo-

thiazol, 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.

10

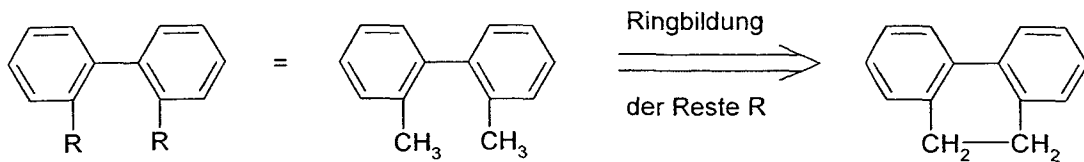
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-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-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

35

- 12 -

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

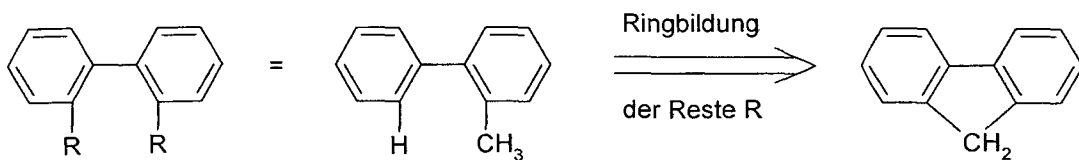
5



10

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:

15



20

Bevorzugt enthält die Verbindung der Formel (I), (II) oder (III) keine kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen mit mehr als 14 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt keine Aryl- oder Heteroarylgruppen mit mehr als 10 aromatischen Ringatomen.

25

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass ein Index  $i$  pro Formel (A) gleich eins ist und der andere Index  $i$  gleich Null ist.

30

Weiterhin bevorzugt sind zwei oder drei Gruppen X pro Sechsring gleich N.

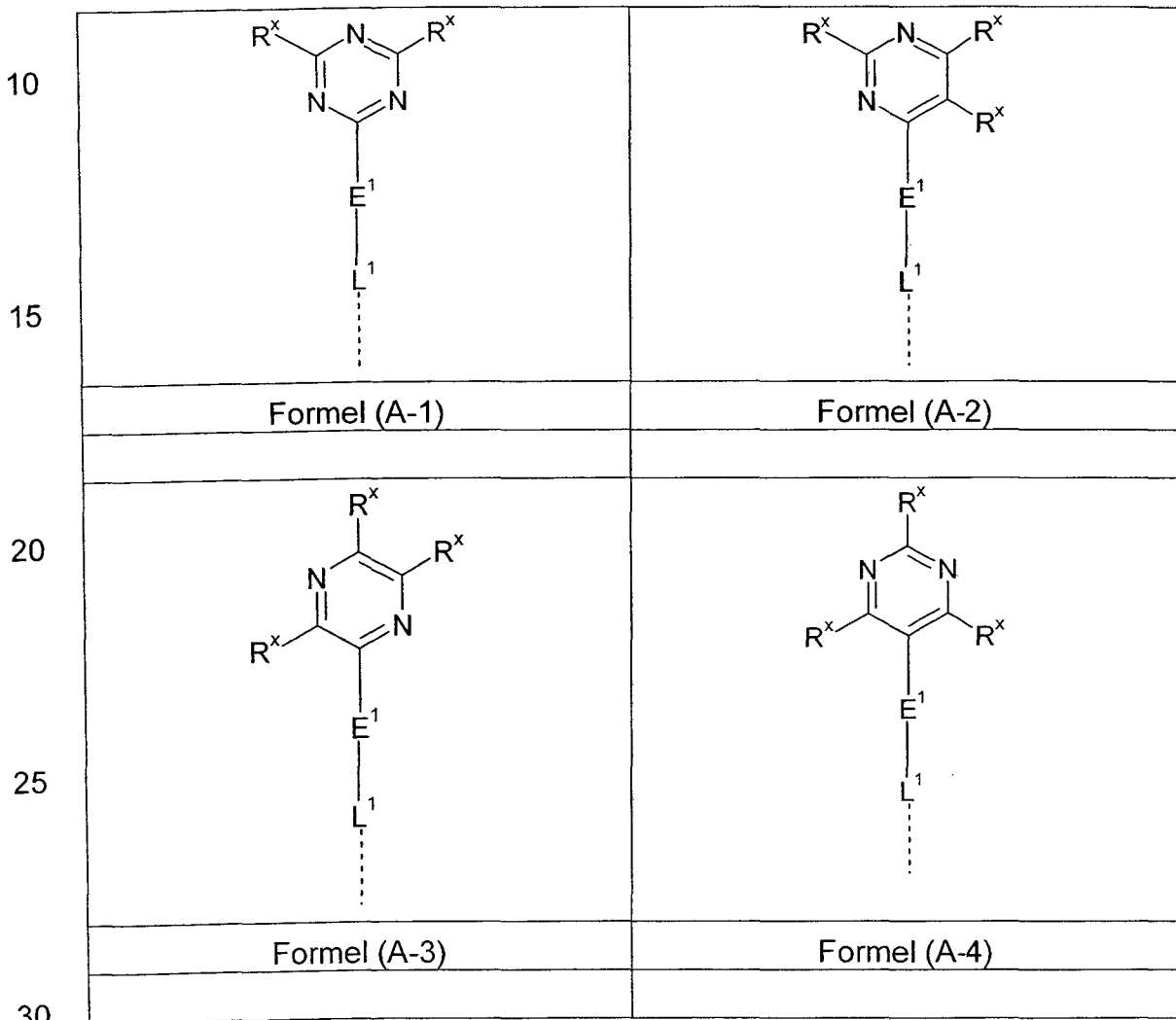
Weiterhin bevorzugt sind Gruppen X, welche N darstellen, in einem Sechsring nicht benachbart.

35

Weiterhin bevorzugt ist Ar<sup>1</sup> gewählt aus einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Ar<sup>1</sup> gewählt aus wahlweise mit Resten R<sup>1</sup> substituiertem Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl, Fluorenyl oder Spirobifluorenyl.

5

Gruppen der Formel (A) entsprechen bevorzugt einer der folgenden Formeln (A-1) bis (A-8)



35

5		
	Formel (A-5)	Formel (A-6)
10		
15		
20	Formel (A-7)	Formel (A-8)

wobei die auftretenden Gruppen wie oben definiert sind, und wobei die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Formel bezeichnet.

25 Für Gruppen der Formeln (A-1) bis (A-8) gelten betreffend die Gruppen  $L^1$ ,  $E^1$  und  $R^x$  die in der vorliegenden Anmeldung als bevorzugt angegebenen Ausführungsformen ebenfalls als bevorzugt.

Weiterhin ist bevorzugt, dass  $E^1$  bei jedem Auftreten gleich gewählt ist.

30 Weiterhin bevorzugt ist  $E^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O oder S, besonders bevorzugt O.

35 Weiterhin bevorzugt ist  $L^1$  ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen,



- 15 -

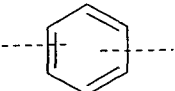
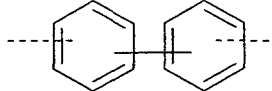
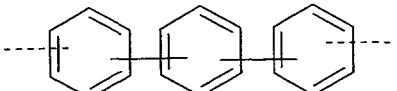
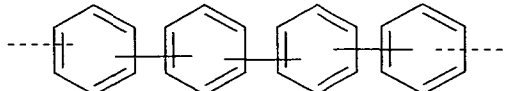
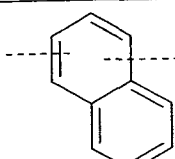
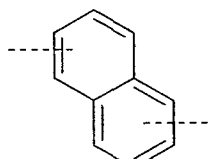
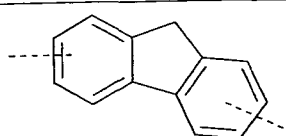
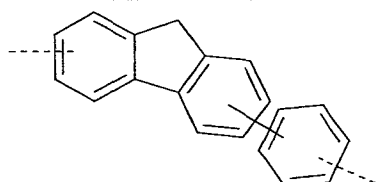
wobei die Ringsysteme mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein können.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Gruppe  $L^1$  mindestens eine meta- oder ortho-Phenylengruppe umfasst, die wahlweise mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann.

5

Ganz besonders bevorzugte Gruppen  $L^1$  sind gewählt aus Gruppen der folgenden Formeln (L-1) bis (L-18)

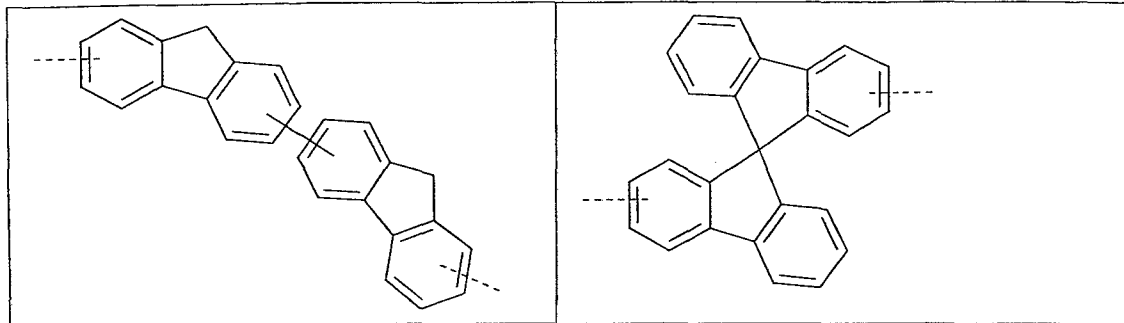
10

	
Formel (L-1)	Formel (L-2)
	
Formel (L-3)	Formel (L-4)
	
Formel (L-5)	Formel (L-6)
	
Formel (L-7)	Formel (L-8)

30

35

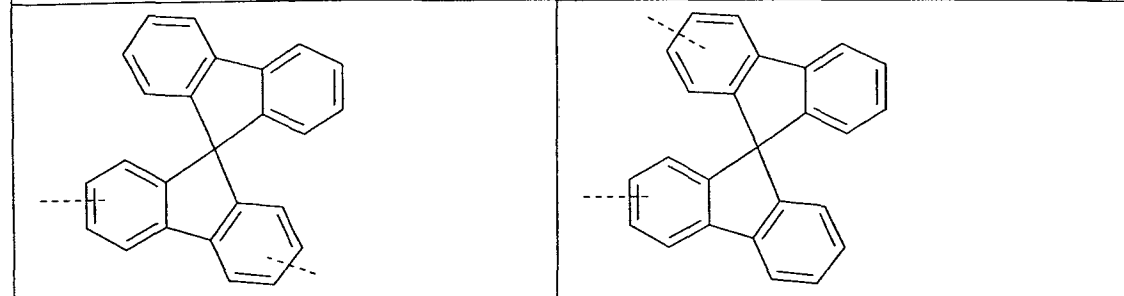
5



Formel (L-9)

Formel (L-10)

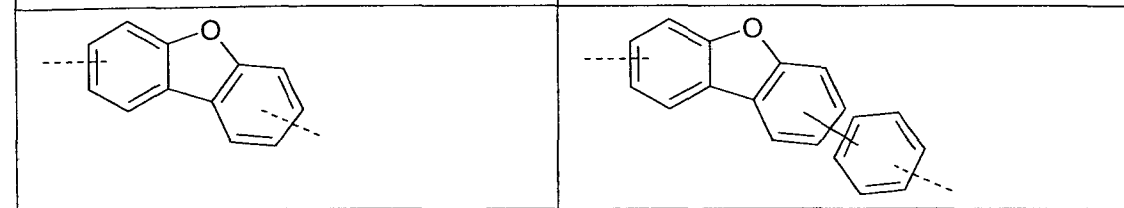
10



Formel (L-11)

Formel (L-12)

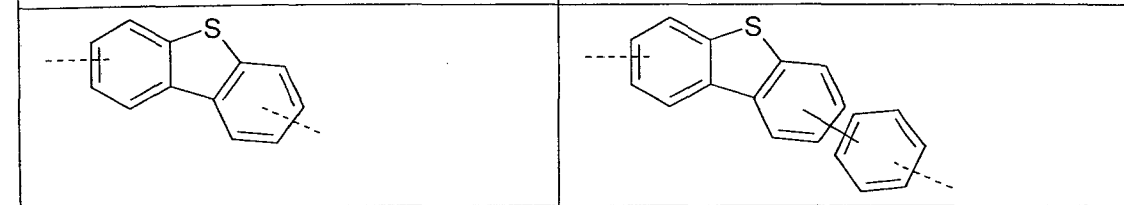
15



Formel (L-13)

Formel (L-14)

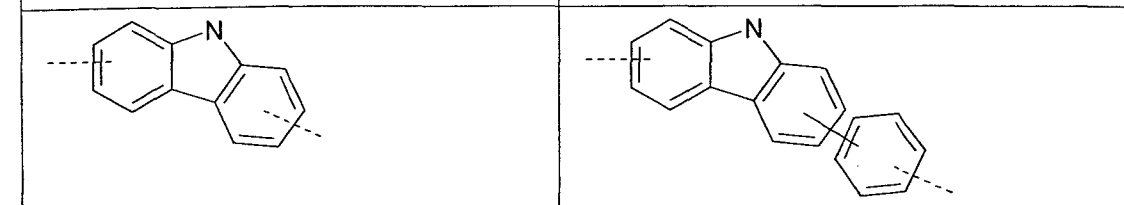
20



Formel (L-15)

Formel (L-16)

25



Formel (L-17)

Formel (L-18)

30

35

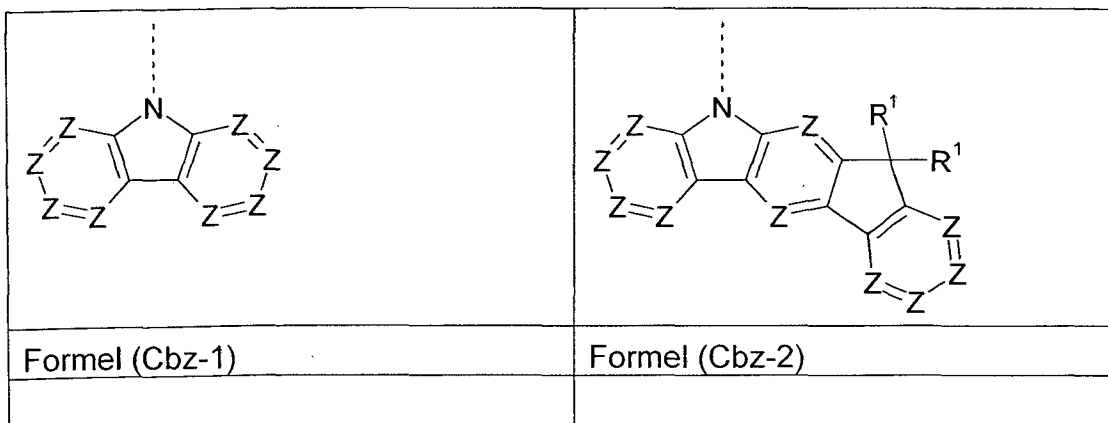
- 17 -

wobei die Gruppen an allen freien Positionen mit Resten  $R^1$  substituiert sein können und wobei die gestrichelten Linien die Bindungen an den Rest der Verbindung kennzeichnen für den Fall, dass die Summe der Indices  $i$  gleich 1 ist und nur eine Gruppe  $E^1$  vorhanden ist. Für den Fall, dass die Summe der Indices  $i$  gleich 2 ist, so dass zwei Gruppen  $E^1$  vorliegen, sind bevorzugt beide Gruppen  $E^1$  an dieselbe Arylgruppe gebunden. Es sind dann entsprechend abgewandelte Gruppen der Formeln (L-1) bis (L-18) heranzuziehen, welche statt zwei gestrichelten Linien entsprechend drei gestrichelte Linien aufweisen, die die Bindungen an den Rest der Formel kennzeichnen.

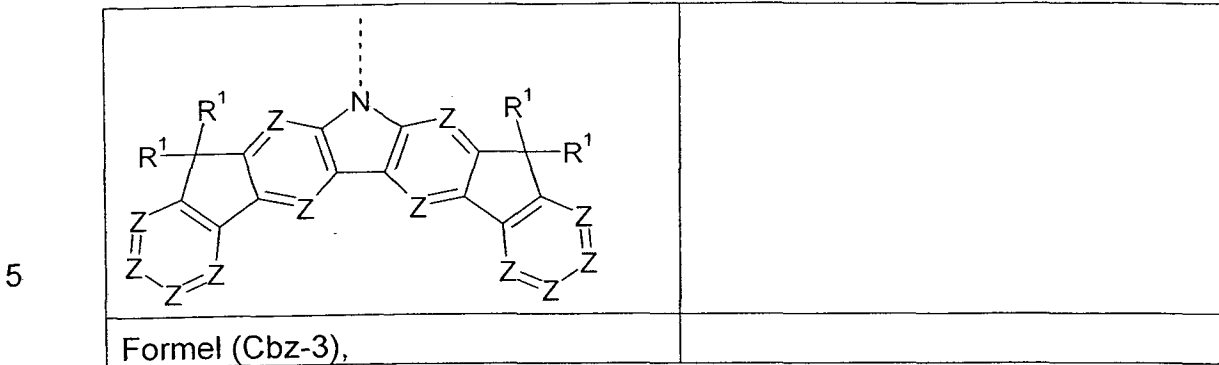
Weiterhin ist es bevorzugt, dass in der Gruppe Cbz keine Gruppen  $=C(R^1)$ - oder  $=C(H)$ - durch  $=N$ - ersetzt sind.

Weiterhin gilt allgemein als bevorzugt, dass nicht mehr als drei Gruppen  $Z$  pro Sechsring gleich  $N$  sind, besonders bevorzugt nicht mehr als zwei Gruppen  $Z$ . Weiterhin bevorzugt sind nicht mehr als zwei benachbarte Gruppen  $Z$  gleich  $N$ . Weiterhin bevorzugt ist  $Z$  gleich  $CR^1$ .

Bevorzugte Gruppen Cbz entsprechen den folgenden Formeln (Cbz-1) bis (Cbz-3)



35



10 wobei die gestrichelte Linie die Bindung an die Gruppe  $R^A$  kennzeichnet, und wobei die auftretenden Gruppen wie oben definiert sind.

15 Bevorzugt ist  $R^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F,  $C(=O)R^2$ , CN,  $Si(R^2)_3$ , 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 genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein können und wobei in

20 aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^1$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.




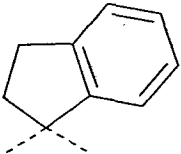
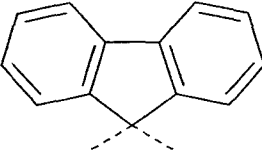
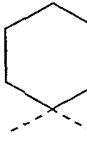
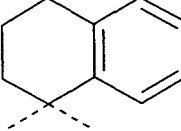
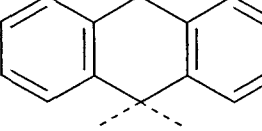
25 Bevorzugt ist  $R^1$ , welches an die Methylengruppe einer Indenogruppe, die Bestandteil einer Gruppe Cbz oder der Indenocarbazolgruppe von Formel (II) ist, gebunden ist, gewählt aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein können, oder die zwei

30 Reste  $R^1$ , die an dieselbe Methylengruppe binden, sind miteinander verknüpft und bilden einen Alkyling mit der Methylengruppe, wobei der Alkyling jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann.

35 Bevorzugte Ausführungsformen von Alkylingen, die durch zwei Reste  $R^1$  an einer Methylengruppe  $-C(R^1)_2-$  in einer Gruppe Cbz, die eine

- 19 -

Indenocarbazolgruppe darstellt, gebildet werden, sind gewählt aus den folgenden Formeln (C-1) bis (C-8)

5			
	Formel (C-1)	Formel (C-2)	Formel (C-3)
10			
	Formel (C-4)	Formel (C-5)	Formel (C-6)
15			
	Formel (C-7)	Formel (C-8),	

20 welche an den freien Positionen jeweils mit Resten  $R^2$  substituiert sein können.

25 Bevorzugt sind für Formel (II) beide Gruppen  $R^A$  jeweils Gruppen der Formel (A). Es kann jedoch für Formel (II) auch ein  $R^A$  eine Gruppe der Formel (A) sein, und das andere  $R^A$  ist gleich  $R^1$ . Für Formel (I) kann  $R^A$  definitionsgemäß nicht gleich  $R^1$  sein, sondern muss Formel (A) entsprechen.

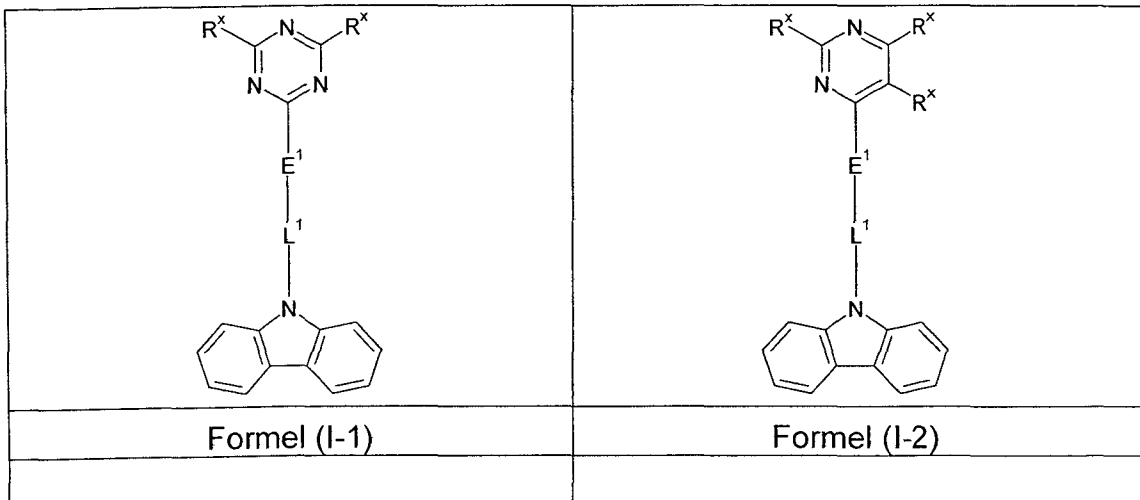
30 Weiterhin bevorzugt ist  $R^2$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F,  $C(=O)R^3$ , CN,  $Si(R^3)_3$ , eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen 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  $-C\equiv C-$ ,  $-R^3C=CR^3-$ ,  $Si(R^3)_2$  oder  $C=O$  ersetzt sein können, oder ein  
35 aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20

- 20 -

aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^2$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

Weiterhin bevorzugt ist  $R^x$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe 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  $R^2$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$  oder  $C=O$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann.

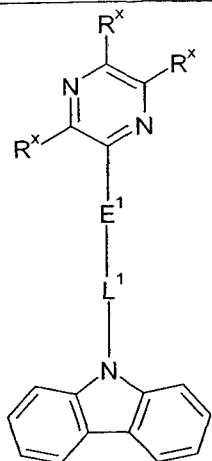
Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) entsprechen einer der folgenden Formeln (I-1) bis (I-24)



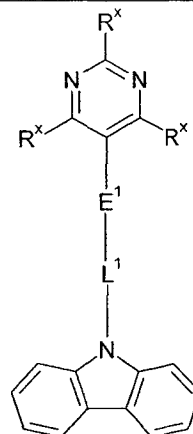
30

35

5



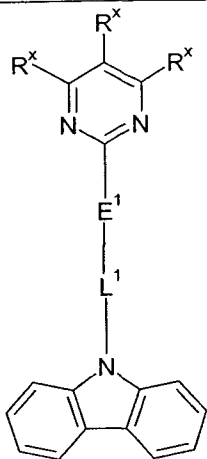
Formel (I-3)



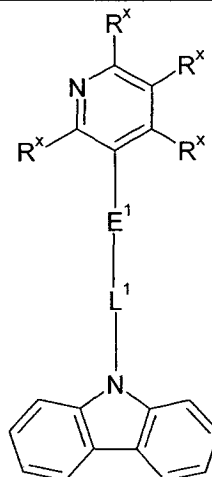
Formel (I-4)

10

15



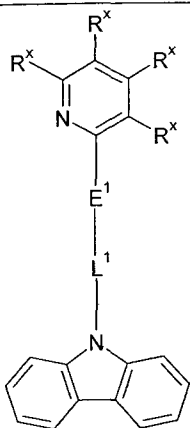
Formel (I-5)



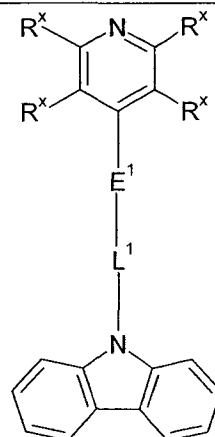
Formel (I-6)

20

25



Formel (I-7)

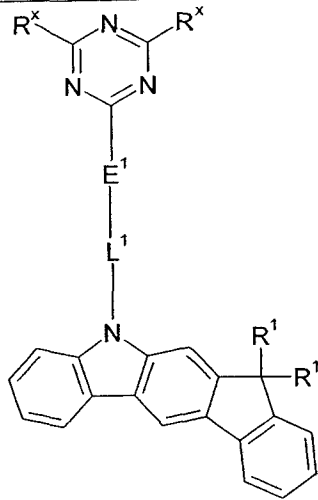


Formel (I-8)

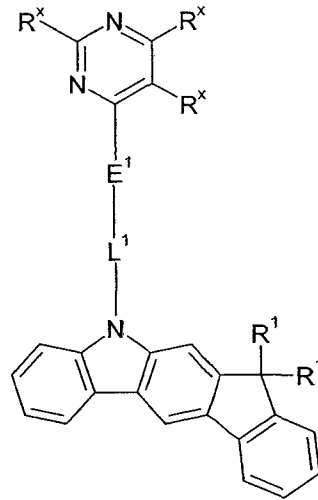
30

35

5



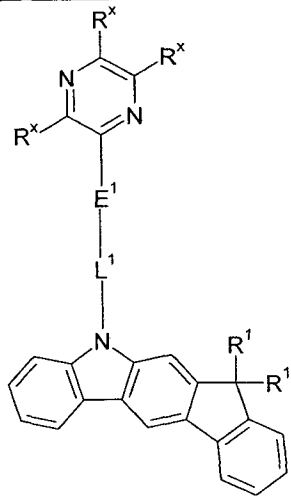
Formel (I-9)



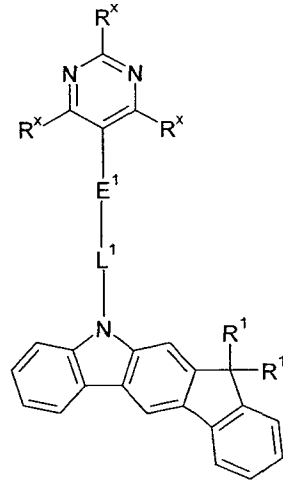
Formel (I-10)

10

15



Formel (I-11)



Formel (I-12)

20

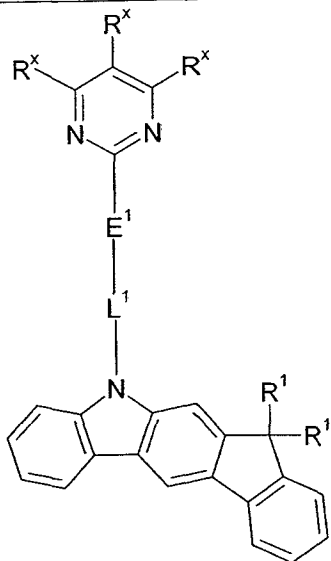
25

30

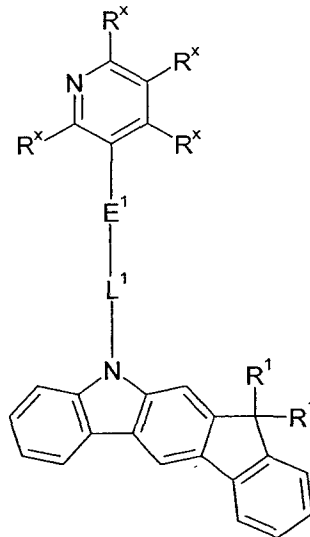
35



5

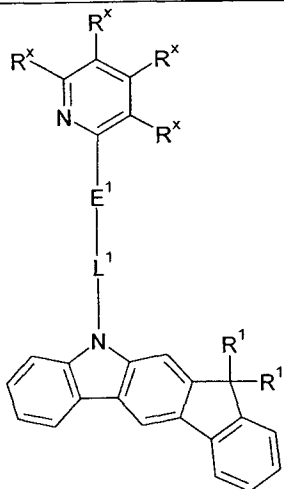


Formel (I-13)

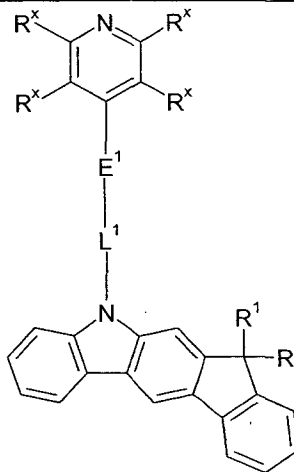


Formel (I-14)

15



Formel (I-15)



Formel (I-16)

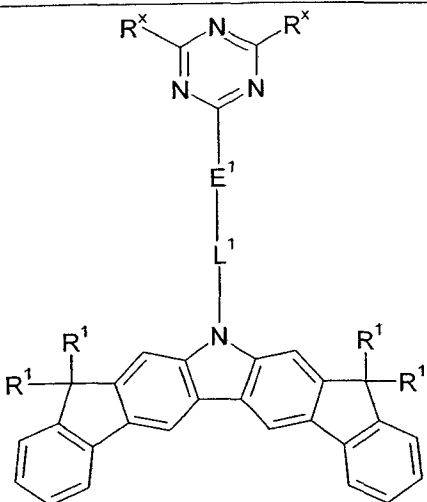
20

25

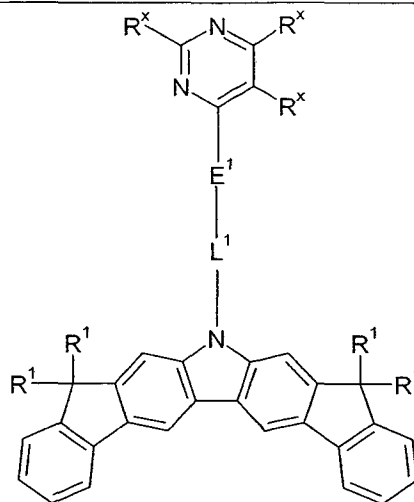
30

35

5



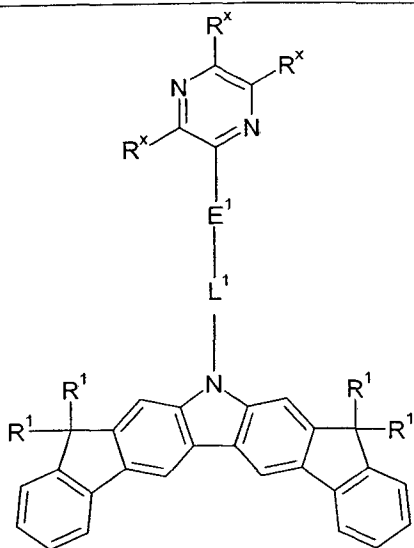
Formel (I-17)



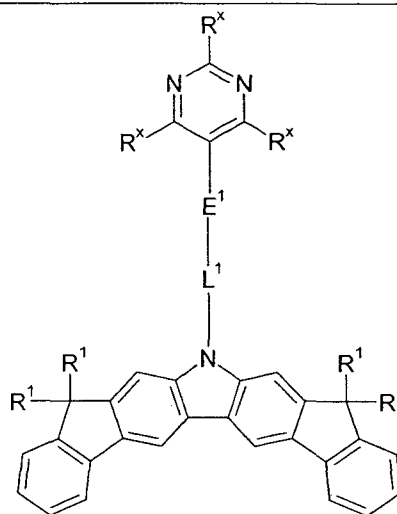
Formel (I-18)

10

15



Formel (I-19)



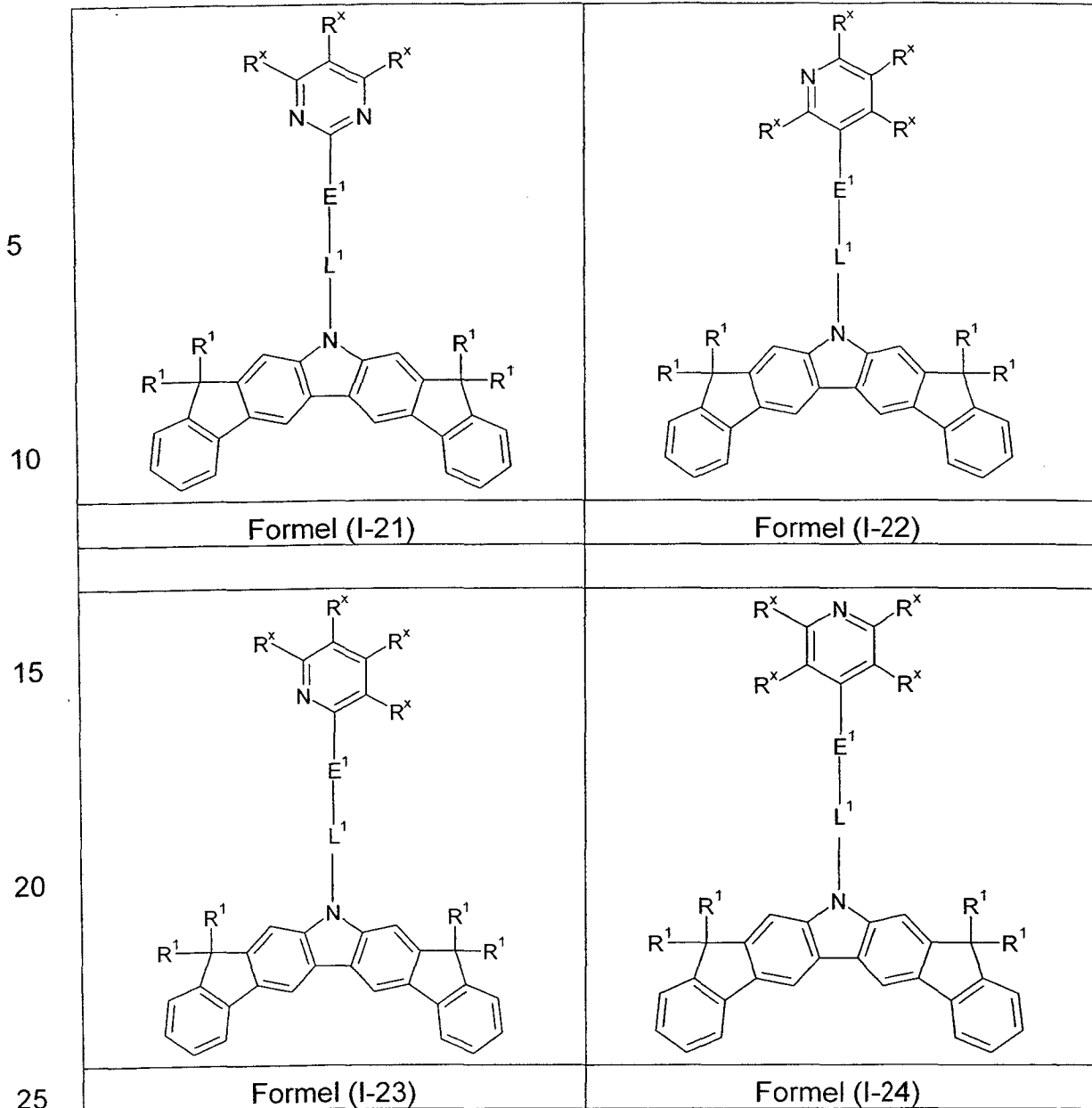
Formel (I-20)

20

25

30

35



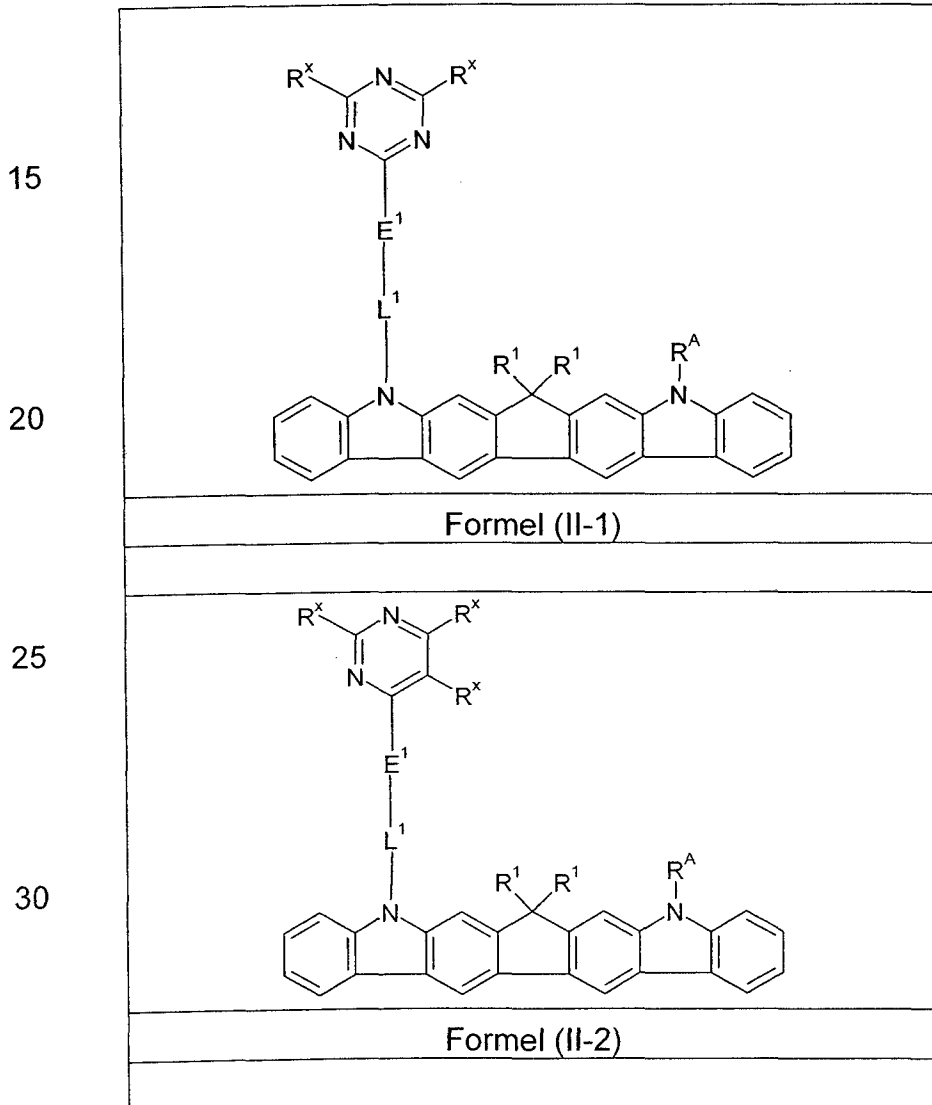
wobei die Verbindungen an allen freien Positionen an den Gruppen Cbz jeweils mit Resten  $R^1$  substituiert sein können, und wobei die auftretenden Gruppen wie oben definiert sind.

Es ist für Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-24) bevorzugt, dass die auftretenden Gruppen definiert sind gemäß ihren bevorzugten Ausführungsformen.

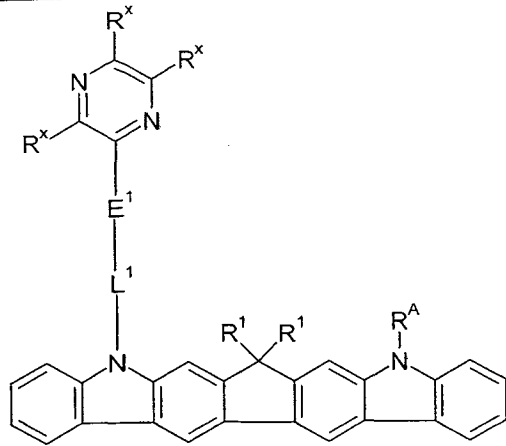
Insbesondere ist es bevorzugt, dass  $E^1$  gewählt ist aus O und S.

Weiterhin insbesondere ist es bevorzugt, dass  $L^1$  gewählt ist aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, wobei die Ringsysteme mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein können. Ganz besonders bevorzugt ist  $R^1$  gewählt aus Gruppen der Formeln (L-1) bis (L-18), wie oben definiert.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (II) entsprechen einer der folgenden Formeln (II-1) bis (II-8)



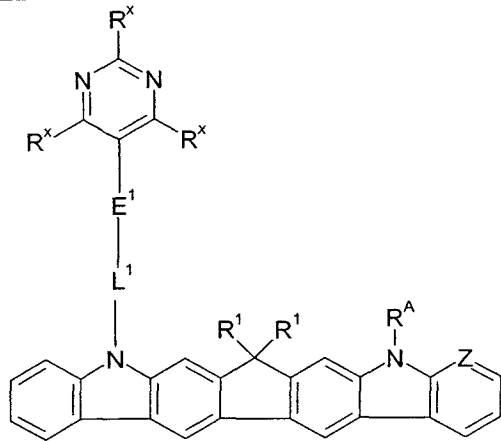
5



Formel (II-3)

10

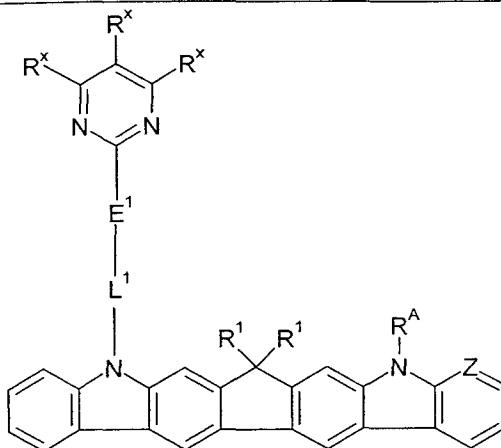
15



Formel (II-4)

20

25

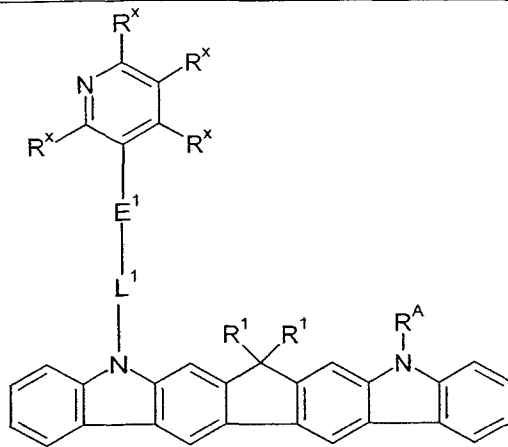


Formel (II-5)

30

35

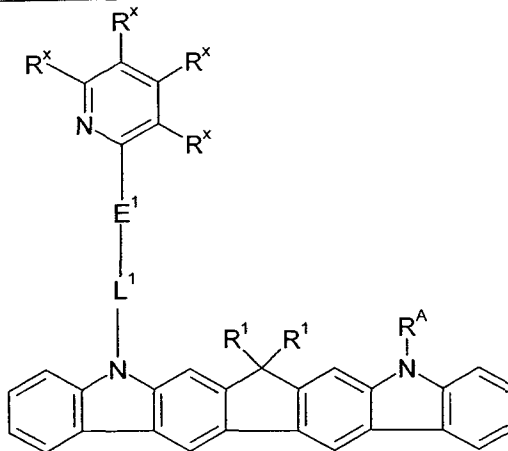
5



10

Formel (II-6)

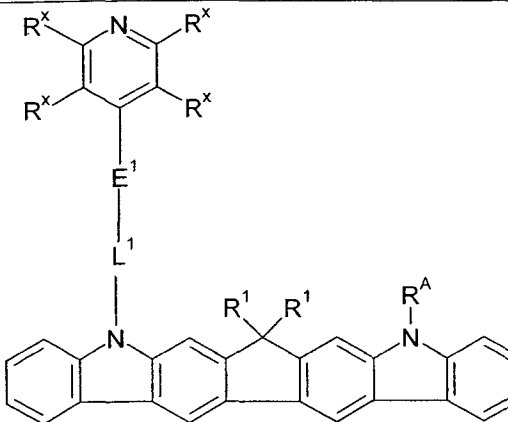
15



20

Formel (II-7)

25



30

Formel (II-8),

35

wobei die Verbindungen an allen unsubstituiert dargestellten Positionen jeweils mit Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können,

- 29 -

und wobei die auftretenden Gruppen wie oben definiert sind,  
und wobei insbesondere  $R^A$  gleich  $R^1$  oder gleich einer Gruppe der Formel  
(A) sein kann.

5 Es ist für Verbindungen der Formeln (II-1) bis (II-8) bevorzugt, dass die  
auftretenden Gruppen definiert sind gemäß ihren bevorzugten  
Ausführungsformen.

10 Bevorzugt ist  $R^A$  in Formeln (II-1) bis (II-8) eine Gruppe der Formel (A).  
Besonders bevorzugt ist  $R^A$  derart gewählt, dass die beiden an die  
Carbazol-Stickstoffatome gebundenen Gruppen gleich sind.

Insbesondere ist es bevorzugt, dass  $E^1$  gewählt ist aus O und S.

15 Weiterhin insbesondere ist es bevorzugt, dass  $L^1$  gewählt ist aus einem  
aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24  
aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt einem aromatischen  
Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, wobei die  
Ringsysteme mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein können.  
20 Ganz besonders bevorzugt ist  $R^1$  gewählt aus Gruppen der Formeln (L-1)  
bis (L-18), wie oben definiert.

Für Verbindungen der Formel (III) ist es allgemein bevorzugt, dass T eine  
Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches  
Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen ist, das mit einem oder  
25 mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist T eine  
Einfachbindung.

30 Für Verbindungen der Formel (III) ist es weiterhin allgemein bevorzugt,  
dass die Gruppen der Einheit der Formel (I) ihren oben angegebenen  
bevorzugten Ausführungsformen entsprechen. Insbesondere bevorzugt  
entsprechen die Einheiten der Formel (I) den oben angegebenen  
bevorzugten Ausführungsformen gemäß Formeln (I-1) bis (I-21).

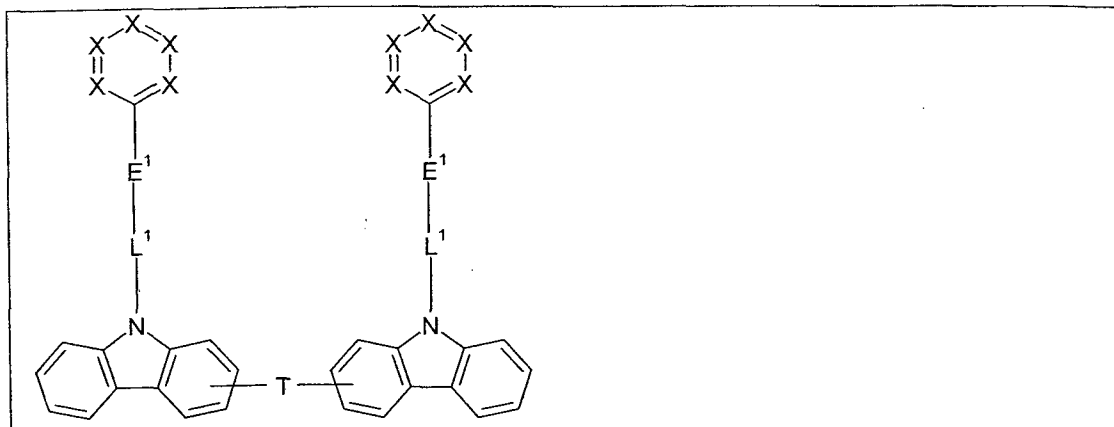
35 Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Gruppe T jeweils an die Gruppe Cbz  
der Einheit gemäß Formel (I) bindet.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Einheiten der Formel (I) in Verbindungen der Formel (III) jeweils gleich gewählt sind.

5 Besonders bevorzugte Ausführungsformen von Verbindungen der Formel (III) entsprechen den folgenden Formeln (III-1) bis (III-5)

10

15

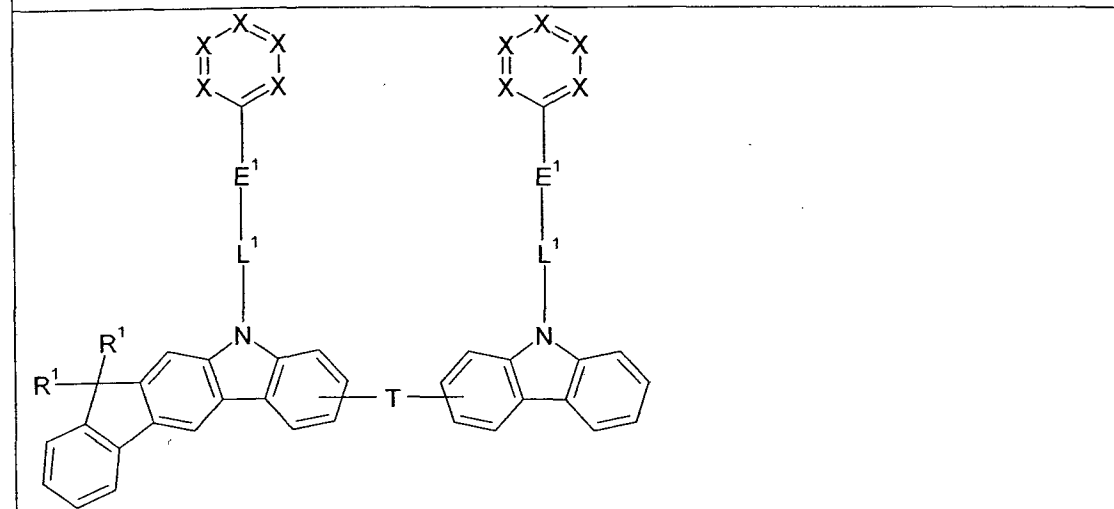


Formel (III-1)

20

25

30

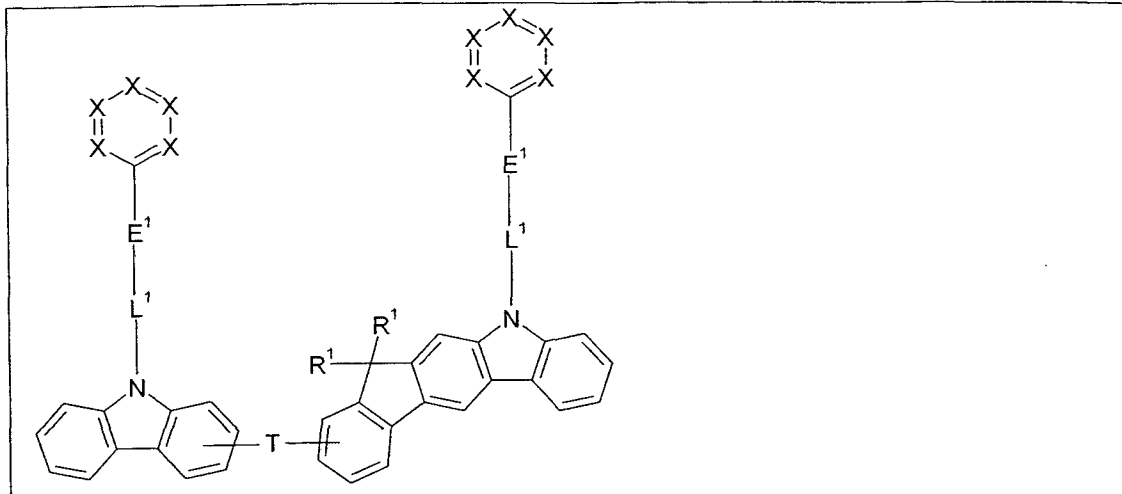


Formel (III-2)

35



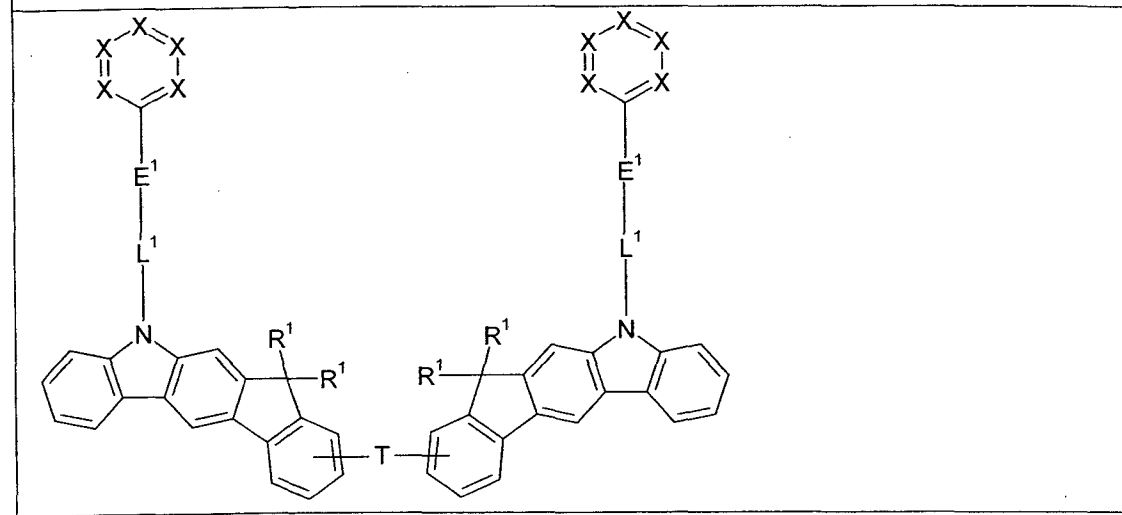
5



10

Formel (III-3)

15



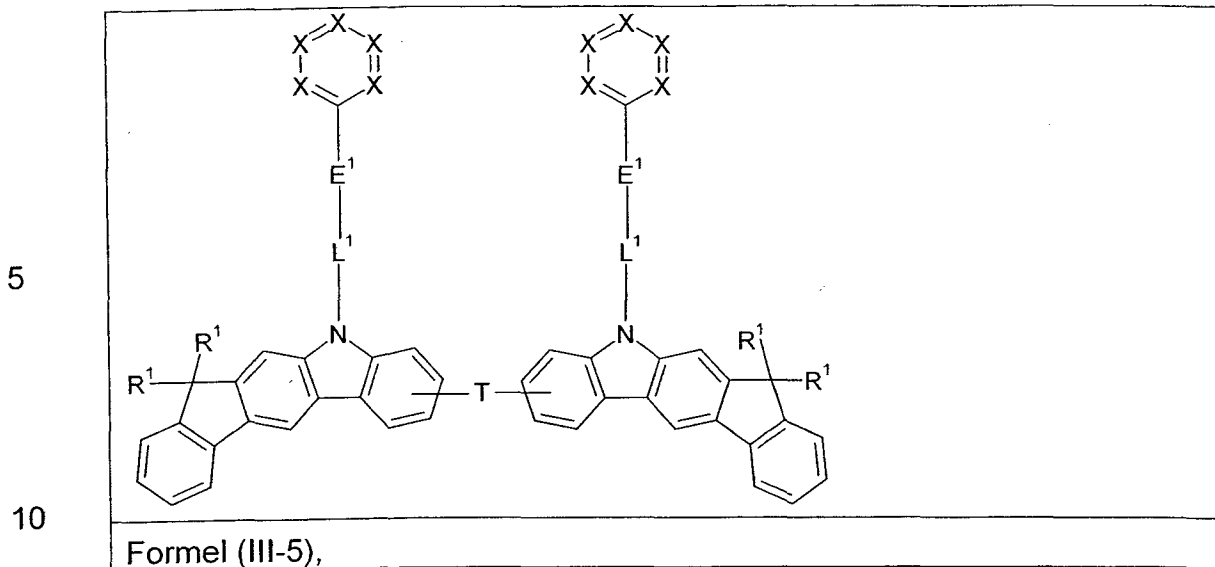
20

Formel (III-4)

25

30

35



wobei die auftretenden Gruppen wie oben definiert sind.

15 Es ist für Verbindungen der Formeln (III-1) bis (III-5) bevorzugt, dass die auftretenden Gruppen definiert sind gemäß ihren bevorzugten Ausführungsformen.

Insbesondere ist es bevorzugt, dass  $E^1$  gewählt ist aus O und S.

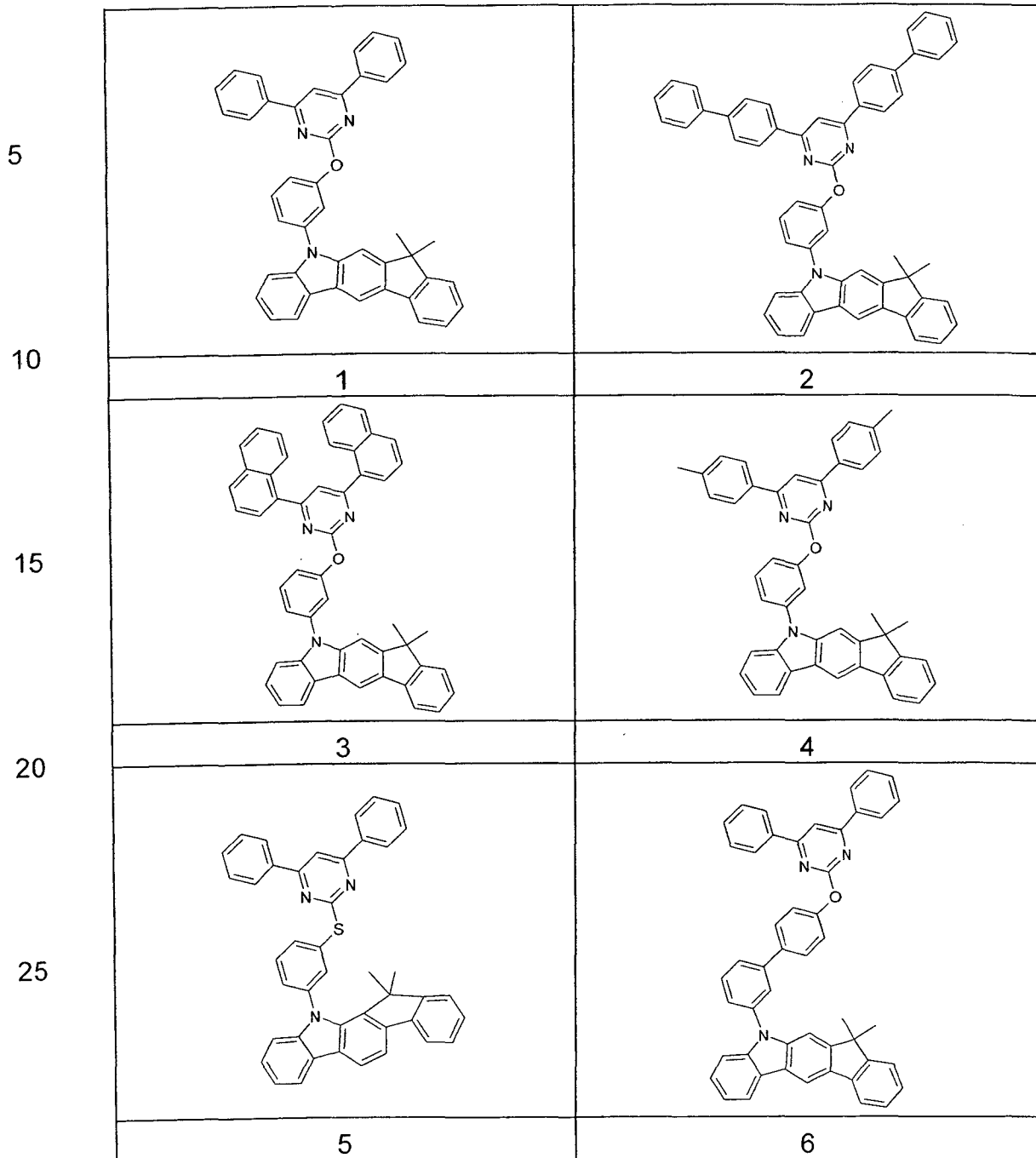
20 Weiterhin insbesondere ist es bevorzugt, dass  $L^1$  gewählt ist aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, wobei die

25 Ringsysteme mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein können. Ganz besonders bevorzugt ist  $R^1$  gewählt aus Gruppen der Formeln (L-1) bis (L-18), wie oben definiert.

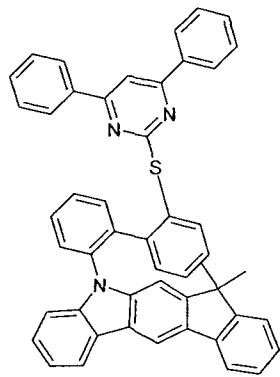
30 Weiterhin insbesondere ist es bevorzugt für Verbindungen der Formeln (III-1) bis (III-5), dass T eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen ist, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist T in Verbindungen der Formel (III-1) bis (III-5) eine Einfachbindung.

35

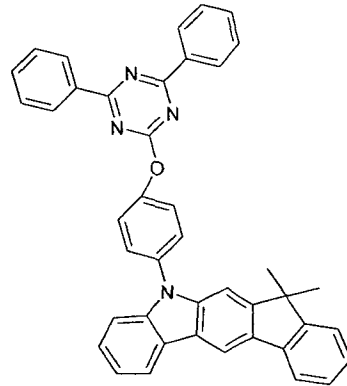
Im Folgenden sind Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen gezeigt:



5

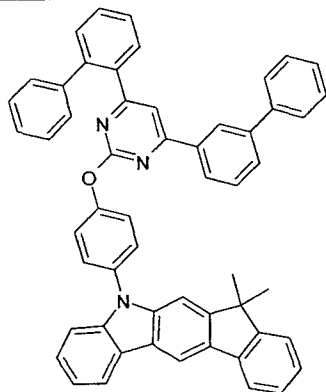


7

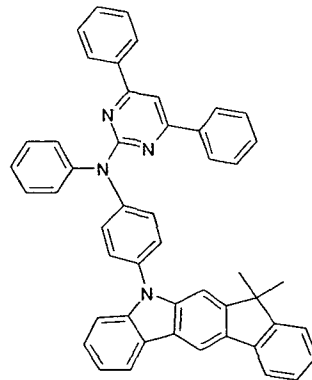


8

10



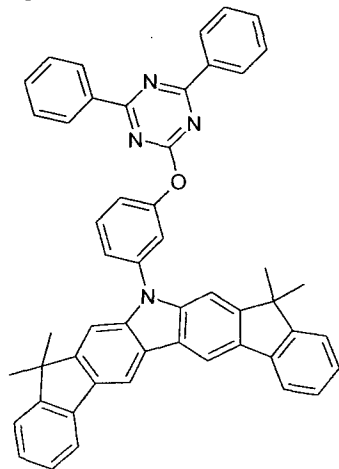
9



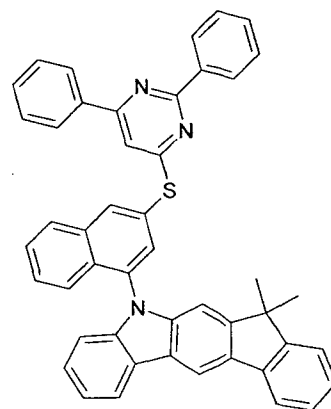
10

15

20



11

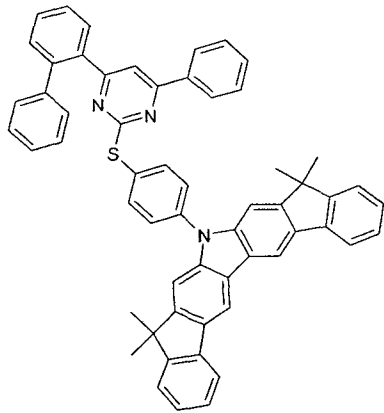


12

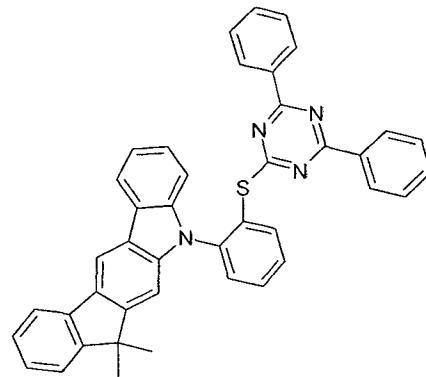
30

35

5

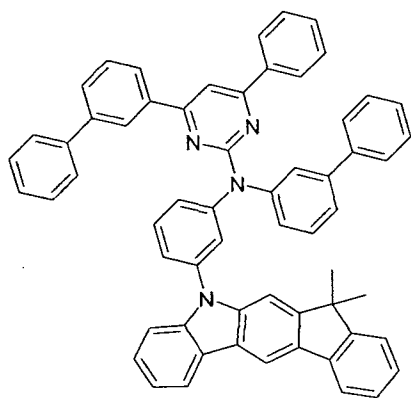


13

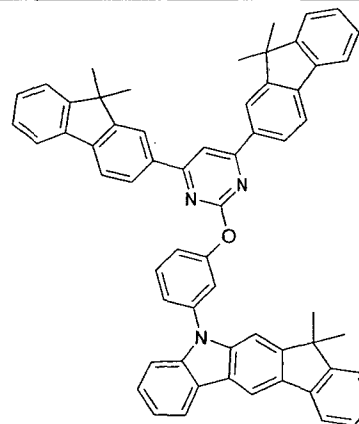


14

10

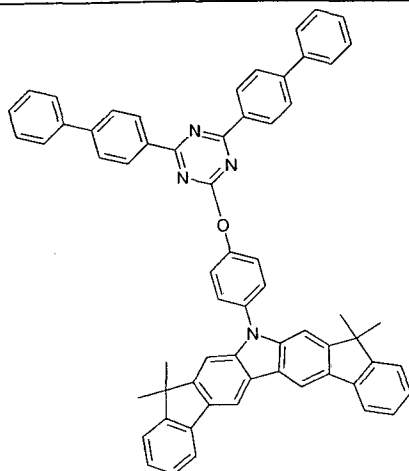


15

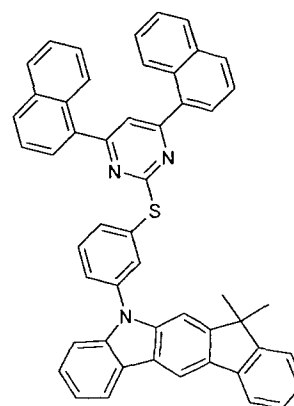


16

20



17

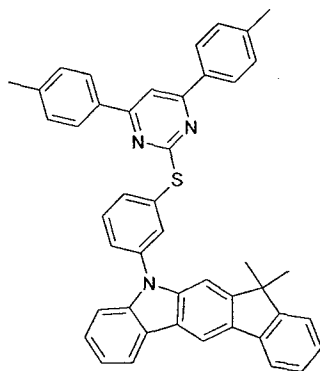


18

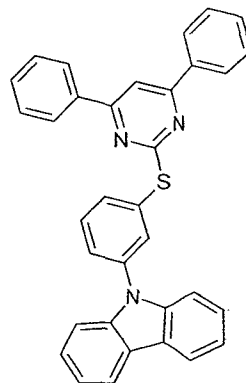
30

35

5

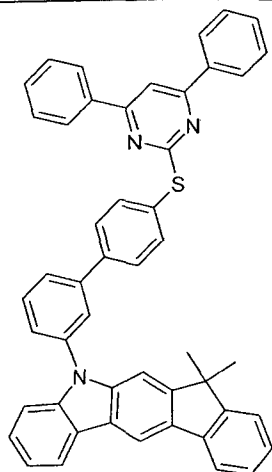


19

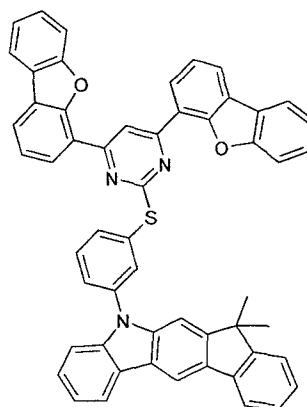


20

10



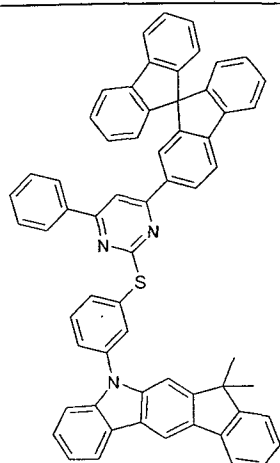
21



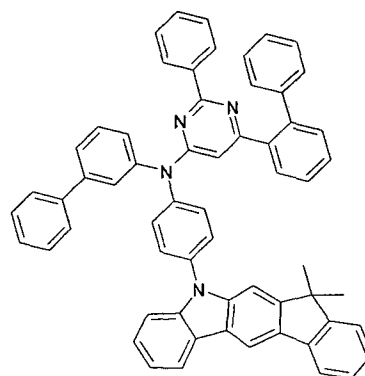
22

15

20



23



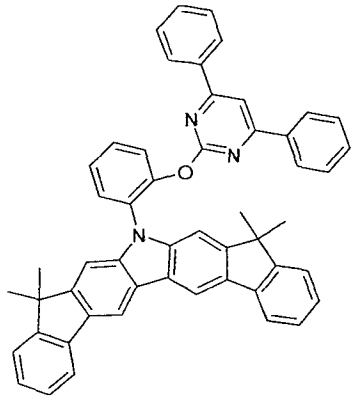
24

25

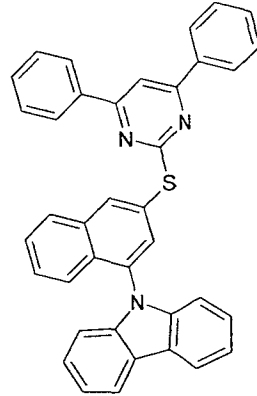
30

35

5

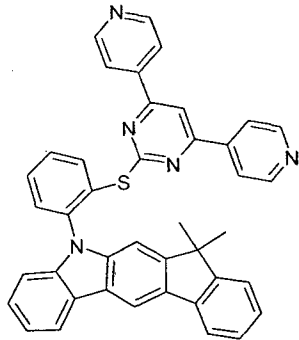


25

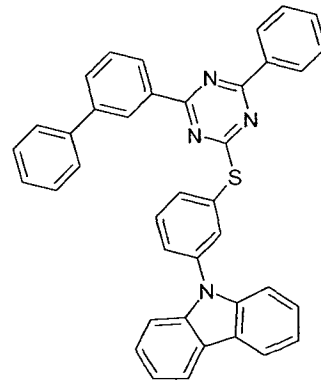


26

10

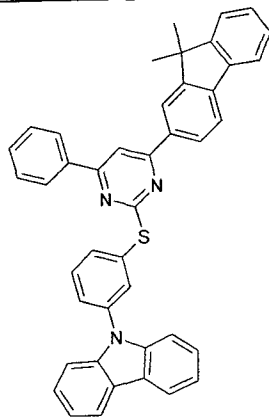


27

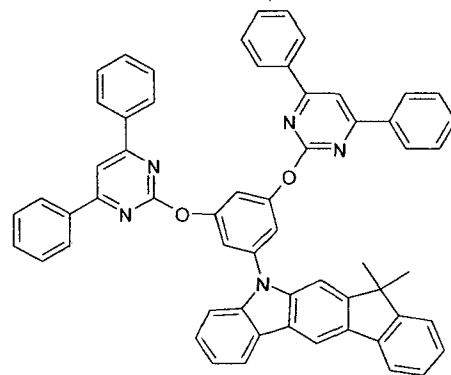


28

20



29

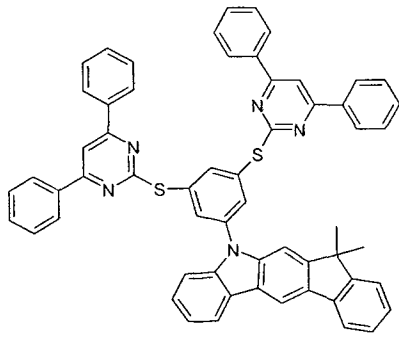


30

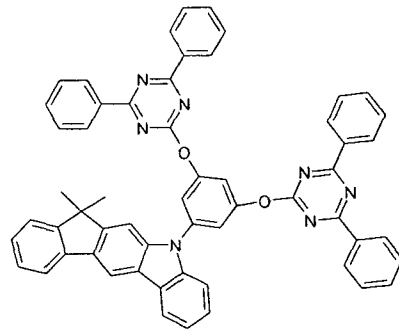
30

35

5

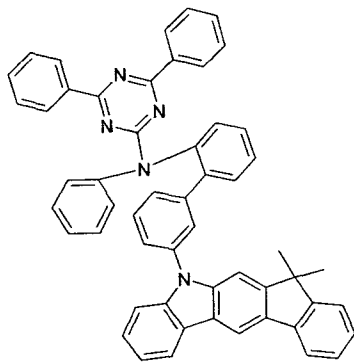


31

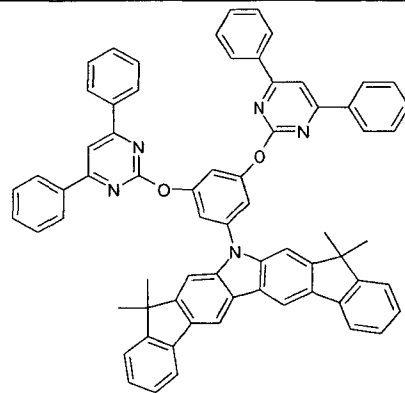


32

10



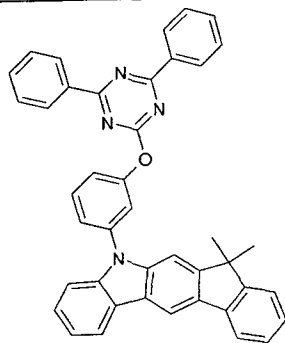
33



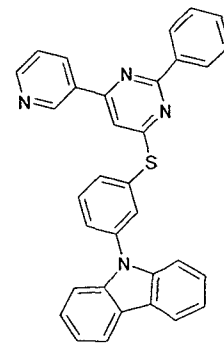
34

15

20



35



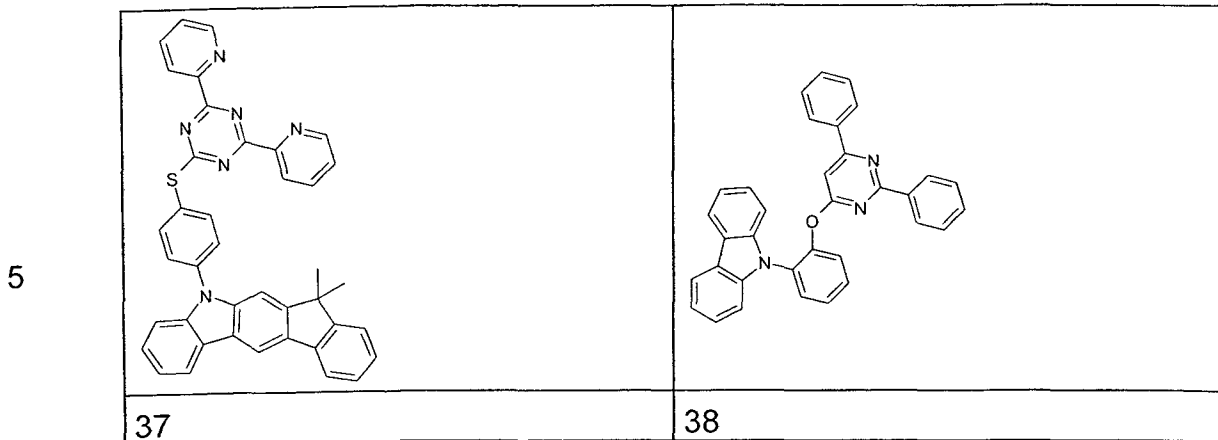
36

25

30

35





10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können durch bekannte organisch-chemische Syntheseverfahren hergestellt werden. Dazu zählen beispielsweise die Hartwig-Buchwald-Kupplung, die Suzuki-Kupplung, Halogenierungsreaktionen und nukleophile Substitutionsreaktionen an elektronenarmen Aromaten.

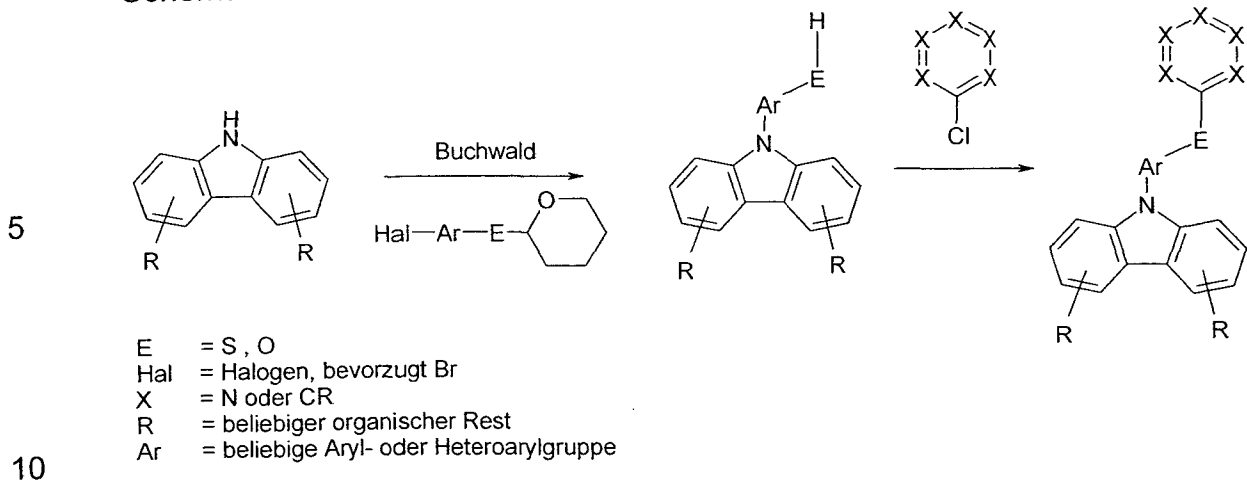
15 Im folgenden werden beispielhafte Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen vorgestellt. Die gezeigten Verfahren sind besonders geeignet, um erfindungsgemäße Verbindungen herzustellen. Es sind jedoch alternative Verfahren denkbar und

20 möglicherweise in bestimmten Fällen vorzuziehen. Entsprechend kann der Fachmann die im Folgenden gezeigten Verfahren im Rahmen seines allgemeinen Fachwissens abwandeln.

25 Schema 1 zeigt die Synthese von erfindungsgemäßen Verbindungen, die eine Sauerstoff- oder Schwefel-funktionalisierte elektronenarme Heteroarylgruppe aufweisen. Hierzu wird zunächst an ein Carbazolderivat in einer Buchwald-Kupplung ein geschütztes Sauerstoff- oder Schwefel-funktionalisierter Linker gekuppelt. Nach Entschützung wird dieser mit

30 einem elektronenarmen Heteroaromaten in einer Substitutionsreaktion umgesetzt. Dabei wird eine erfindungsgemäße Verbindung erhalten, die jedoch noch weiter funktionalisiert und modifiziert werden kann.

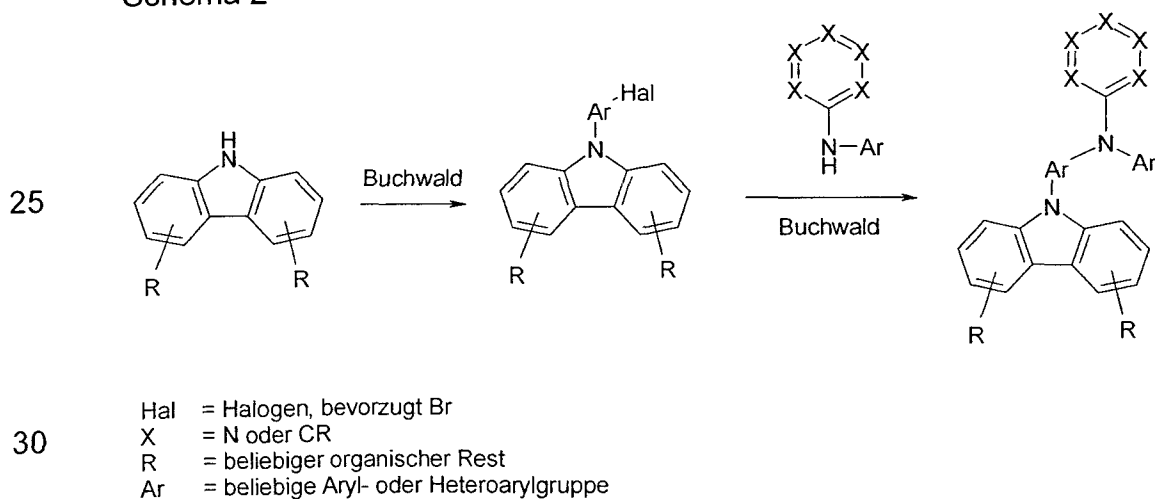
## Schema 1



15

Schema 2 zeigt die Synthese von Verbindungen, die eine Stickstoff-funktionalisierte elektronenarme Heteroarylgruppe aufweisen. Hierzu wird zunächst in einer Buchwald-Kupplung ein Halogen-substituierter Linker an das Carbazolderivat gekuppelt. Anschließend wird in einer zweiten Buchwald-Reaktion mit einer Aminogruppe gekuppelt, die mit einer elektronenarmen Heteroarylgruppe funktionalisiert ist. Dabei wird eine erfindungsgemäße Verbindung erhalten, die jedoch noch weiter funktionalisiert und modifiziert werden kann.

## Schema 2



Zur Herstellung von dimeren Verbindungen nach Formel (III) kann von entsprechenden abgewandelten Ausgangsverbindungen ausgegangen werden. Alternativ können nach Schema 1 oder 2 erhaltene monomere

Verbindungen funktionalisiert und zu dimeren Verbindungen gekuppelt bzw. erweitert werden.

Es wird weiterhin angemerkt, dass anstelle von den gezeigten Carbazolen auch Indenocarbazole als Ausgangsmaterialien verwendet werden können, wobei dann die entsprechenden Indenocarbazol-Derivate als erfindungsgemäße Verbindungen erhalten werden.

Zusammenfassend ist weiterer Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), (II) oder (III), dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktion eingesetzt wird.

Bevorzugt ist die Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktion eine Hartwig-Buchwald-Kupplung, welche besonders bevorzugt am Stickstoffatom des Carbazolderivats stattfindet.

Weiterhin bevorzugt wird die elektronenarme Heteroarylgruppe durch eine Hartwig-Buchwald-Reaktion eingeführt, wenn sie mit einer Aminogruppe substituiert ist, und durch eine nukleophile aromatische Substitutionsreaktion eingeführt, wenn sie in der Verbindung der Formel (I), (II) oder (III) mit einem Sauerstoff oder Schwefel substituiert ist.

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.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I), (II) oder (III) mit  $R^1$  oder  $R^x$  substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) 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 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), (II) oder (III) 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), (II) oder (III) 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), (II) oder (III) in Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III) 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 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 1992/18552), Carbazolen (z. B. gemäß

5 WO 04/070772 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.

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

20 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), (II) oder (III) 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:

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

30 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.

- 44 -

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 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 hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive 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.

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon,  $\alpha$ -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethyl-ether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-

- 45 -

Isopropylnaphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-Dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösemittel.

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

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Die Verbindungen können, unter anderem abhängig von der Substitution, in unterschiedlichen Funktionen und/oder Schichten eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Verbindungen als Hostmaterialien, bevorzugt als Hostmaterialien für  
20 phosphoreszierende Emittter, oder als Elektronentransportmaterialien eingesetzt.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III) in elektronischen Vorrichtungen. Dabei sind die elektronischen Vorrichtungen bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend 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),  
30 organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und besonders bevorzugt ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

35

- 46 -

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine elektronische Vorrichtung, enthaltend Anode, Kathode sowie mindestens eine organische Schicht, wobei die organische Schicht mindestens eine Verbindung der Formel (I), (II) oder (III) enthält. Dabei ist die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt aus den oben genannten Vorrichtungen und besonders bevorzugt eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED).

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, 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*), Auskopplungsschichten 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 in den jeweiligen Schichten und Funktionen bevorzugt eingesetzten Verbindungen werden in späteren Abschnitten explizit offenbart.

Die Abfolge der Schichten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ist bevorzugt wie folgt:

Anode

Lochinjektionsschicht

Lochtransportschicht

optional 1, 2 oder 3 weitere Lochtransportschichten, bevorzugt 2 weitere Lochtransportschichten

emittierende Schicht

Elektronentransportschicht

Elektroneninjektionsschicht

Kathode.



- 47 -

Dabei soll erneut darauf hingewiesen werden, dass nicht alle der genannten Schichten vorhanden sein müssen, und/oder dass zusätzlich weitere Schichten vorhanden sein können.

5 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  
10 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 bevorzugt mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) enthält und wobei die drei Schichten blaue,  
15 grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Alternativ und/oder zusätzlich können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in der Elektronentransportschicht oder in einer anderen Schicht vorhanden sein. Es soll angemerkt werden, dass sich für die Erzeugung von weißem Licht anstelle mehrerer farbig  
20 emittierender Emitterverbindungen auch eine einzeln verwendete Emitterverbindung eignen kann, welche in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert.

25 Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend einen oder mehrere phosphoreszierende Dotanden eingesetzt wird. Dabei kann die Verbindung in unterschiedlichen Schichten, bevorzugt in einer Elektronentransportschicht oder in einer emittierenden Schicht verwendet  
30 werden.

Vom Begriff phosphoreszierende Emitter sind gemäß der vorliegenden Anmeldung Verbindungen umfasst, bei denen die Lichtemission durch einen spin-verbotenen Übergang erfolgt, beispielsweise einen Übergang aus einem angeregten Triplettzustand oder einem Zustand mit einer  
35 höheren Spinquantenzahl, wie einem Quintett-Zustand.

Als phosphoreszierende Dotanden 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 phosphoreszierende Dotanden 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.

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

Beispiele für phosphoreszierende Dotanden können den Anmeldungen WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 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, zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen in OLEDs einsetzen. Weitere Beispiele für geeignete phosphoreszierende Dotanden können der in einem späteren Abschnitt folgenden Tabelle entnommen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III) als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht in Kombination mit einem oder mehreren Dotanden, vorzugsweise phosphoreszierenden Dotanden, eingesetzt.

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.

- 5 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.-%.
- 10 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.-%.
- 15 Eine emittierende Schicht einer organischen Elektrolumineszenz-vorrichtung 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
- 20 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.
- 25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I), (II) oder (III) 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 Materialien ein Material mit Lochtransportierenden
- 30 Eigenschaften und das andere Material ein Material mit elektronen-transportierenden Eigenschaften dar. 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. Bevorzugt werden Mixed-
- 35 Matrix-Systeme in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenz-

- 50 -

vorrichtungen eingesetzt. Genauere Angaben zu Mixed-Matrix-Systemen sind unter anderem in der Anmeldung WO 2010/108579 enthalten.

Die Mixed-Matrix-Systeme können einen oder mehrere Dotanden umfassen. Die Dotandverbindung bzw. die Dotandverbindungen  
5 zusammen haben erfindungsgemäß einen Anteil von 0.1 bis 50.0 Vol.-% an der Gesamtmischung und bevorzugt einen Anteil von 0.5 bis 20.0 Vol.-% an der Gesamtmischung. Entsprechend haben die Matrix-  
komponenten zusammen einen Anteil von 50.0 bis 99.9 Vol.-% an der Gesamtmischung und bevorzugt einen Anteil von 80.0 bis 99.5 Vol.-% an  
10 der Gesamtmischung.

Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixkomponenten eines Mixed-Matrix-Systems verwendet werden können, sind ausgewählt aus den unten  
15 angegebenen bevorzugten Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden oder den bevorzugten Matrixmaterialien für fluoreszierende Dotanden, je nachdem welche Art von Dotand im mixed-Matrix-System eingesetzt wird.

20 Bevorzugte phosphoreszierende Dotanden zur Verwendung in Mixed-Matrix-Systemen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen sind die in einer folgenden Tabelle aufgeführten phosphoreszierenden Dotanden.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (I), (II) oder (III) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht oder Elektroneninjectionsschicht oder Lochblockierschicht eingesetzt. Dabei kann die emittierende Schicht  
fluoreszierende und/oder phosphoreszierende Emitter enthalten.

30

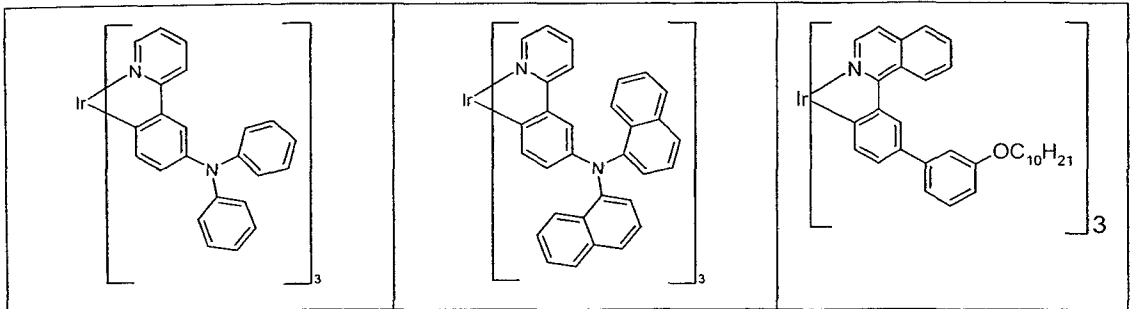
Im Folgenden werden die in den erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen bevorzugt eingesetzten weiteren Funktionsmaterialien aufgeführt.

35

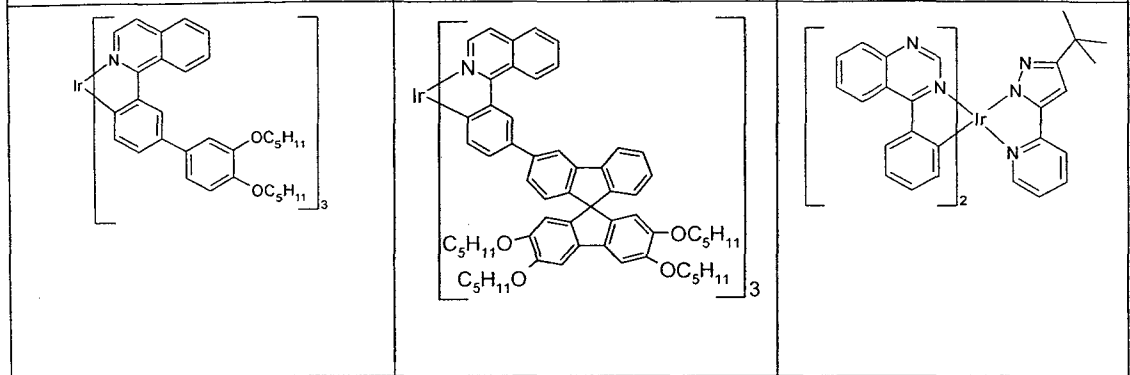
Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen stellen besonders geeignete phosphoreszierende Dotanden dar.

5			
10			
15			
20			
25			
30			

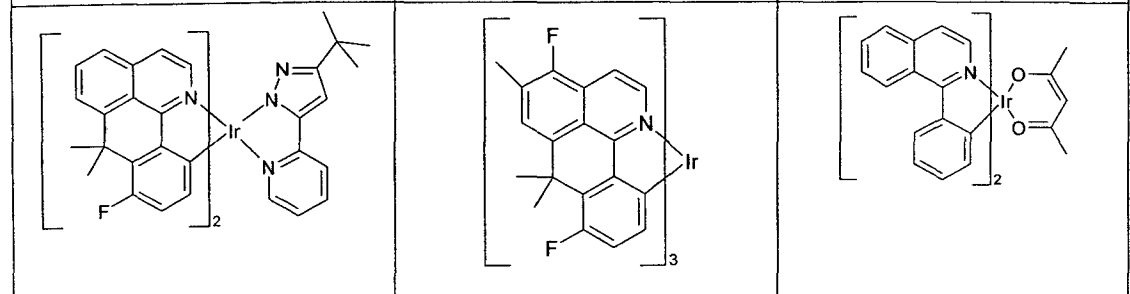
5



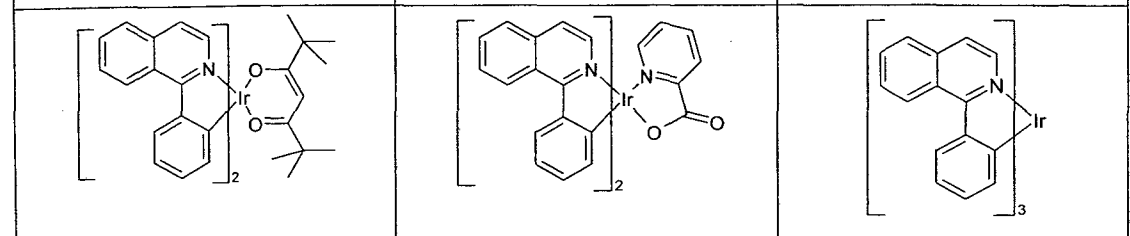
10



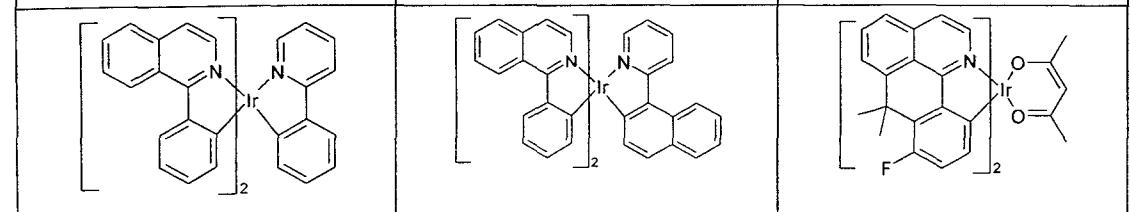
15



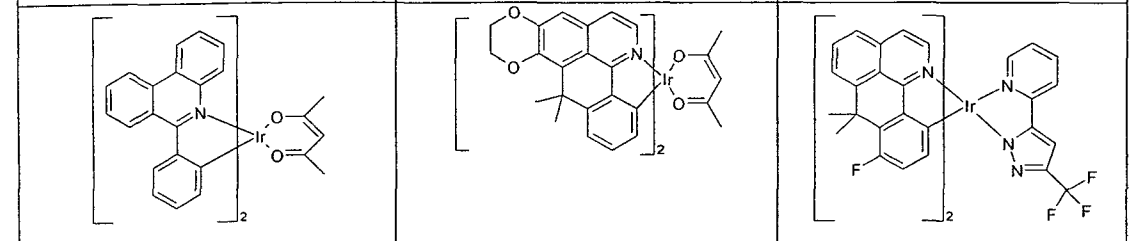
20



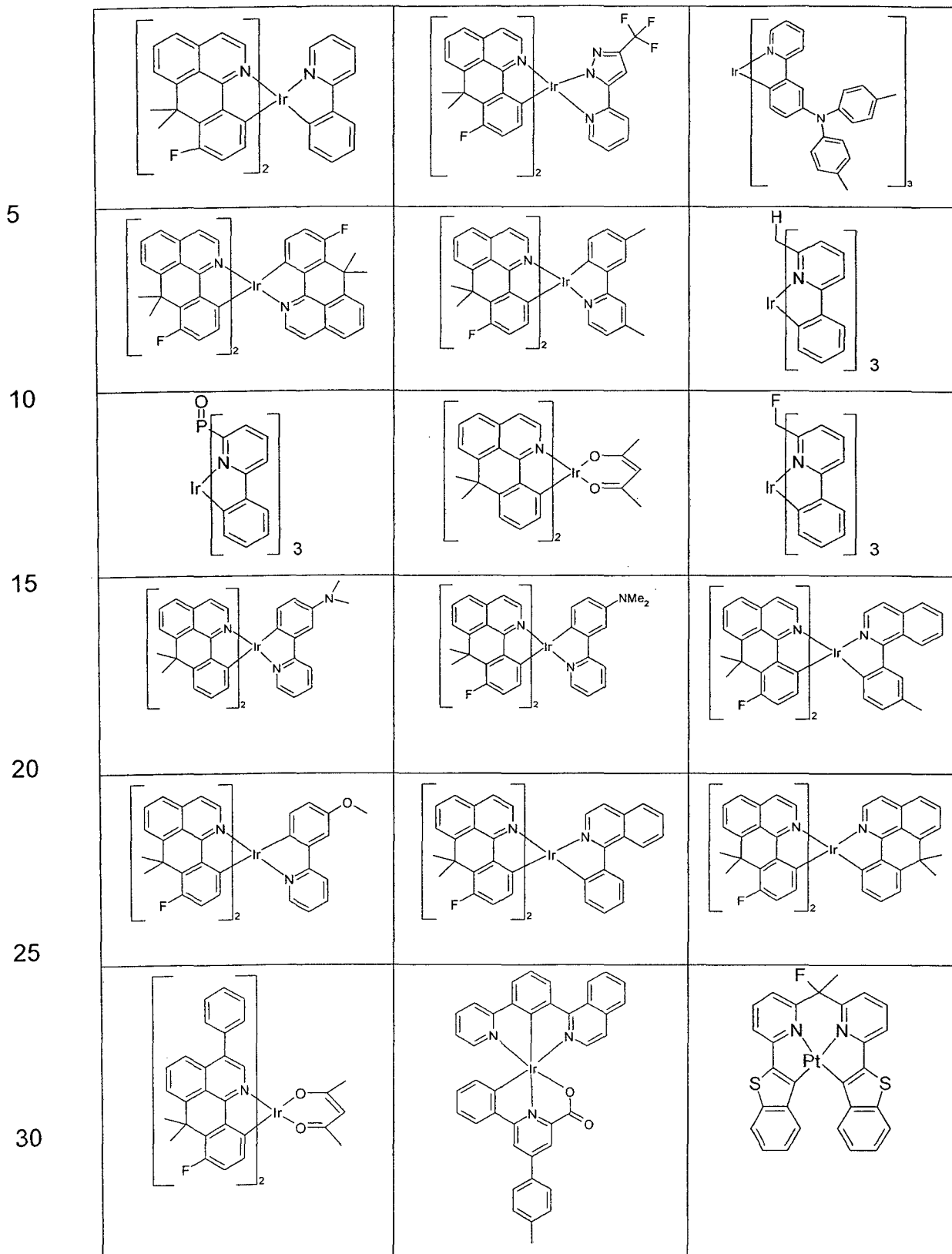
25



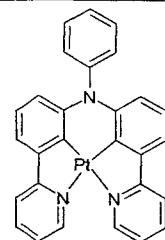
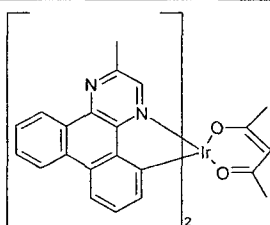
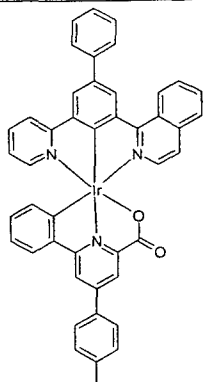
30



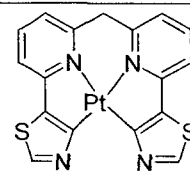
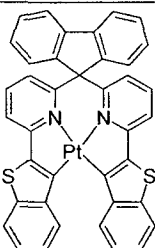
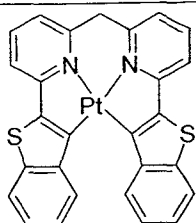
35



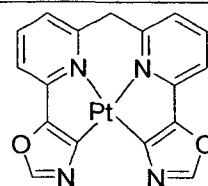
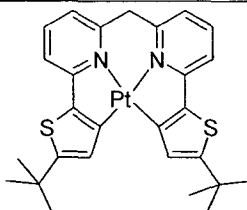
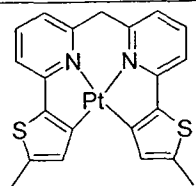
5



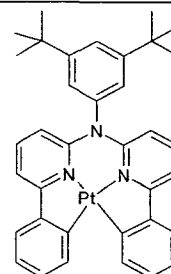
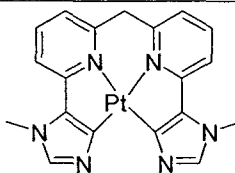
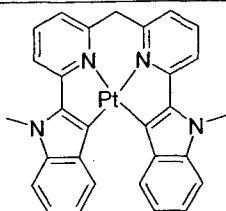
10



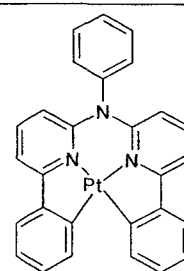
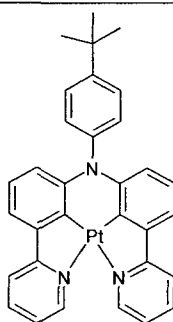
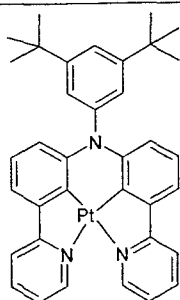
15



20



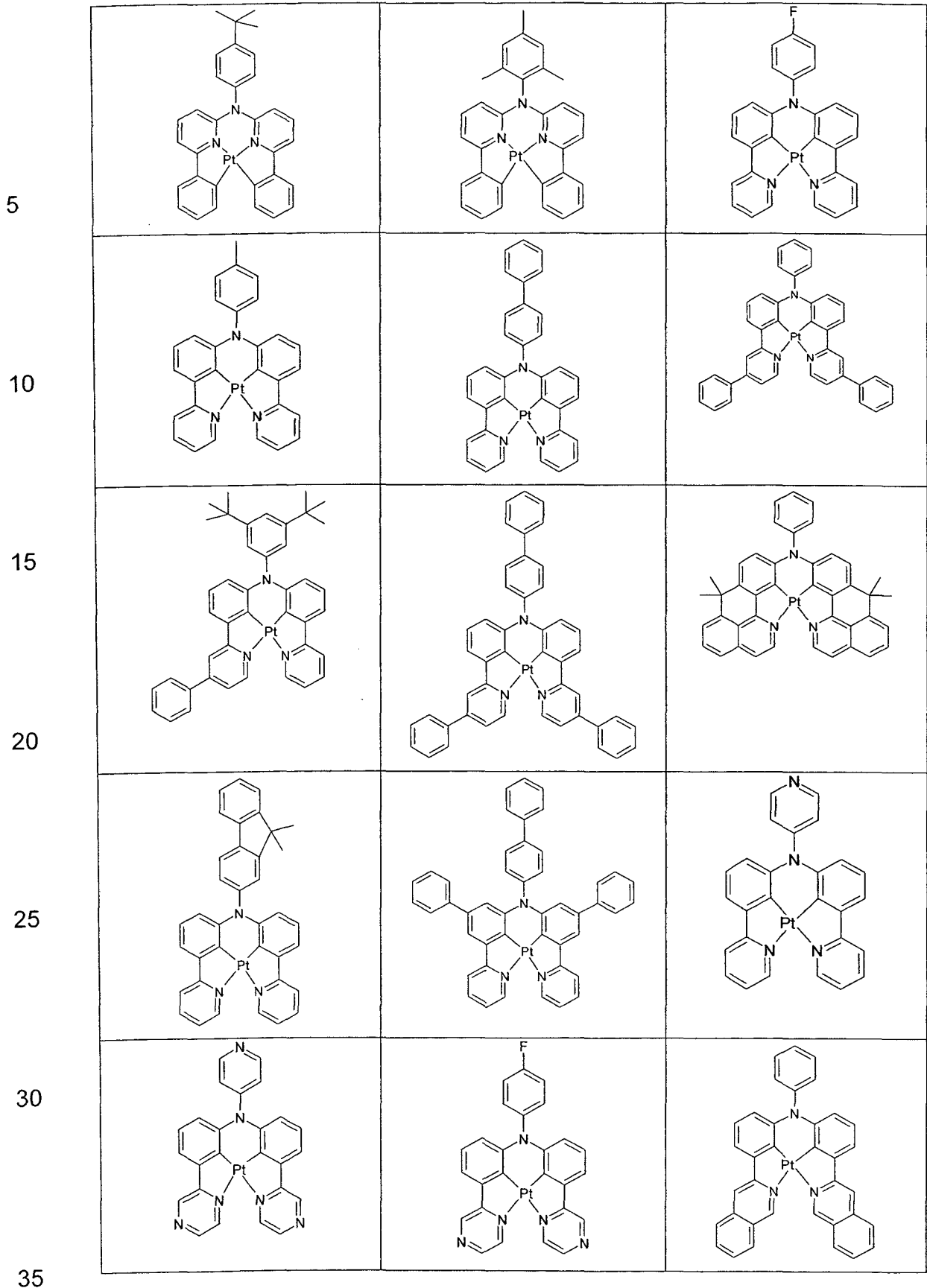
25

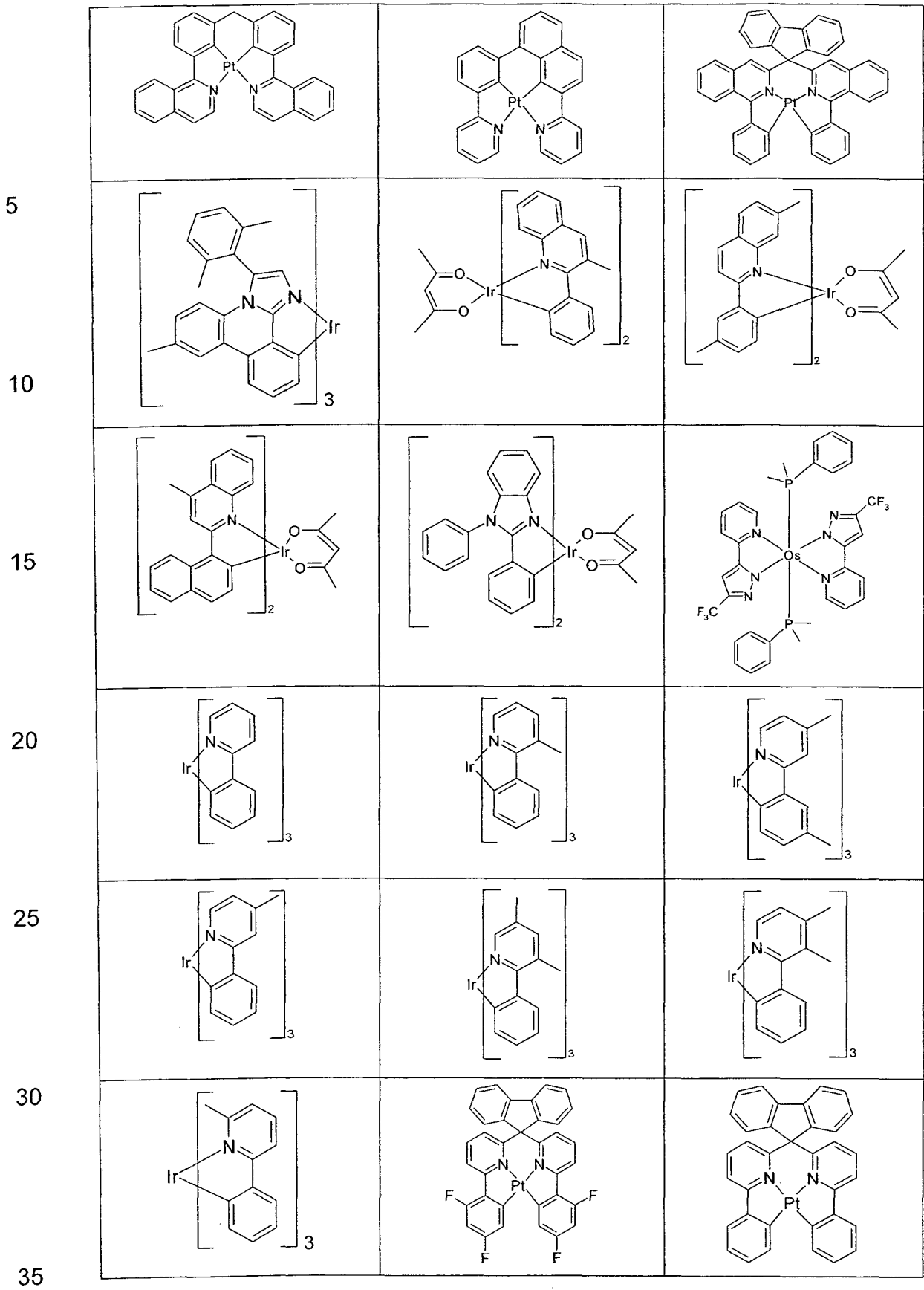


30

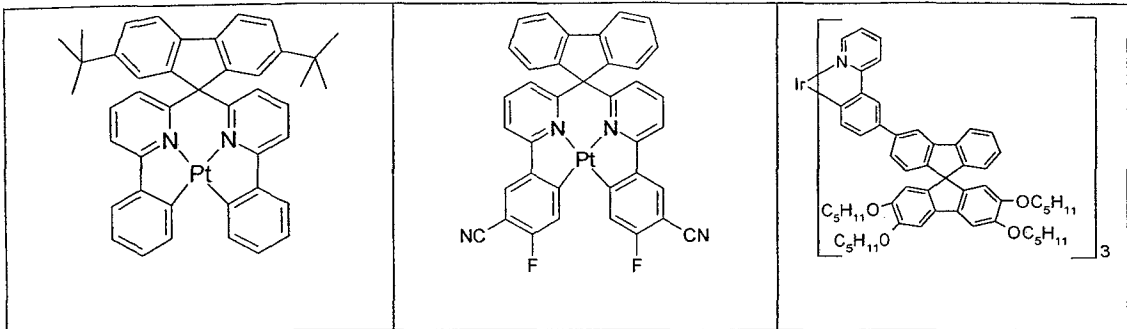
35



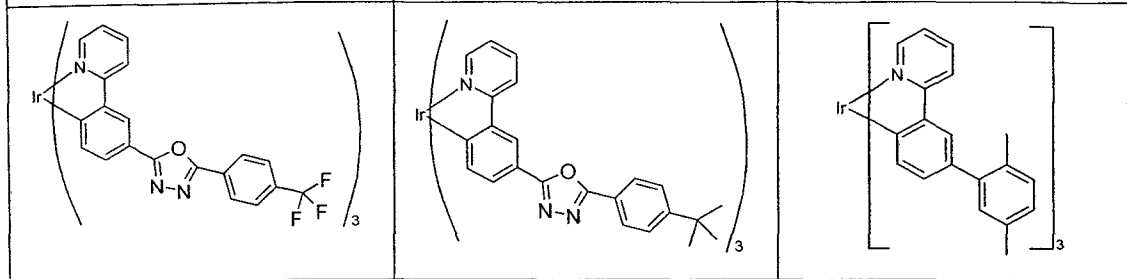




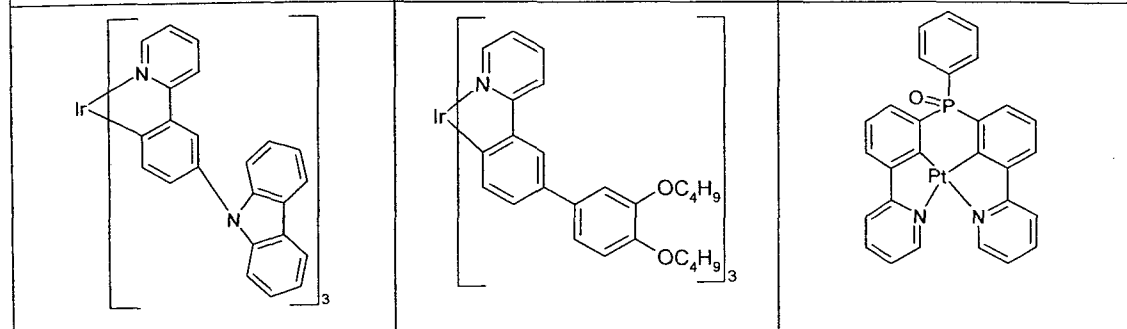
5



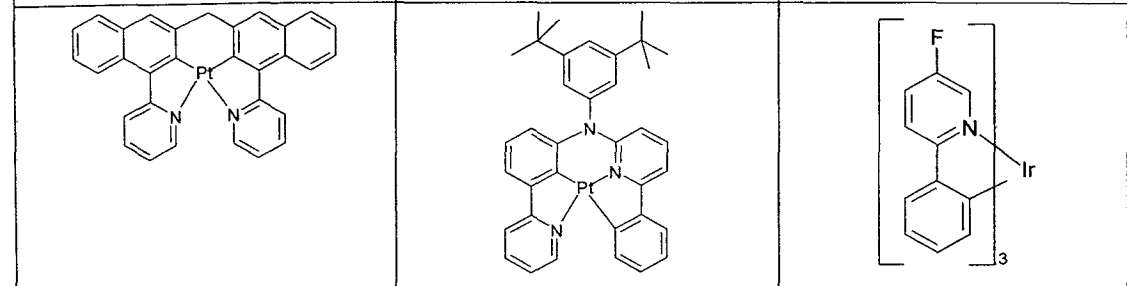
10



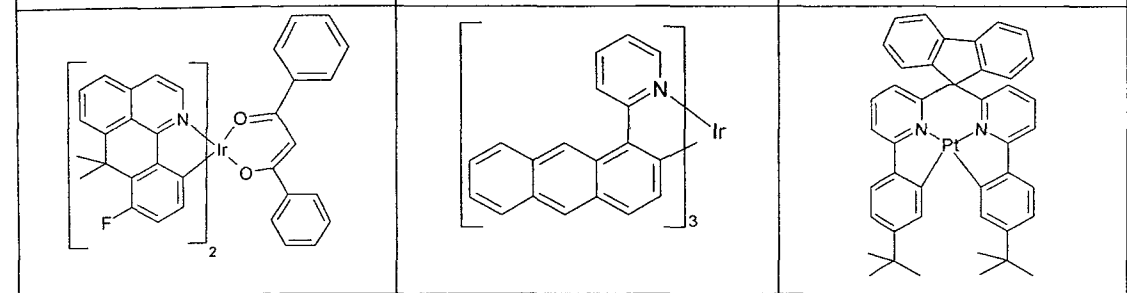
15



20

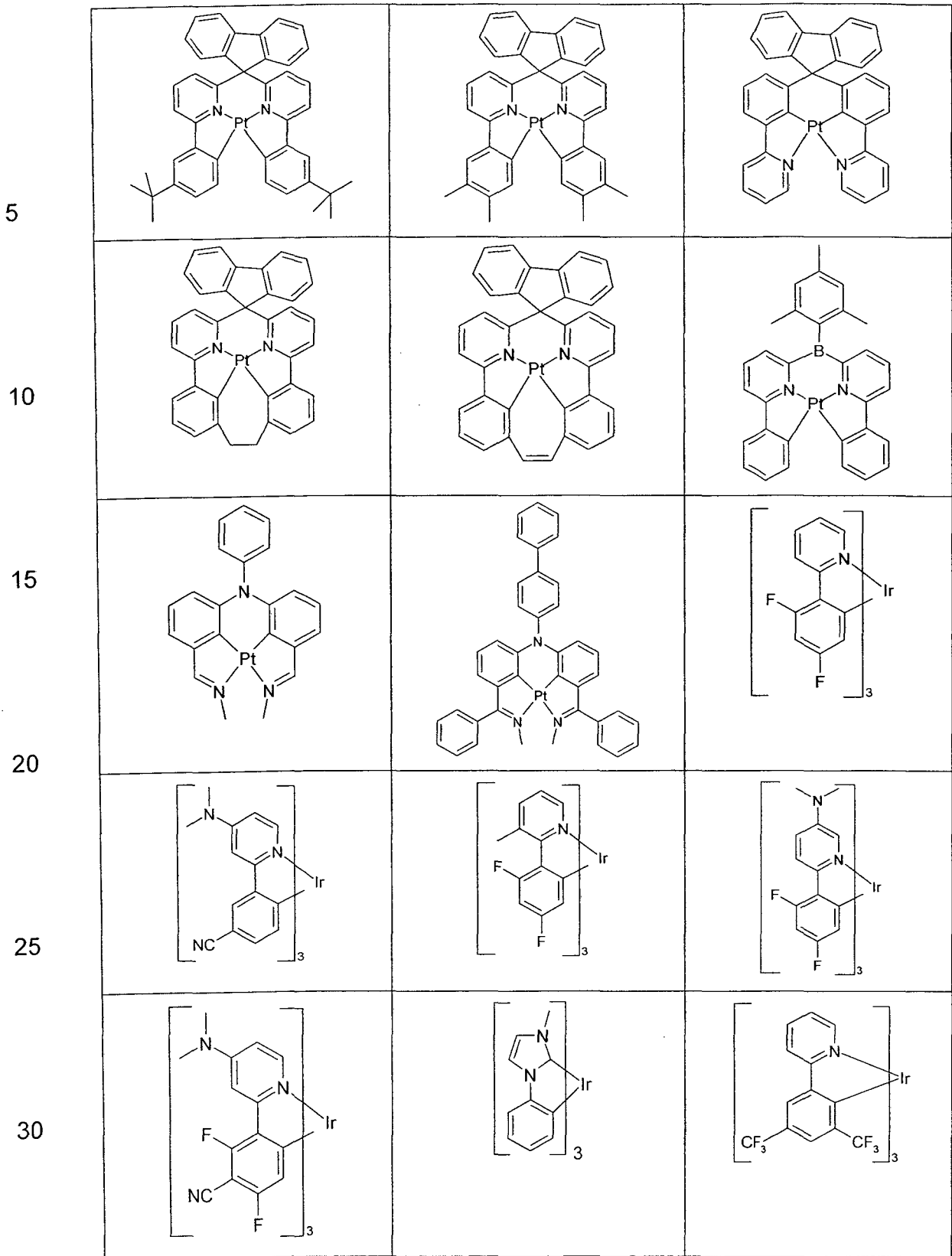


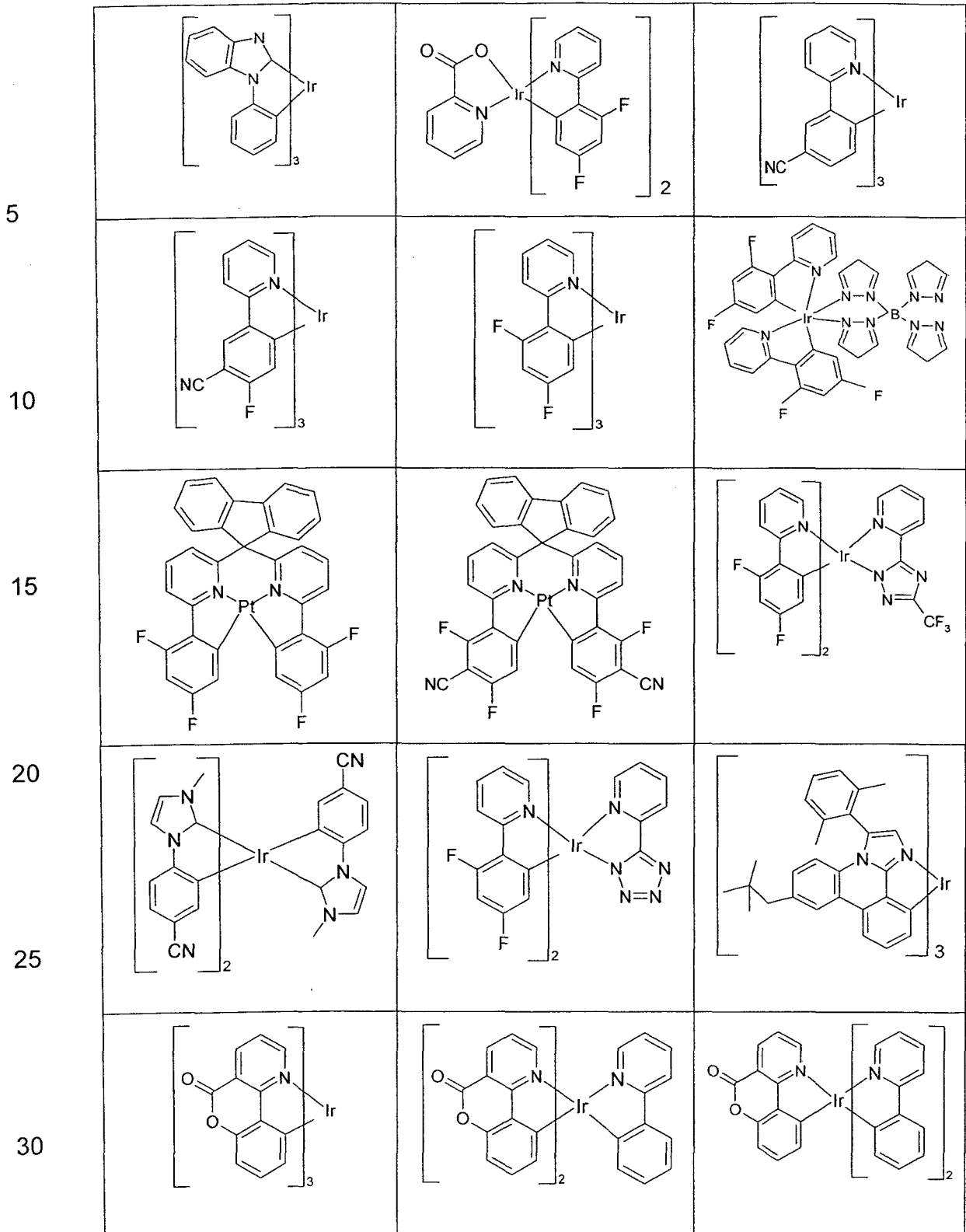
25

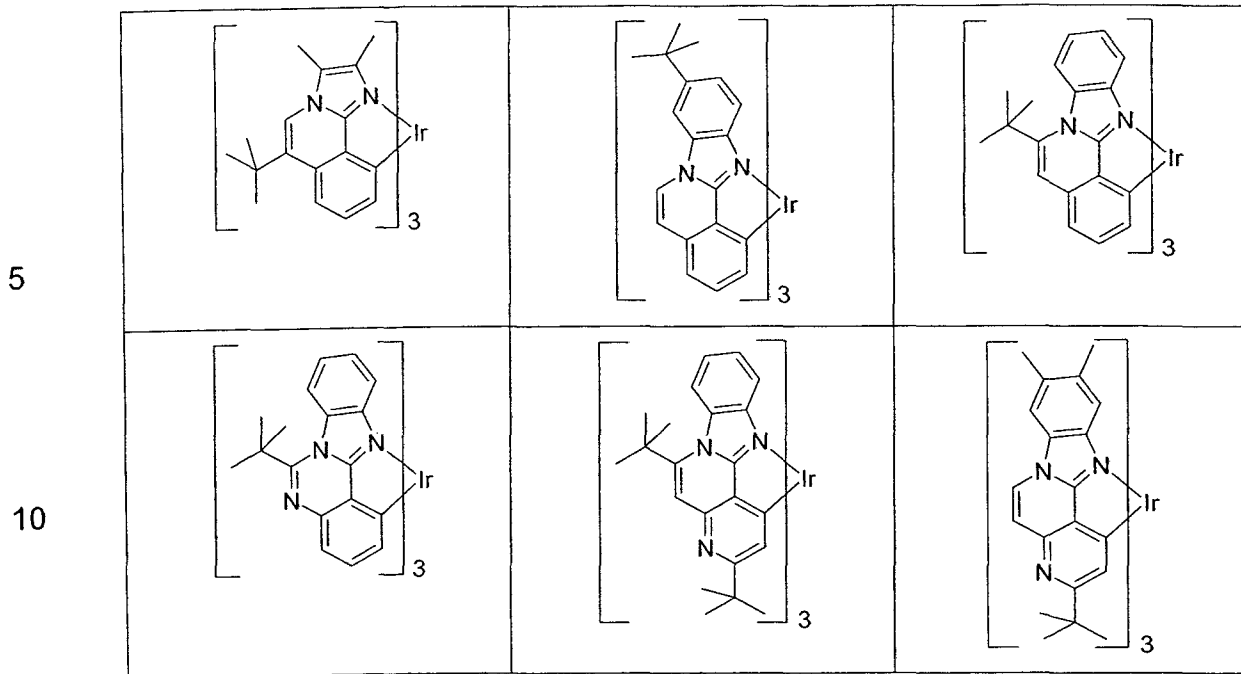


30

35







- 15 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
- 20 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
- 25 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 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 gebunden sind. Weitere bevorzugte Dotanden sind Indenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2006/108497 oder
- 30 WO 2006/122630, Benzoindenofluorenamine bzw. -diamine, beispiels-
- 35

weise gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoindenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2007/140847, sowie die in WO 2010/012328 offenbarten Indenofluorenderivate mit kondensierten Arylgruppen. Ebenfalls bevorzugt sind die in WO 2012/048780 und der noch nicht offengelegten EP 12004426.8 offenbarten Pyren-Arylamine. Ebenfalls bevorzugt sind die in der noch nicht offengelegten EP 12006239.3 offenbarten Benzoindenofluoren-Amine.

Als Matrixmaterialien, bevorzugt für fluoreszierende Emitter, kommen neben den erfindungsgemäßen Verbindungen Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus 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 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 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 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. Bevorzugt sind weiterhin die in WO 2006/097208, WO 2006/131192, WO 2007/065550, WO 2007/110129, WO 2007/065678, WO 2008/145239, WO 2009/100925, WO 2011/054442, und EP 1553154 offenbarten Anthracenderivate, sowie die in EP 1749809, EP 1905754 und US 2012/0187826 offenbarten Pyren-Verbindungen.

Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109, WO 2011/000455 oder WO 2013/041176, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazin-derivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 oder WO 2012/143080, Triphenylenderivate, z. B. gemäß WO 2012/048781, oder Lactame, z. B. gemäß WO 2011/116865 oder WO 2011/137951.

Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind neben den erfindungsgemäßen 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 Materialien für die Elektronentransportschicht können neben den erfindungsgemäßen Verbindungen alle Materialien verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik als Elektronentransportmaterialien in der Elektronentransportschicht verwendet werden. Insbesondere eignen sich Aluminiumkomplexe, beispielsweise Alq<sub>3</sub>, Zirkoniumkomplexe, beispielsweise Zrq<sub>4</sub>, Benzimidazolderivate, Triazinderivate,



Pyrimidinderivate, Pyridinderivate, Pyrazinderivate, Chinoxalinderivate, Chinolinderivate, Oxadiazolderivate, aromatische Ketone, Lactame, Borane, Diazaphospholderivate und Phosphinoxidderivate. Weiterhin geeignete Materialien sind Derivate der oben genannten Verbindungen, wie sie in JP 2000/053957, WO 2003/060956, WO 2004/028217, WO  
5 2004/080975 und WO 2010/072300 offenbart werden.

Bevorzugt sind als Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport-, Lochinjektions- oder Elektronenblockierschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, Indenofluorenamin-Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in  
10 EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449),  
15 Dibenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847), Spirobifluorenamine (z. B. gemäß WO 2012/034627 oder WO 2013/120577), Fluorenamine (z. B. gemäß den noch nicht offengelegten Anmeldungen EP 12005369.9, EP 12005370.7 und EP 12005371.5), Spiro-Dibenzopyran-Amine (z. B. gemäß WO 2013/083216) und Dihydroacridin-Derivate (z. B. gemäß WO 2012/150001).  
20

Als Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise  
25 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, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet  
30 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 werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen  
35 Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise

Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, 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.

5

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt 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 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. Weiterhin kann die Anode auch aus mehreren Schichten bestehen, beispielsweise aus einer inneren Schicht aus ITO und einer äußeren Schicht aus einem Metalloxid, bevorzugt Wolframoxid, Molybdänoxid oder Vanadiumoxid.

10

15

20

25

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.

30

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<sup>-5</sup> mbar, bevorzugt kleiner 10<sup>-6</sup> mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10<sup>-7</sup> mbar.

35

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

10 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), (II) oder (III) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

20 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.

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

30

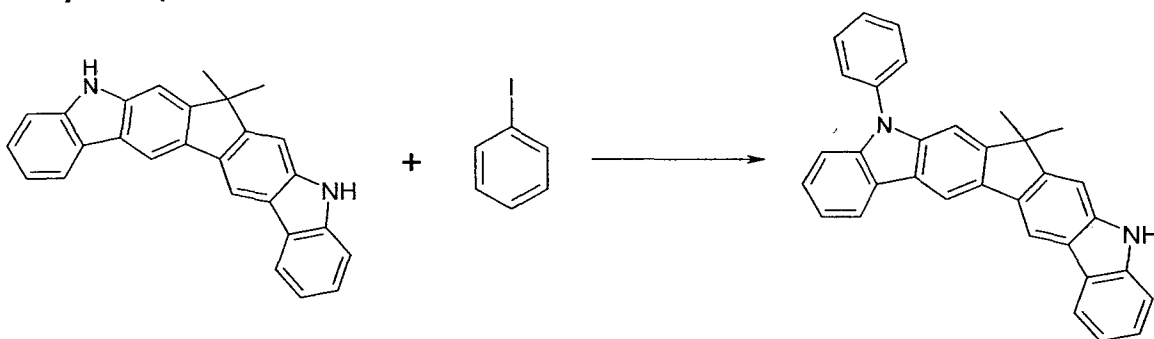
### Ausführungsbeispiele

35 Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung. Sie sind nicht einschränkend auszulegen.

## A) Synthesebeispiele

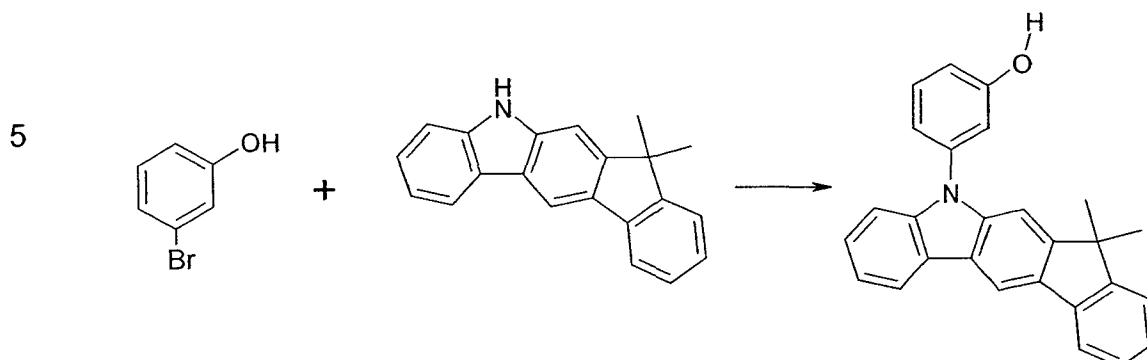
Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können mittels dem Fachmann bekannten Syntheseverfahren dargestellt werden.

### Beispiel 1 (Vorstufe)



30.2 g (81 mmol) der Verbindung CAS 1257248-71-7, 18.36 g (90 mmol) Iodbenzol, 22.4 g (162 mmol) Kaliumcarbonat, 1.84 g (8.1 mmol) 1,3-Di(2-pyridyl)-1,3-propan-dion, 1.55 g (8.1 mmol) Kupferiodid und 1000 mL DMF werden 30 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wird in THF gelöst und über ein kurzes Kieselgel-Bett filtriert. Dann wird das Lösungsmittel mittels Vakuum entfernt. Anschließend wird der Feststoff aus Heptan/THF umkristallisiert und anschließend über Aluminiumoxid mit Heptan/Toluol heiß extrahiert. Der beim Erkalten ausgefallene Feststoff wird filtriert und getrocknet.

Ausbeute: 19.3 g (43 mmol), 53 %

**Beispiel 2a (Vorstufe)****3-(12,12-Dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-phenol**

10

15

20

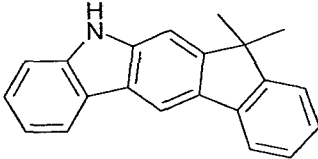
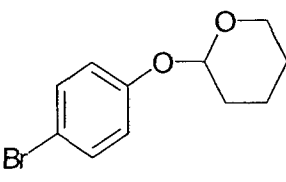
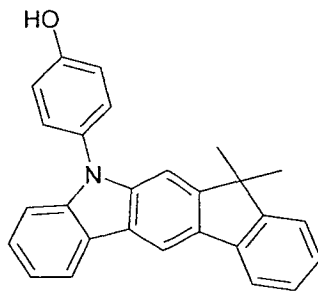
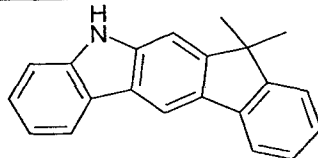
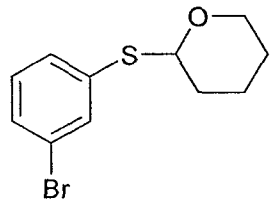
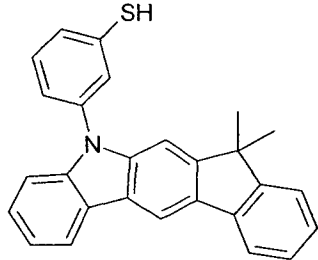
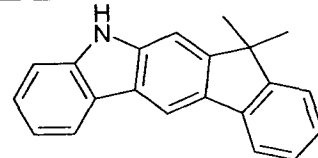
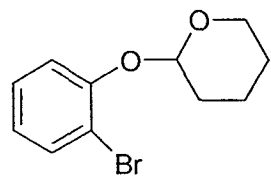
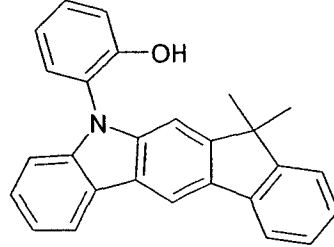
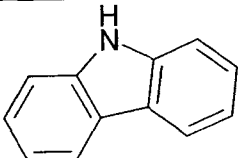
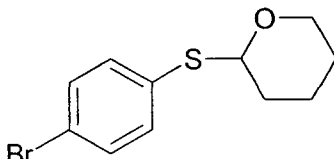
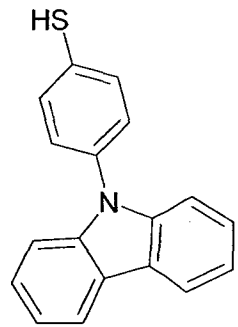
25

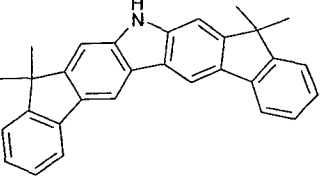
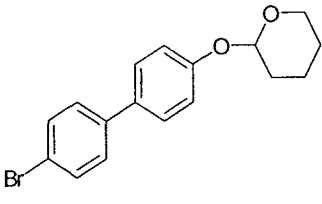
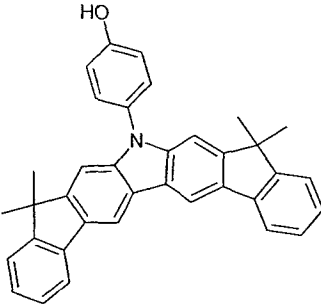
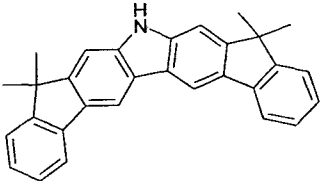
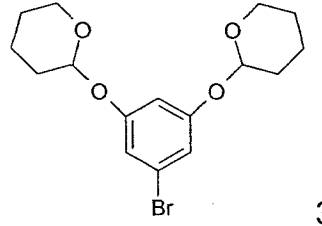
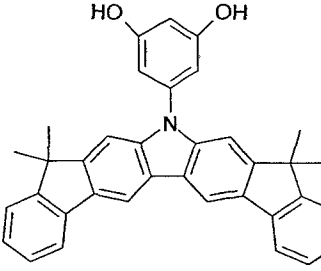
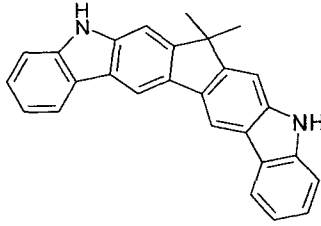
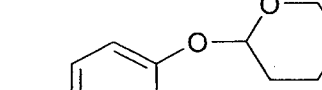
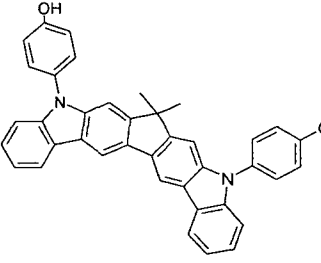
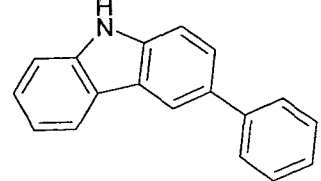
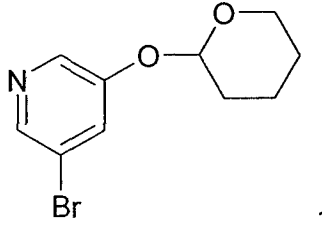
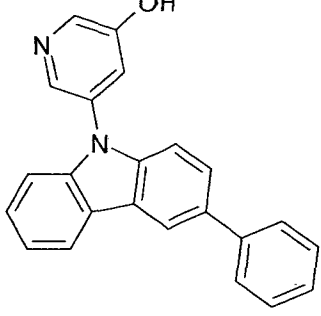
18.5 g (65 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 21.8 g (85 mmol) 2-(3-Bromophenoxy)-tetrahydropyran und 42.9 g (196 mmol) Kaliumphosphat werden in 1 L Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 879 mg (3.9 mmol) Palladium(II)acetat und 1.7 ml (6.6 mmol) Tri-tert-butylphosphin gegeben und anschließend 16 h bei 120 °C gerührt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend bis zur Trockene eingeeengt. Anschließend wird der Feststoff in 600 mL THF gelöst und mit 1 g (5.8 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird zweimal mit Heptan/Ethylacetat 5:1 über Kieselgel filtriert. Nach Einengen der Lösungsmittel fällt das Produkt als weißer Feststoff aus. Die Ausbeute beträgt 17 g (45 mmol; 70%)

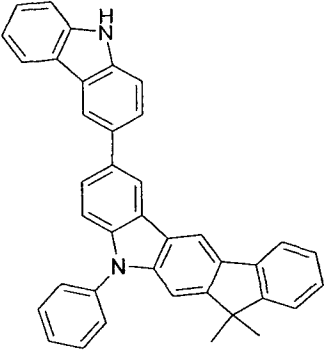
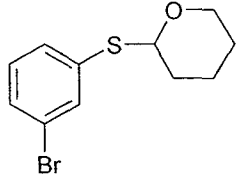
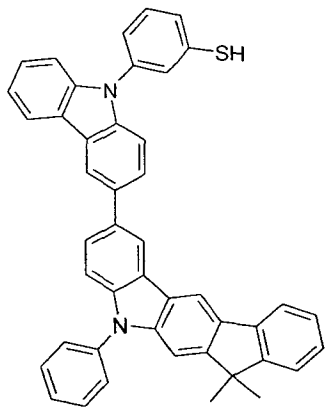
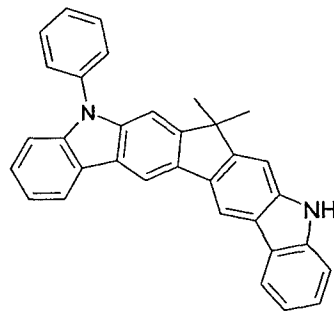
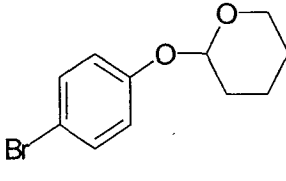
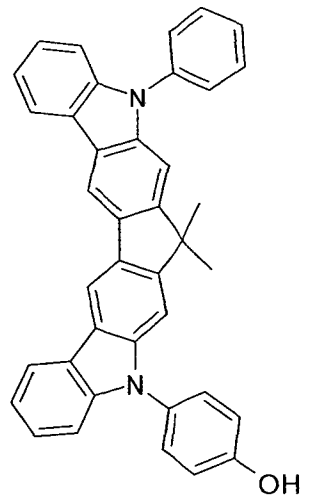
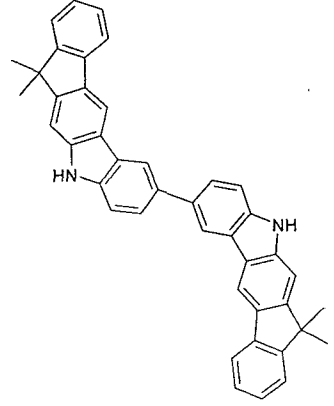
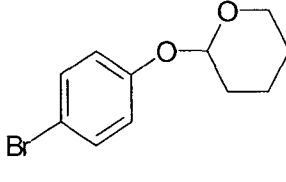
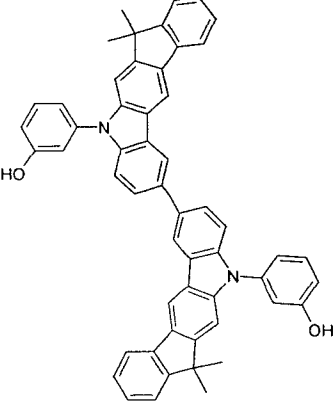
30

35

Analog können folgende Verbindungen hergestellt werden (Vorstufen):

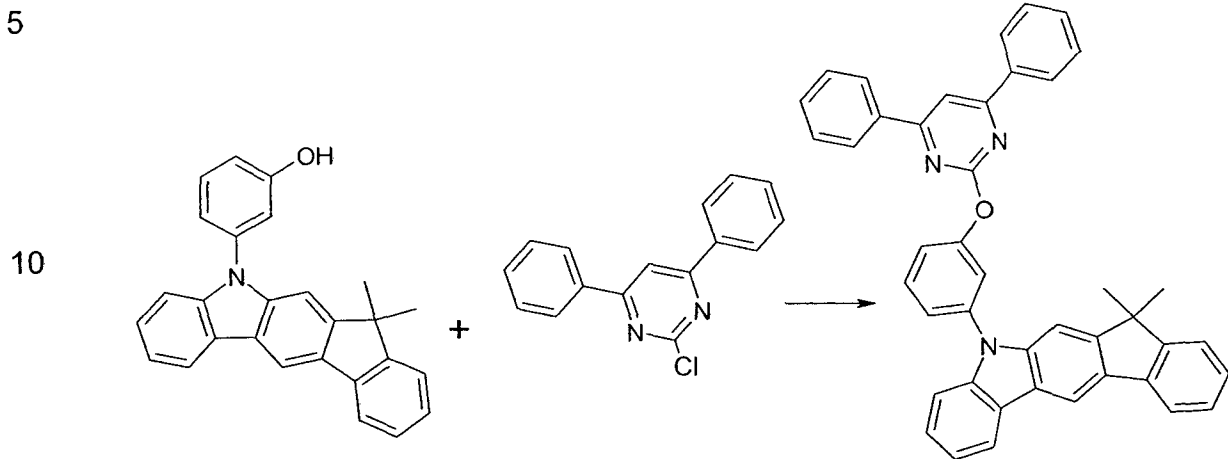
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5	 1257220-47-5	 6603-49-3 3		72%
10 15	 1257220-47-5	 0868-02-6 70		68%
20	 1257220-47-5	 999-46-9 57		49%
25 30	 86-74-8	 140712-68-1		73%

<p>5</p>  <p>1257248-57-9</p>	 <p>135981-73-6</p>	 <p>75%</p>
<p>10</p>  <p>1257248-57-9</p>	 <p>65548-75-0</p> <p>3</p>	 <p>63%</p>
<p>15</p>  <p>1257248-71-7</p>	 <p>36603-49-3</p>	 <p>62%</p>
<p>25</p>  <p>103012-26-6</p>	 <p>163715-11-4</p> <p>1</p>	 <p>59%</p>

<p>5</p>	 <p>1379585-41-7</p>	 <p>68-02-6</p> <p>7008</p>		<p>61%</p>
<p>10</p>		 <p>3</p> <p>6603-49-3</p>		<p>53%</p>
<p>15</p>	 <p>1257248-38-6</p>	 <p>3</p> <p>6603-49-3</p>		<p>42%</p>



- 71 -

**Beispiel 3a (erfindungsgemäße Verbindung)****10-[3-(4,6-Diphenyl-pyrimidin-2-yloxy)-phenyl]-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren**

15

20

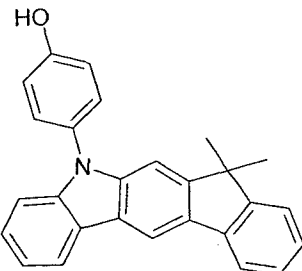
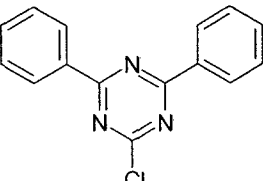
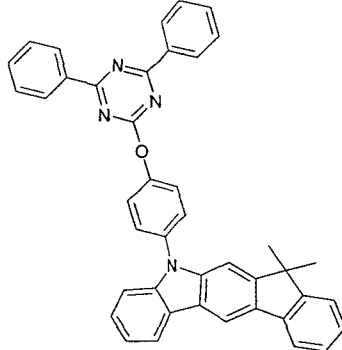
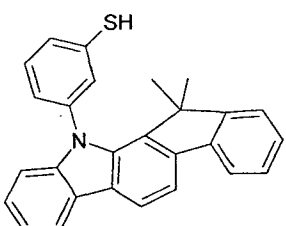
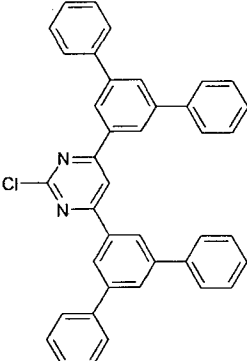
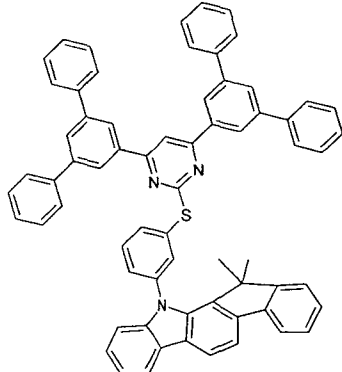
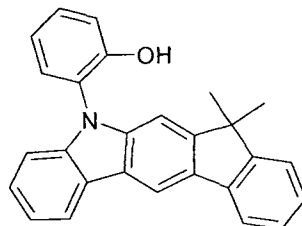
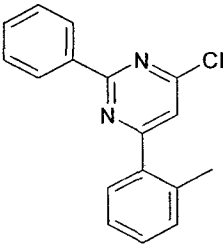
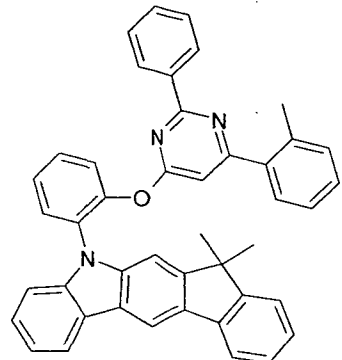
25

30

3.32 g (83 mmol) Natriumhydrid werden in 200 mL DMF suspendiert. Anschließend werden 24 g (64 mmol) 3-(12,12-Dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-phenol, gelöst in 100 mL DMF, langsam über einen Tropftrichter hinzugefügt. Nach vollständiger Zugabe wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde werden 18.75 g (70 mmol) 2-Chloro-4,6-biphenylpyrimidin, gelöst in 150 mL wasserfreiem THF, langsam über einen Tropftrichter hinzu getropft. Es wird 3 Stunden bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 300 mL Eis gegeben und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und mit 300 mL Ethanol und 300 mL *n*-Heptan gewaschen. Der Feststoff wird aus Toluol umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum ( $3 \cdot 10^{-6}$  bar) sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9 % (HPLC). Die Ausbeute beträgt 8 g (13.2 mmol; 21 %)

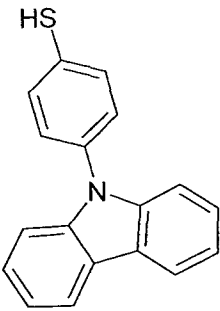
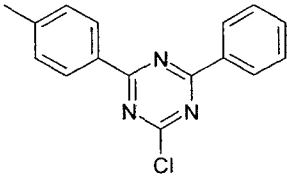
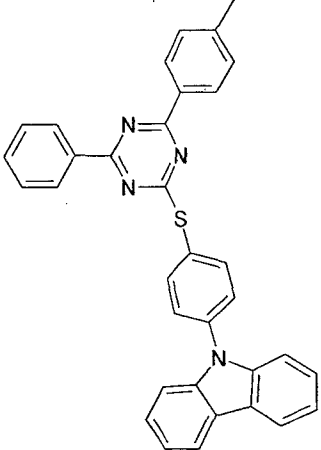
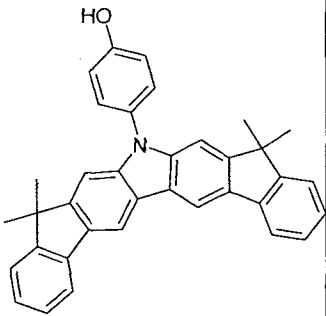
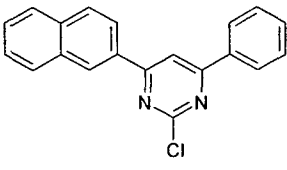
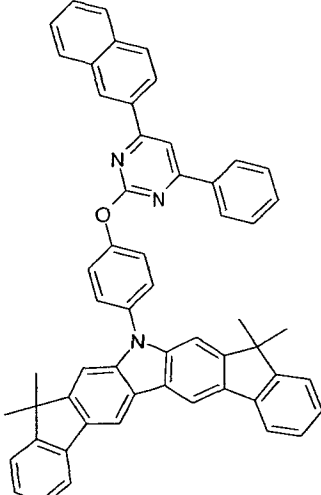
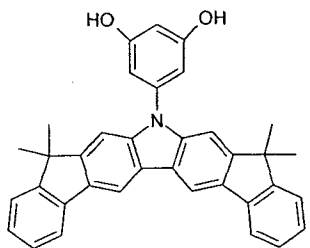
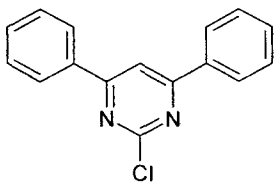
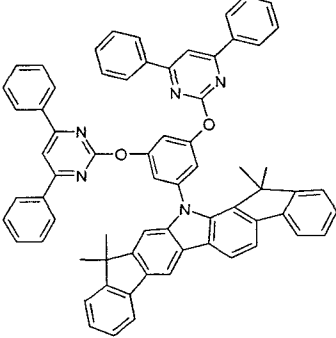
Analog können folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten werden:

35

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5	<p>3b</p> 	 <p>3842-55-5</p>		24%
10	<p>3c</p> 	 <p>84480-21-0</p> <p>13</p>		19%
20	<p>3d</p> 	 <p>84-36-5</p> <p>704</p>		22%

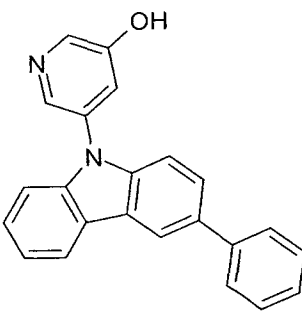
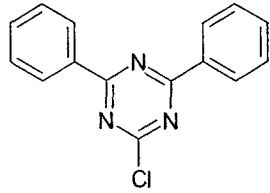
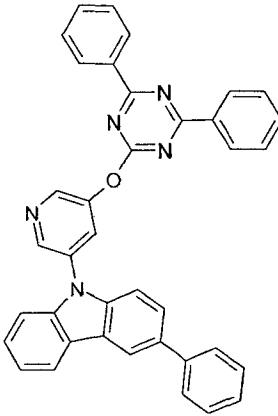
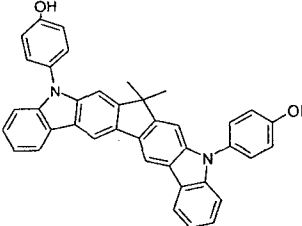
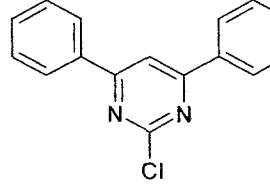
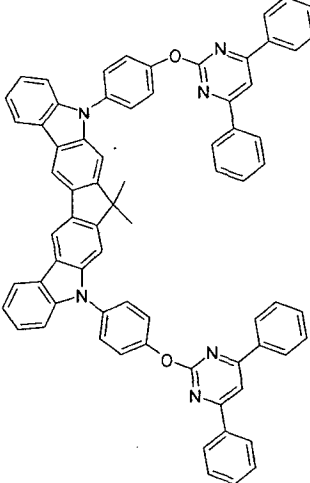
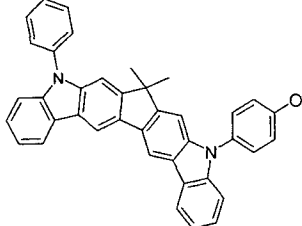
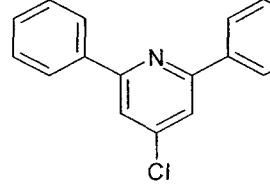
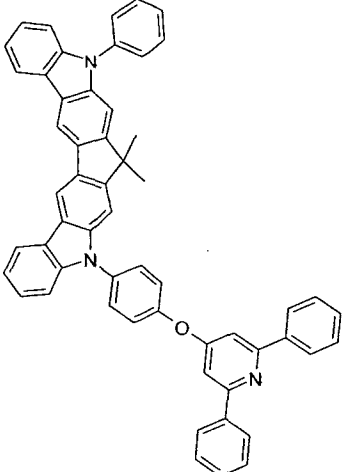
30

35

<p>5</p>	<p>3e</p> 	 <p>92853-85-5</p>		<p>25%</p>
<p>10</p>	<p>3f</p> 	 <p>1260393-65-4</p>		<p>23%</p>
<p>20</p>	<p>3g</p> 	 <p>2915-16-4</p>		<p>17%</p>

30

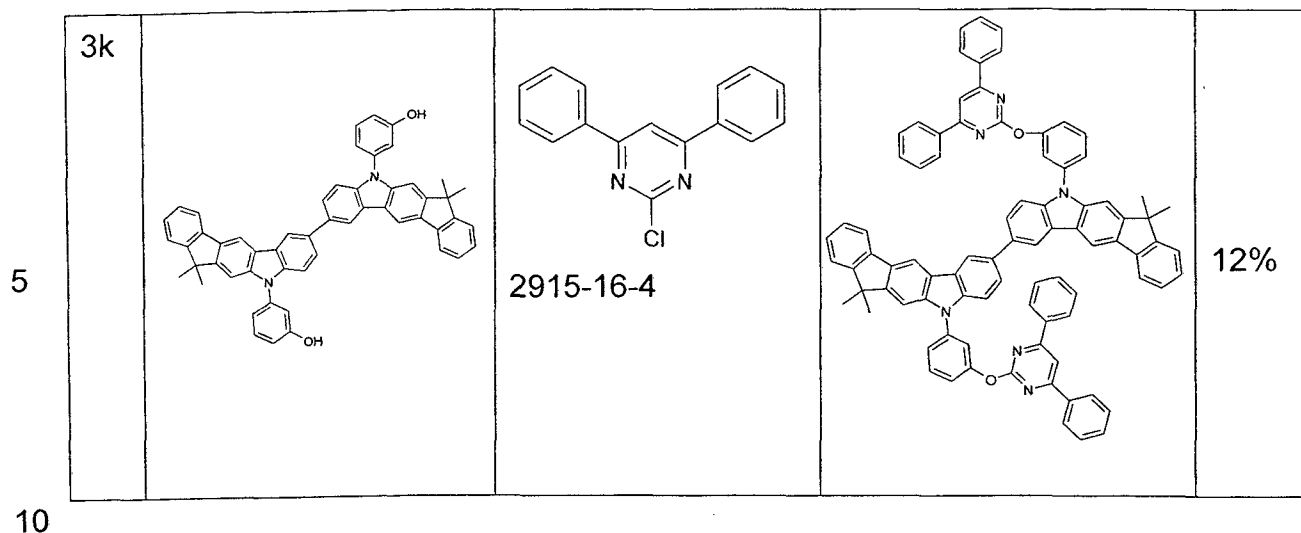
35

<p>5</p> <p>3h</p>		 <p>3842-55-5</p>		<p>14%</p>
<p>10</p> <p>15</p> <p>3i</p>		 <p>2915-16-4</p>		<p>15%</p>
<p>20</p> <p>25</p> <p>3j</p>		 <p>133785-60-1</p>		<p>13%</p>

30

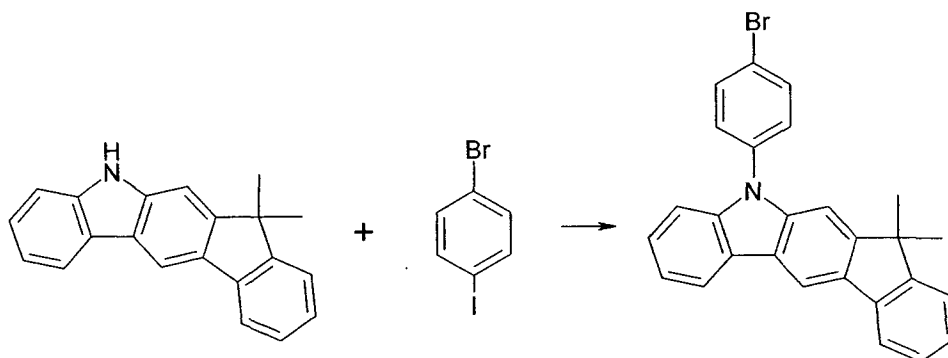
35

- 75 -

**Beispiel 4a (Vorstufe)****10-(4-Bromo-phenyl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren**

15

20



25

23 g (81 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 115g (406 mmol) 1-Brom-4-Iodbenzol, 22.4 g (162 mmol) Kaliumcarbonat, 1.84 g (8.1 mmol) 1,3-Di(2-pyridyl)-1,3-propandion, 1.55 g (8.1 mmol) Kupferiodid und 1000 mL DMF werden 30 h unter Rückfluss erhitzt.

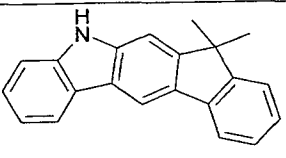
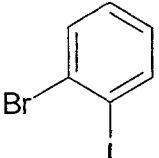
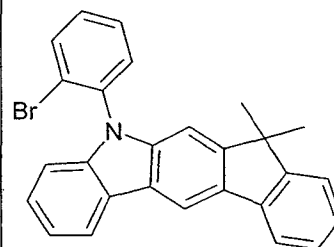
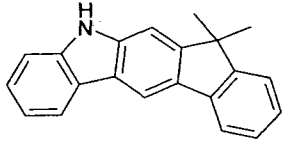
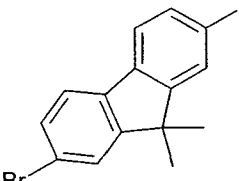
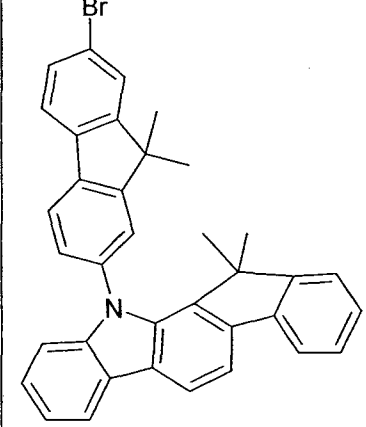
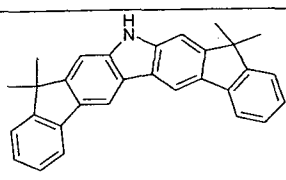
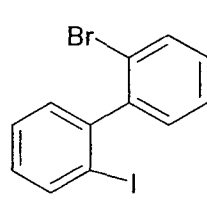
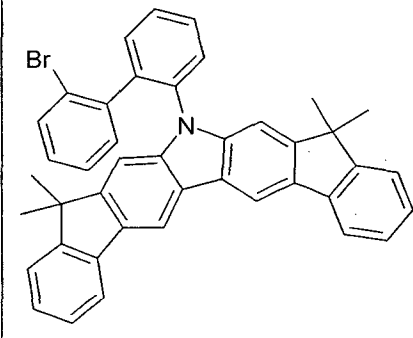
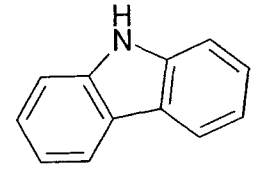
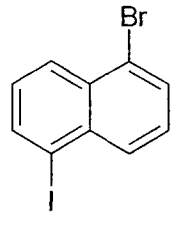
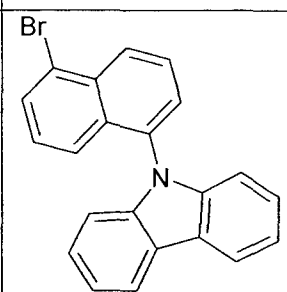
30

Anschließend wird die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in THF gelöst und über ein kurzes Kieselgel-Bett filtriert. Dann wird das Lösungsmittel mittels Vakuum entfernt. Anschließend wird der Feststoff aus Heptan/THF umkristallisiert und anschließend über Aluminiumoxid mit Heptan/Toluol heiß extrahiert. Der beim Erkalten ausgefallene Feststoff wird filtriert und getrocknet.

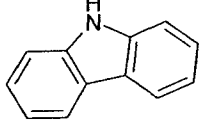
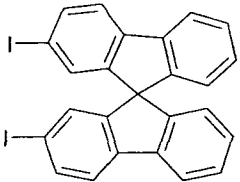
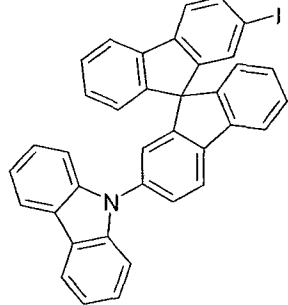
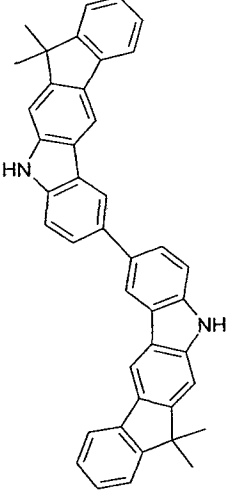
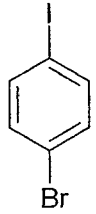
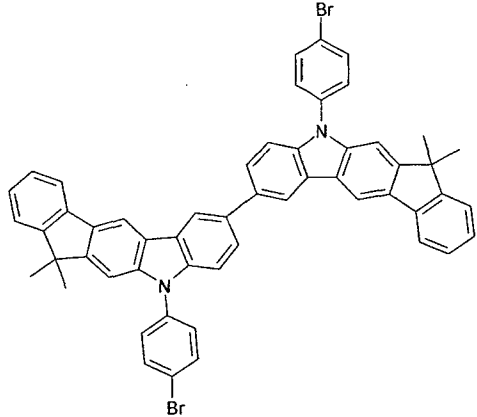
35

Ausbeute: 26.3g (60 mmol), 74 %

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden (Vorstufen):

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5	 <p>1257220-47-5</p>	 <p>583-55-1</p>		61%
10				
15	 <p>1257220-47-5</p>	 <p>319906-45-1</p>		73%
20				
25	 <p>1257248-57-9</p>	 <p>9655-12-4</p>	 <p>3</p>	43%
30	 <p>86-74-8</p>	 <p>77332-64-0</p>		58%
35				

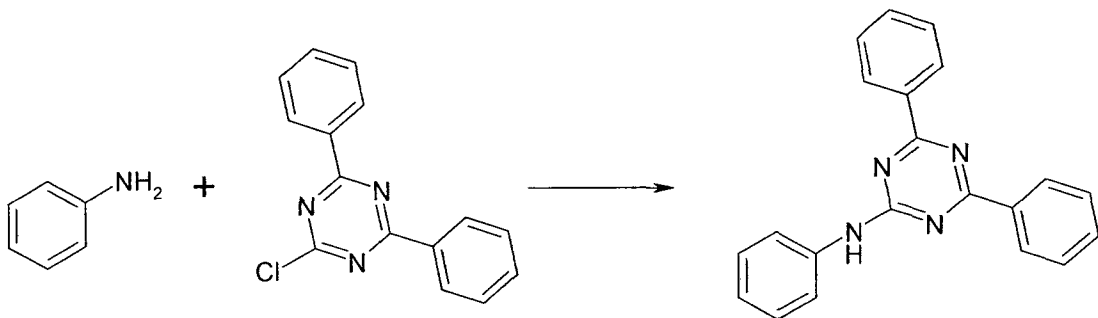
- 77 -

 <p>86-74-8</p>	 <p>790674-48-5</p>		33%
 <p>7248-38-6</p> <p>125</p>	 <p>589-87-7</p>		46%

20

**Beispiel 5a (Vorstufe)****(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenylamin**

25



30

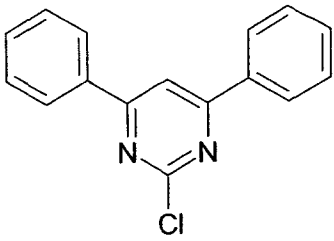
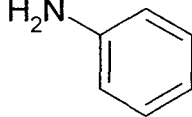
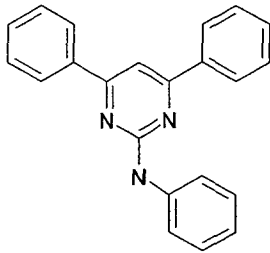
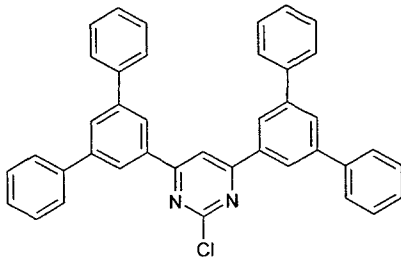
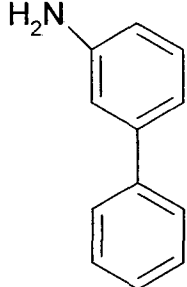
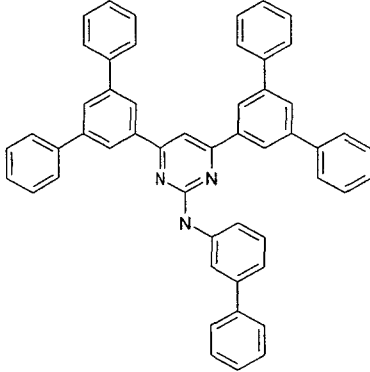
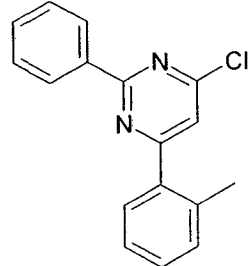
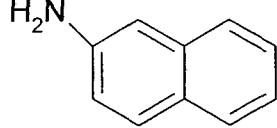
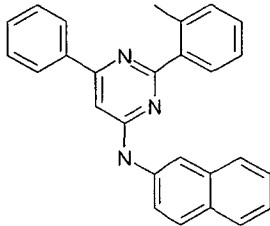
7.76 g (29 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-(1,3,5)-triazin gelöst in 50 mL THF werden langsam zu 2.7 g (29 mmol) Anilin in 180 mL THF/Pyridin getropft und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 20 h werden die Lösemittel

35

- 78 -

entfernt. Das Produkt wird nach Fällung aus Heptan als weißer Feststoff erhalten (7.79 g). Dies entspricht einer Ausbeute von 24 mmol (83 %)

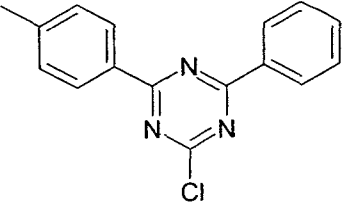
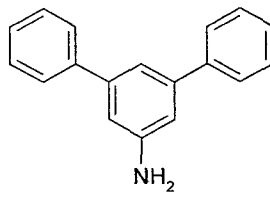
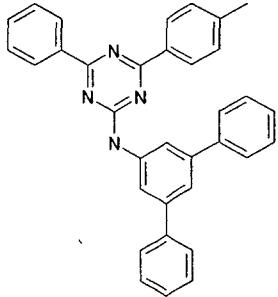
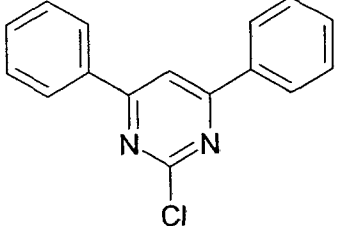
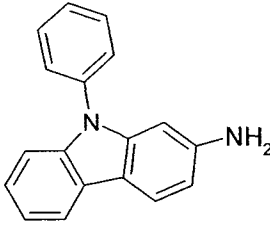
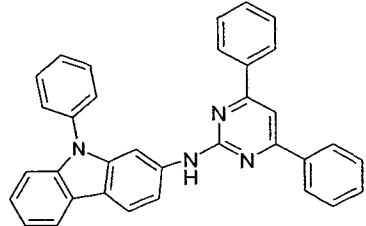
Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

5	<b>Edukt 1</b>	<b>Edukt 2</b>	<b>Produkt</b>	<b>Aus- beute</b>
10	 5-16-4 291	 62-53-3		82%
15	 1384480-21-0	 2243-47-2		65%
25	 70484-36-5	 91-59-8		81%
30				

35



- 79 -

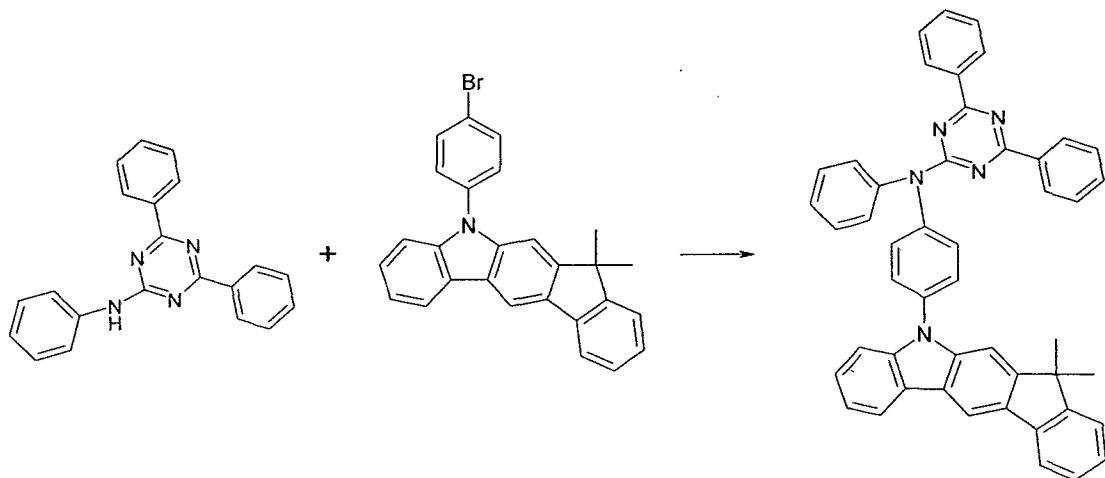
5	 53-85-5	 63006-66-6	 80%
10	 5-16-4	 1257982-95-8	 78%

15

**Beispiel 6a (erfindungsgemäße Verbindung)**  
**[4-(12,12-Dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-phenyl]-**  
**(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenyl-amin**

20

25



30

13 g (29.7 mmol) **3a**, 9.6 g (29.7 mmol) **4a**, 4.6 g (48 mmol) Natrium-tert-butylat, 0.84 g (3 mmol) Tricyclohexylamin, 337 mg (1.5 mmol) Palladium(II)acetat und 300 ml Toluol werden 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten versetzt man mit 200 ml Wasser, rührt 30 min. nach, trennt die org. Phase ab, filtriert diese über ein kurzes Celite-Bett und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird mehrere Male

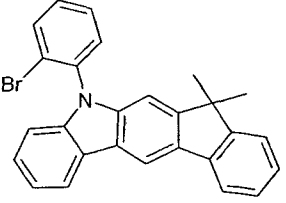
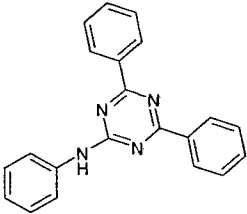
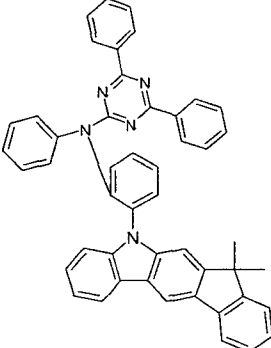
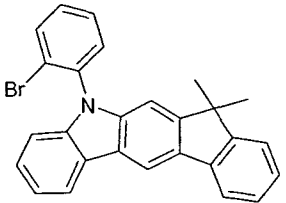
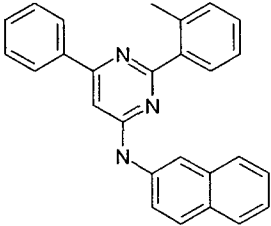
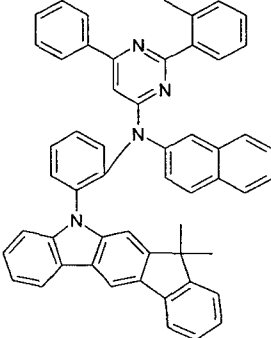
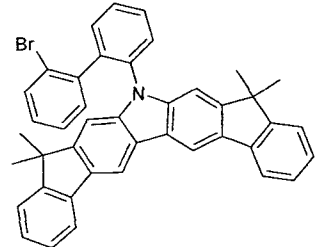
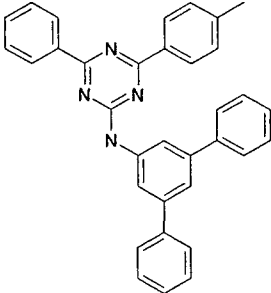
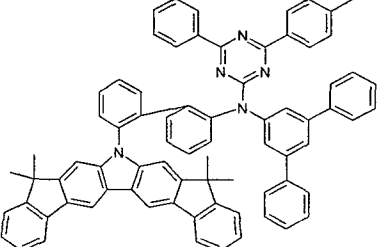
35

aus Toluol/Heptan umkristallisiert und abschließend zweimal fraktioniert sublimiert (p ca. 10-6 mbar, T = 330 – 340 °C).

Ausbeute: 6.3 g (9.2 mmol), 31 %; Reinheit: 99.9 % n. HPLC.

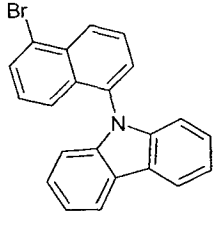
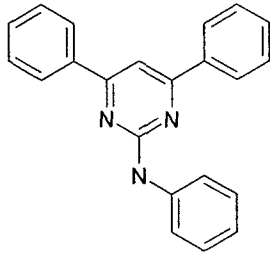
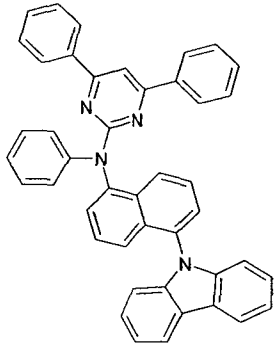
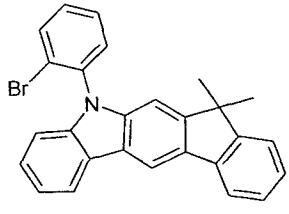
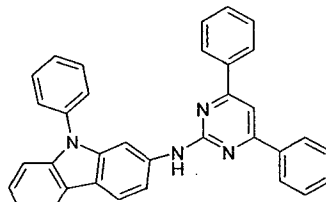
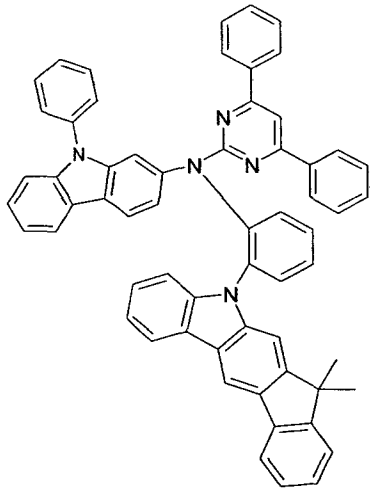
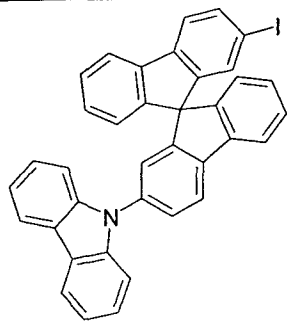
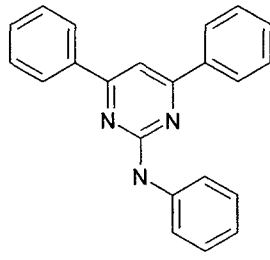
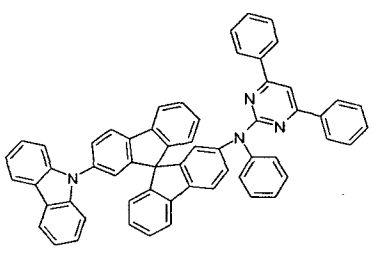
Analog werden folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten:

5

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
10	6b 			32%
15	6c 			29%
25	6d 			12%

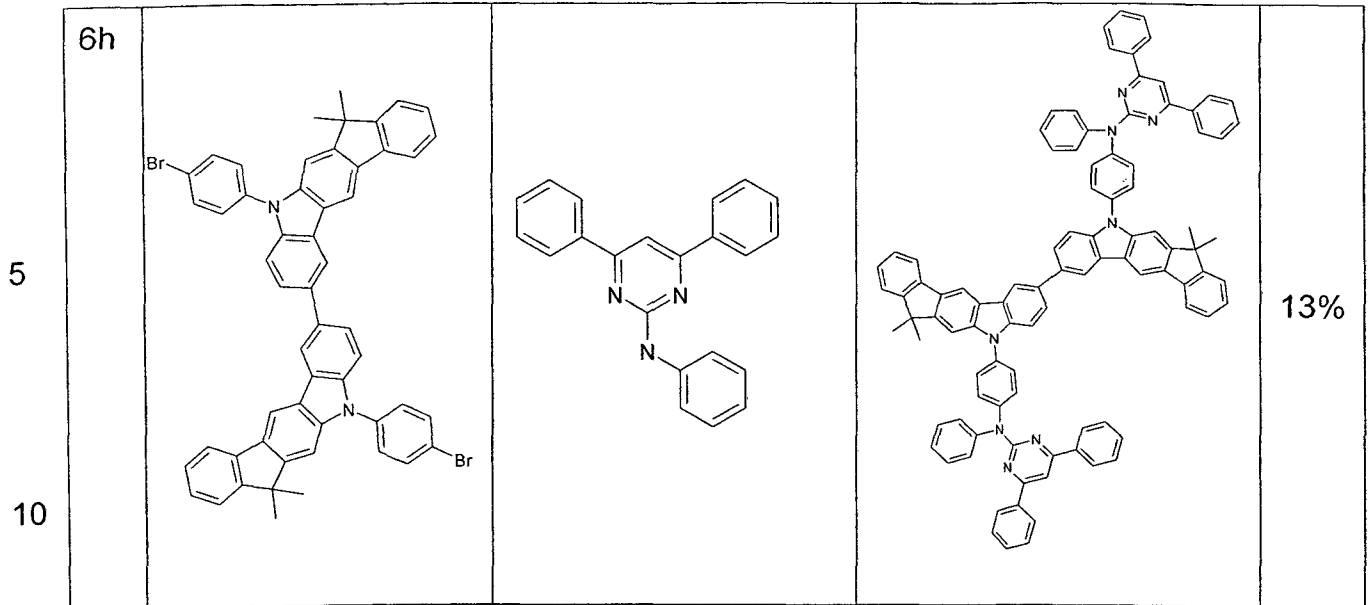
30

35

<p>5</p>	<p>6e</p> 			<p>28%</p>
<p>10</p> <p>15</p>	<p>6f</p> 			<p>17%</p>
<p>20</p> <p>25</p>	<p>6g</p> 			<p>20%</p>

30

35



## 15 B) Device-Beispiele

### Herstellung der OLEDs

20 In den folgenden Beispielen V1 bis E11 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

30 Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht (HTL) / Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / Optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

35

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 6g:IC2:TEG1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material 6g in einem Volumenanteil von 55%, IC2 in einem Anteil von 35% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

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. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m<sup>2</sup> erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup>.

Die erhaltenen Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Das Beispiel V1 ist ein Vergleichsbeispiel gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E11 zeigen Daten von OLEDs mit erfindungsgemäßen Materialien.

Im folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der in Tabelle 2 gezeigten Daten darstellt.

**Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs**

Die erfindungsgemäßen Verbindungen 3a, 3b, 3c, 3e, 3g, 3i, 6a, 6b, 6e, 6f und 6g werden als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittter in den in Tabelle 1 gezeigten OLEDs eingesetzt (Vorrichtungen E1 bis E11).  
 Weiterhin wird die im Stand der Technik bekannte Verbindung zum Vergleich in analoger Funktion eingesetzt (Vorrichtung V1).

Allgemein werden mit den erfindungsgemäßen Verbindungen sehr gute Werte in Bezug auf Lebensdauer, Effizienz und Betriebsspannung erhalten, sowohl bei Verwendung in Kombination mit grün emittierenden Triplett-Emittern als auch bei Verwendung mit rot emittierenden Triplett-Emittern.

Beispielsweise werden in Kombination mit dem grün emittierenden Dotanden TEG1 mit Verbindung 3a als Matrixmaterial (Beispiel E2) hervorragende Leistungsdaten erhalten (fast 17 % EQE).

Entsprechendes gilt für Verbindung 3i als Matrixmaterial (Beispiel E6), für das eine sehr niedrige Betriebsspannung erhalten wurde (3.2 V).

In Kombination mit dem rot emittierenden Dotanden TER1 werden ebenfalls sehr gute Leistungsdaten erzielt.

Beispielsweise erhält man mit der erfindungsgemäßen Verbindung 6e bzw. 6a eine um mehr als 30% bzw. 25% höhere Leistungseffizienz als mit Verbindung SdT1 gemäß dem Stand der Technik (Beispiele V1 und E9 bzw. V1 und E8).

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
V1	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	SdT1:TER1 (92%:8%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm

- 85 -

5	E1	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	3e:TER1 (92%:8%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm
	E2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3a:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
10	E3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3b:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm
	E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3c:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
15	E5	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	3g:TER1 (92%:8%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm
	E6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3i:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
20	E7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6a:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm
	E8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6b:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm
25	E9	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	6e:TER1 (92%:8%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm
	E10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6f:IC2:TEG1 (45%:45%:10 %) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
30	E11	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6g:IC2:TEG1 (45%:45%:10 %) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm

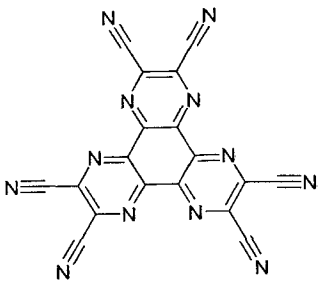
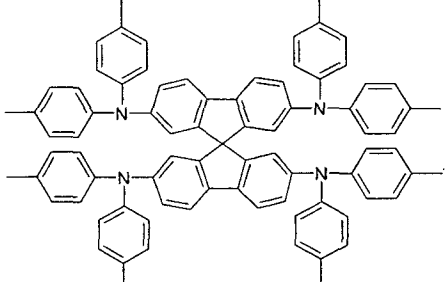
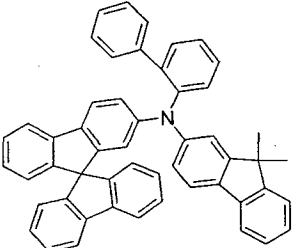
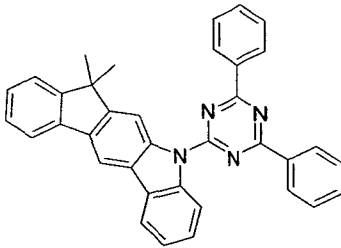
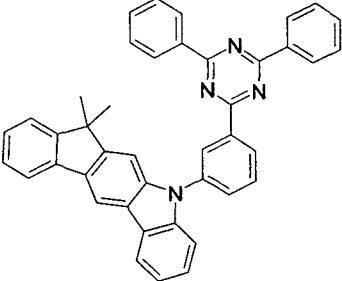
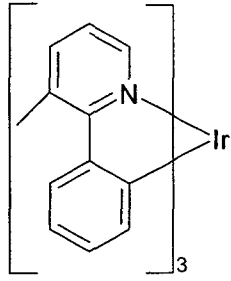
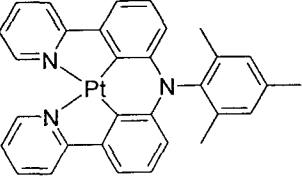
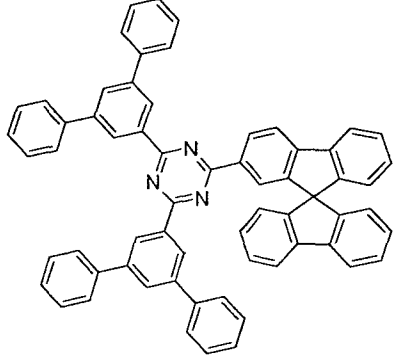
35

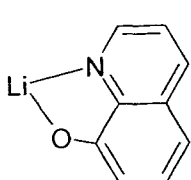
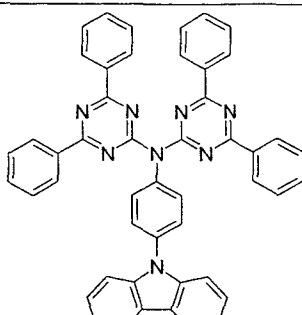
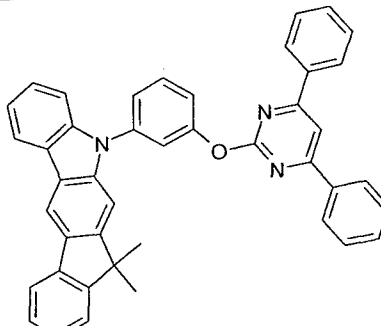
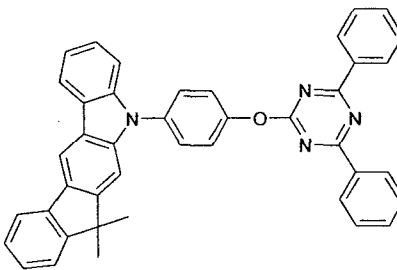
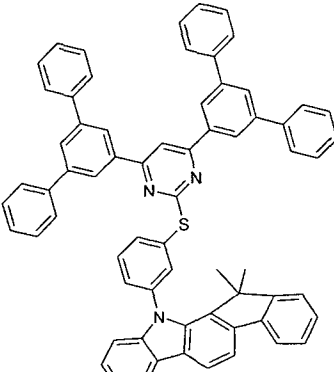
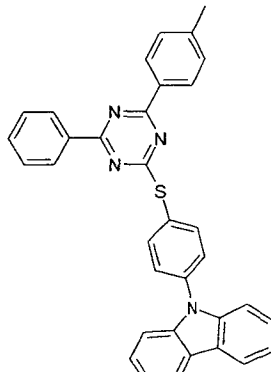
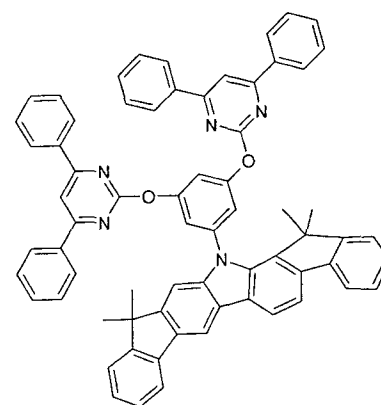
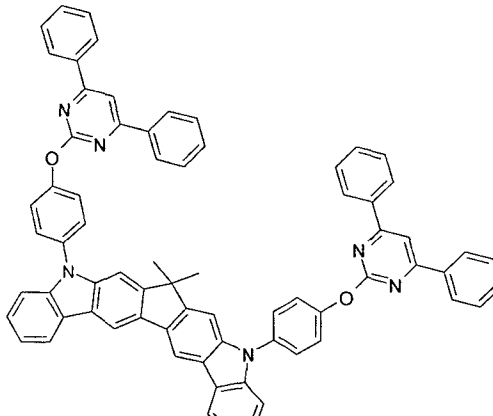
Tabelle 2: Daten der OLEDs

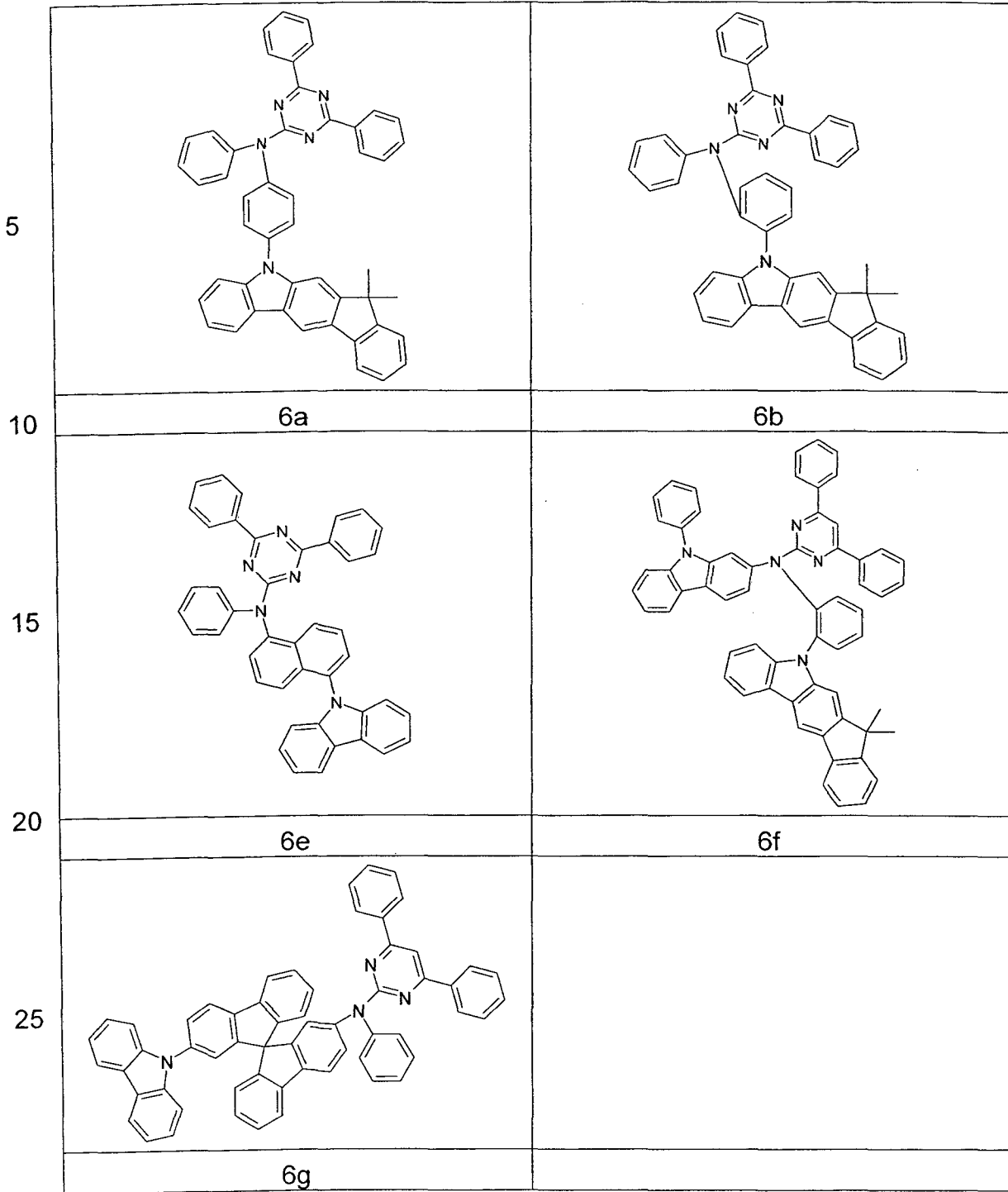
Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	
5	V1	5.3	8.7	5.2	9.4%	0.67/0.33
	E1	4.7	10	7.0	11.3%	0.67/0.33
	E2	3.7	60	51	16.8%	0.33/0.62
10	E3	3.3	55	52	15.4%	0.32/0.62
	E4	3.6	57	49	15.9%	0.33/0.62
	E5	4.9	10.3	6.6	11.1%	0.67/0.33
15	E6	3.2	48	47	13.6%	0.33/0.63
	E7	3.5	53	47	14.7%	0.33/0.63
	E8	3.7	57	48	16.1%	0.33/0.62
20	E9	4.9	10.9	7.0	11.8%	0.67/0.33
	E10	3.4	49	45	13.8%	0.33/0.62
	E11	3.6	51	45	14.4%	0.33/0.62
25						
30						
35						



Tabelle 3: Strukturformeln der in den Vorrichtungen verwendeten Materialien

5		
	HATCN	SpA1
10		
	SpMA1	IC1
15 20		
	IC2	TEG1
25 30		
	TER1	ST1

5		
	<b>LiQ</b>	<b>SdT1</b>
10		
	<b>3a</b>	<b>3b</b>
20		
	<b>3c</b>	<b>3e</b>
30		
	<b>3g</b>	<b>3i</b>
35		



## Patentansprüche

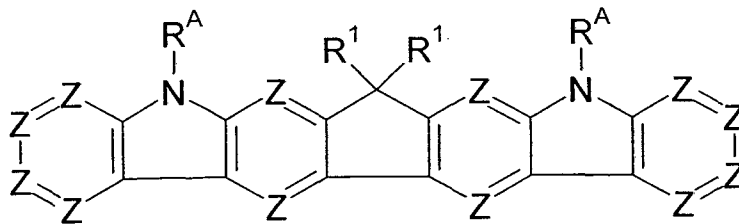
1. Verbindung einer Formel (I), (II) oder (III)

5



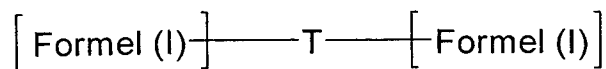
Formel (I)

10



15

Formel (II)



Formel (III),

20

wobei gilt:

25 Cbz ist eine wahlweise mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituierte Carbazolgruppe, die mit einer oder mehreren ankondensierten Indenogruppen zu einem Indenocarbazol erweitert sein kann, und in der ein oder mehrere aromatische Gruppen  $=C(R^1)-$  oder  $=C(H)-$  durch  $=N-$  ersetzt sein können, und die über das Carbazol-Stickstoffatom an die Gruppe  $R^A$  gebunden ist;

30

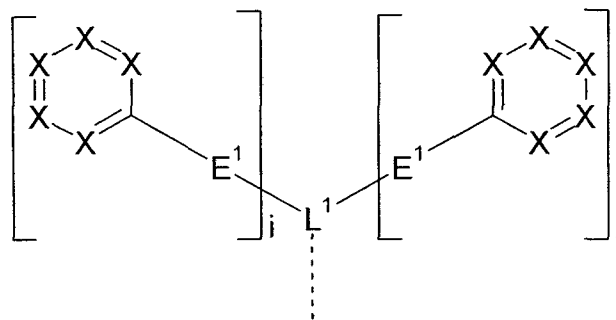
[Formel (I)] ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine beliebige Einheit gemäß Formel (I), wobei die Gruppe T an beliebiger Position an diese Einheit gebunden sein kann;

35

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $CR^1$  oder N;

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F,  $C(=O)R^2$ , CN,  $Si(R^2)_3$ ,  $N(R^2)_2$ ,  $P(=O)(R^2)_2$ ,  $S(=O)R^2$ ,  $S(=O)_2R^2$ , eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe 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  $R^2$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -  $R^2C=CR^2$ -,  $-C\equiv C$ -,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ ,  $-C(=O)O$ -,  $-C(=O)NR^2$ -,  $NR^2$ ,  $P(=O)(R^2)$ ,  $-O$ -,  $-S$ -,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^1$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

$R^A$  ist eine Gruppe der Formel (A)



Formel (A)

wobei die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Formel kennzeichnet,

- 92 -

oder  $R^A$  ist gleich  $R^1$ , wobei mindestens eine Gruppe  $R^A$  pro Formeleinheit der Formel (I) bzw. (II) der Formel (A) entspricht;

- 5  $L^1$  ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann;
- 10  $E^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, oder  $NAr^1$ ;
- $X$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder  $CR^x$ , wobei mindestens eine Gruppe X pro Sechsring gleich N ist;
- 15  $i$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei mindestens ein Index  $i$  pro Gruppe der Formel (A) gleich 1 ist;
- 20  $R^x$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F,  $C(=O)R^2$ , CN,  $Si(R^2)_3$ ,  $S(=O)R^2$ ,  $S(=O)_2R^2$ , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe 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  $R^2$  substituiert sein können und wobei eine oder
- 25 mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^2-$ ,  $NR^2$ ,  $P(=O)(R^2)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ , SO oder  $SO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das
- 30 jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann;
- $R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F,  $C(=O)R^3$ , CN,  $Si(R^3)_3$ ,  $N(R^3)_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ , eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1
- 35

bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-  
 oder Alkoxygruppe 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  
 5  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -  
 $R^3C=CR^3$ -,  $-C\equiv C$ -,  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^3$ ,  $-C(=O)O$ -,  
 $-C(=O)NR^3$ -,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ -,  $-O$ -,  $-S$ -,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt  
 sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches  
 Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das  
 10 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  
 15 können;

$R^3$  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  
 20 oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können;  
 dabei können zwei oder mehr Substituenten  $R^3$  miteinander  
 verknüpft sein und einen Ring bilden;

$Ar^1$  ist ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen  
 25 Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$   
 substituiert sein kann;

T ist eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder  
 heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen  
 30 Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$   
 substituiert sein kann.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
 35 Ankondensation von Indenogruppen an die Carbazolgruppe in der

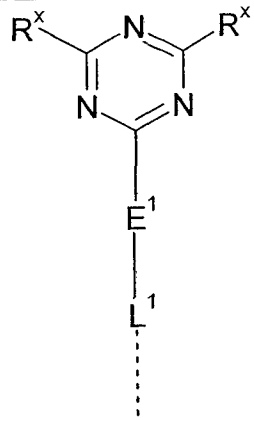
- 94 -

Gruppe Cbz in den Positionen 2 und 3 und/oder den Positionen 6 und 7 erfolgt.

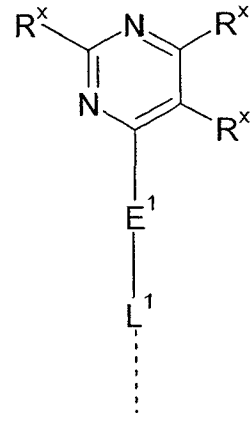
- 5           3.    Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie keine kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen mit mehr als 14 aromatischen Ringatomen enthält.
- 10           4.    Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Index  $i$  pro Formel (A) gleich eins ist und der andere Index  $i$  gleich Null ist.
- 15           5.    Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder drei Gruppen X pro Sechsring gleich N sind.
- 20           6.    Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $Ar^1$  gewählt ist aus einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann.
- 25           7.    Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Gruppen der Formel (A) einer der folgenden Formeln (A-1) bis (A-8) entsprechen
- 30
- 35



5

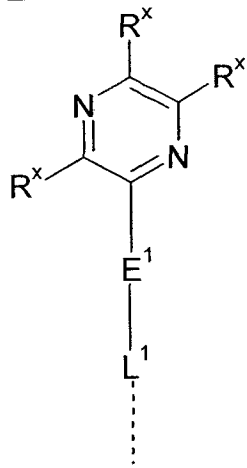


Formel (A-1)

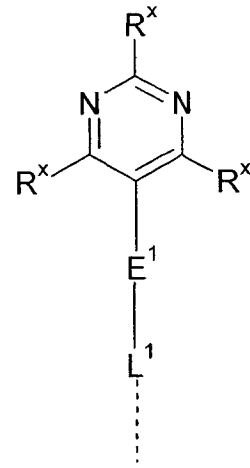


Formel (A-2)

10

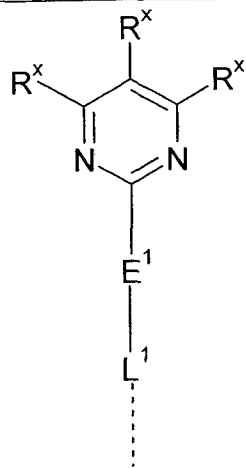


Formel (A-3)

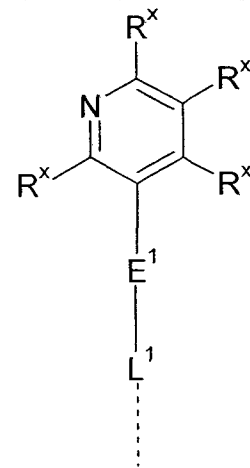


Formel (A-4)

20



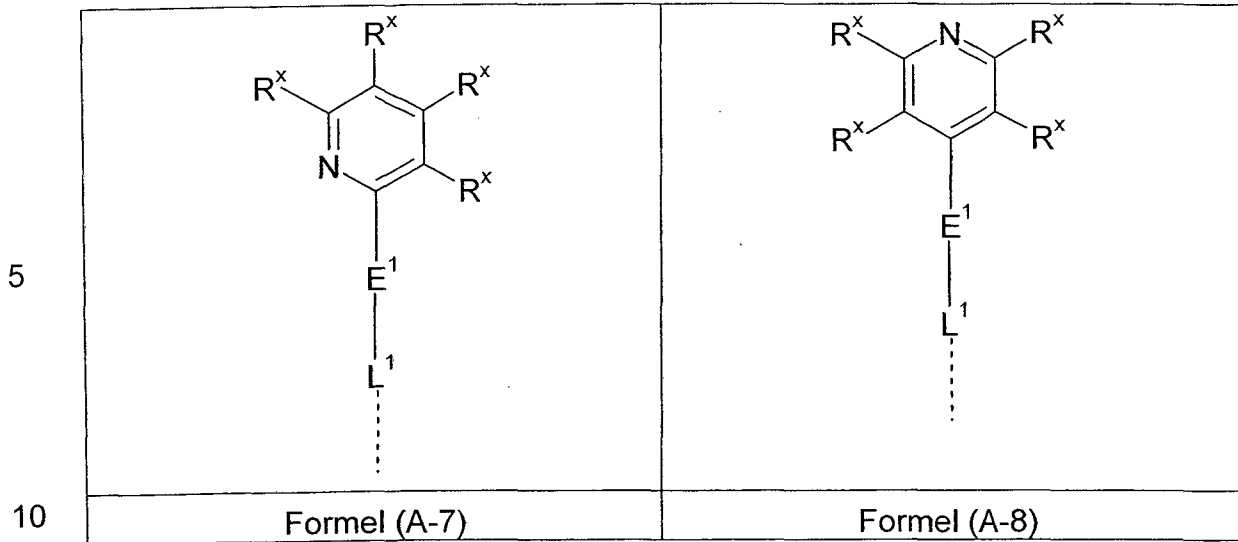
Formel (A-5)



Formel (A-6)

30

35



wobei die auftretenden Gruppen wie in Anspruch 1 definiert sind, und wobei die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Formel bezeichnet.

15

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $E^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O oder S ist.

20

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass  $L^1$  ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen ist, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann.

25

10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass  $L^1$  mindestens eine meta- oder ortho-Phenylengruppe umfasst, die wahlweise mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann.

30

35

11. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Cbz einer der folgenden Formeln (Cbz-1) bis (Cbz-3) entspricht

5		
10	Formel (Cbz-1)	Formel (Cbz-2)
15		
20	Formel (Cbz-3),	

wobei die gestrichelte Linie die Bindung an die Gruppe  $R^A$  kennzeichnet, und wobei die auftretenden Gruppen wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 definiert sind.

25

12. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^x$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe 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  $R^2$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$  oder  $C=O$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20

35

- 98 -

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

- 5
13. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe T eine Einfachbindung darstellt.
- 10
14. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I), (II) oder (III) mit  $R^1$  oder  $R^x$  substituierten Positionen lokalisiert sein können.
- 15
15. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 14 sowie mindestens ein Lösungsmittel.
- 20
16. Elektronische Vorrichtung, gewählt 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 organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 enthält.
- 25
- 30
- 35

- 99 -

17. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 16, gewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie Anode, Kathode und mindestens eine organische Schicht enthält, wobei die mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht in Kombination mit einem oder mehreren Dotanden eingesetzt wird, oder dass sie als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht, einer Elektroneninjectionsschicht oder einer Lochblockierschicht eingesetzt wird.

5  
10

18. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktion eingesetzt wird.

15

19. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 in einer elektronischen Vorrichtung.

20

25

30

35