

(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
20. Oktober 2011 (20.10.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/128017 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 471/06 (2006.01) C07D 498/22 (2006.01)
C07D 471/10 (2006.01) C07D 513/06 (2006.01)
C07D 471/16 (2006.01) C07D 513/16 (2006.01)
C07D 471/20 (2006.01) C07D 513/22 (2006.01)
C07D 471/22 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07D 498/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07D 498/16 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/001295

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. März 2011 (16.03.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 014 933.0
14. April 2010 (14.04.2010) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PARHAM, Amir Hossein [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE). PFLUMM, Christof [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt am Main (DE).

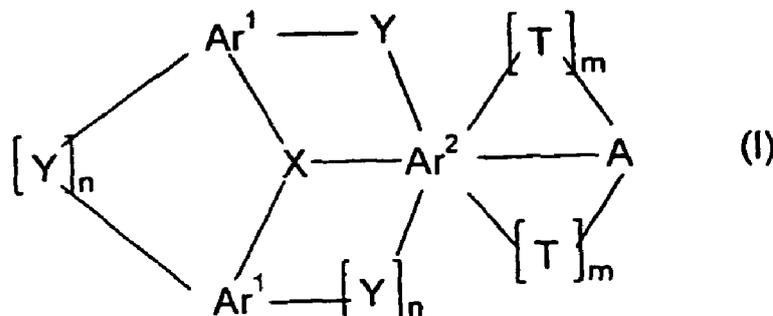
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: BRIDGED TRIARYLAMINES AND -PHOSPHINES AS MATERIALS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung : ÜBERBRÜCKTE TRIARYLAMINE UND -PHOSPHINE ALS MATERIALIEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN



(57) Abstract: The present invention relates to a compound according to formula (I), to the use thereof in an electronic device and to an electronic device which comprises one or more compounds according to formula (I).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbindung gemäß Formel (I) deren Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung sowie eine elektronische Vorrichtung, welche eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) enthält.

WO 2011/128017 A1

ÜBERBRÜCKTE TRIARYLAMINE UND -PHOSPHINE ALS MATERIALIEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbindung gemäß Formel (I) sowie deren Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung sowie eine elektronische Vorrichtung, welche eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) enthält.

Der allgemeine Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136 beschrieben.

Als Lochtransport- und injektionsmaterialien sind im Stand der Technik unter anderem Arylaminverbindungen bekannt. Derartige Materialien basierend auf Indenofluorenen sind beispielsweise in WO 2006/100896 und der WO 2006/122630 offenbart.

Die bekannten Lochtransportierenden Materialien weisen jedoch häufig eine geringe Elektronenstabilität auf, was die Lebensdauer elektronischer Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen verringert. Weiterhin sind in Hinblick auf die Effizienz von fluoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen und die Lebensdauer, speziell im Fall blau fluoreszierender Vorrichtungen, Verbesserungen wünschenswert.

Gemäß dem Stand der Technik werden häufig Carbazolderivate, z. B. Bis(carbazolyl)biphenyl, als Matrixmaterialien verwendet. Hier besteht noch Bedarf an alternativen Materialien, welche bevorzugt eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und eine verlängerte Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen bewirken.

Weiterhin werden Ketone (WO 2004/093207), Phosphinoxide und Sulfone (WO 2005/003253) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Insbesondere mit Ketonen werden niedrige Betriebsspannungen und lange Lebensdauern erzielt. Hier besteht noch Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Effizienz und die

35

- 2 -

Kompatibilität mit Metallkomplexen, welche Ketoketonat-Liganden enthalten, beispielsweise Acetylacetonat.

5 Weiterhin werden Metallkomplexe, beispielsweise BA1q oder Bis[2-(2-benzothiazol)phenolat]-zink(II), als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Hier besteht Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Betriebsspannung und die chemische Stabilität. Rein organische Verbindungen sind häufig stabiler als die Metallkomplexe. So sind einige der Metallkomplexe hydrolyseempfindlich, was ihre Handhabung erschwert.

10

Von Interesse ist weiterhin die Bereitstellung von alternativen Materialien als Matrixkomponenten von Mixed-Matrix-Systemen. Unter einem Mixed-Matrix-System wird im Sinne dieser Anmeldung ein System verstanden, in dem zwei oder mehr verschiedene Matrixverbindungen zusammen mit einer (alternativ auch mehreren) Dotandverbindungen gemischt als emittierende Schicht verwendet werden. Diese Systeme sind insbesondere von Interesse als Bestandteile von phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Für detailliertere Informationen wird auf die Anmeldung WO 2010/108579 verwiesen.

15

Als im Stand der Technik bekannte Verbindungen als Matrixkomponenten in Mixed-Matrix-Systemen sind unter anderem CBP (Biscarbazolylbiphenyl) und TCTA (Triscarbazolyltriphenylamin) zu nennen. Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an alternativen Verbindungen zur Verwendung als Matrixkomponenten in Mixed-Matrix-Systemen.

20

Insbesondere besteht Bedarf an Verbindungen, welche eine Verbesserung der Betriebsspannung und Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen bewirken.

25

Insgesamt besteht auf dem Gebiet der Funktionsmaterialien für elektronische Vorrichtungen Bedarf an alternativen Materialien, welche neue, bevorzugterweise verbesserte Eigenschaften aufweisen.

30

Unter anderem in den Anmeldungen WO 2006/033563 und WO 2007/031165 werden Triarylaminderivate offenbart, in denen die einzelnen Arylgruppen miteinander verbrückt sind. Die Verbindungen

35

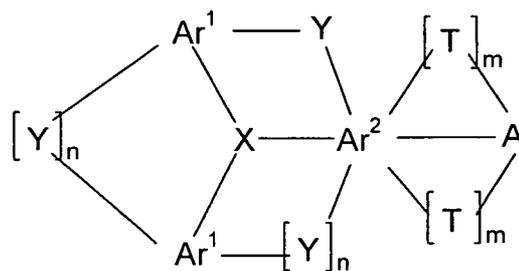
- 3 -

werden als Lochtransportmaterialien und/oder als emittierende Materialien in elektronischen Vorrichtungen eingesetzt. In der Anmeldung WO 2010/083871 werden Verbindungen offenbart, in denen an einen Piperidinring Arylgruppen ankondensiert sind. Die Verbindungen werden als Lochtransportmaterialien und/oder als emittierende Materialien in elektronischen Vorrichtungen eingesetzt.

In Bezug auf die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der Vorrichtungen besteht jedoch weiterhin Verbesserungsbedarf. Zusätzlich ist es vorteilhaft, wenn die Verbindungen eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), welche bei Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, vorteilhafte Eigenschaften zeigen. Die Verbindungen finden bevorzugt Verwendung als Lochtransport- oder Lochinjektionsmaterialien, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter oder als Emittermaterialien.

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



Formel (I),

wobei für die auftretenden Symbole und Indices folgendes gilt:

X ist N, P oder P=O;

35

- Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $C=O$, $C=NR^1$, O , S , SO , SO_2 , PR^1 , POR^1 , NAr , NR^1 oder eine Einfachbindung;
- T ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, $C=O$, $C=NR^1$, O , S , SO , SO_2 , PR^1 , POR^1 , NAr , NR^1 oder eine Einfachbindung;
- 5 A ist gleich Ar^3 oder gleich $X(Ar^4)_2$, wobei die Bindung zu einer Gruppe T vom aromatischen bzw. heteroaromatischen Ring der Gruppe Ar^3 bzw. Ar^4 ausgeht und die beiden Gruppen Ar^4 einer Gruppe $X(Ar^4)_2$ über eine Gruppe T miteinander verbunden sein können;
- 10 Ar, Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;
- 15 R^1 , R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO , NAr_2 , $N(R^3)_2$, $C(=O)R^3$, $P(=O)(R^3)_2$, $S(=O)R^3$, $S(=O)_2R^3$, $CR^3=C(R^3)_2$, CN , NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , OH , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen
- 20 oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^3C=CR^3-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$,
- 25 $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO , SO_2 , NR^3 , $-O-$, $-S-$, $-COO-$ oder $-CONR^3-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren
- 30 Resten R^3 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Reste R^1 bzw. R^2 miteinander verknüpft sein können und einen Ring
- 35 oder ein Ringsystem bilden können;

- 5
10
15
20
- R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, NAr_2 , $N(R^4)_2$, $C(=O)R^4$, $P(=O)(R^4)_2$, $S(=O)R^4$, $S(=O)_2R^4$, $CR^4=C(R^4)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^4)_3$, $B(OR^4)_2$, OSO_2R^4 , OH, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^4)_2$, $Sn(R^4)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^4$, $P(=O)(R^4)$, SO, SO_2 , NR^4 , -O-, -S-, -COO- oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Reste R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring oder ein Ringsystem bilden können;
- 25
- R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten R^4 auch miteinander verknüpft sein und einen Ring oder ein Ringsystem bilden;
- 30
- n ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe aller Werte für n größer oder gleich 1 ist;
- m ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe aller Werte für m größer oder gleich 1 ist;
- 35

wobei weiterhin die Maßgabe gilt, dass mindestens eine Gruppe Y vorhanden sein muss, welche eine Einfachbindung darstellt.

5 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer
10 Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (annellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, Carbazol, etc., verstanden.

15 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 und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen
20 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 -
25 hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare
30 oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind.

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
35 insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol,

Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, 5 Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, 10 Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, 15 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.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 20 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, 25 Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, 30 Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, 35 Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol,

Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin,
Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen,
2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-
Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin,
Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin,
5 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.

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 CH₂-Gruppen
15 durch die oben bei der Definition der Reste R¹ und R² 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, Pentafluor-
20 ethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclo-
pentenyl, 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-
25 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,
30 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,

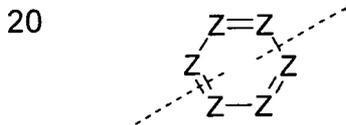
35

- 9 -

Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Ar, Ar¹, Ar², Ar³ und Ar⁴ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Arylgruppe mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen darstellen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann. Es ist besonders bevorzugt, dass eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Ar, Ar¹, Ar², Ar³ und Ar⁴ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Arylgruppe mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen oder eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen darstellen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stellt die Gruppe Ar² eine Gruppe der folgenden Formel (II) dar, wobei die gestrichelten Linien die Bindung zu den Gruppen X bzw. A symbolisieren und Z bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR² oder N ist oder gleich C ist, wenn an diesem Z die Gruppe X bzw. A gebunden ist:

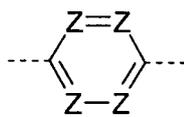
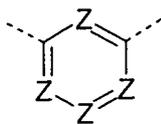


Formel (II).

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Gruppen X und A in 1,4- oder in 1,3-Position gebunden, so dass Ar² eine Gruppe der folgenden Formeln (III) oder (IV) darstellt, wobei Z wie oben definiert ist:

30



35

Formel (III)

Formel (IV).

Ganz besonders bevorzugt ist dabei, dass Ar^2 eine Gruppe der Formel (IV) darstellt.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind in Verbindungen gemäß Formel (I) die Gruppen Ar , Ar^1 , Ar^3 und Ar^4 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Phenyl, Naphthyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Pyridazyl oder Triazinyl, besonders bevorzugt Phenyl, Pyridyl, Naphthyl oder Triazinyl.

10 Es ist weiterhin bevorzugt, dass in den erfindungsgemäßen Verbindungen X gleich N ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindungen ist Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, S ,
15 O , $C=O$, NR^1 oder eine Einfachbindung, und besonders bevorzugt gleich $C(R^1)_2$ oder eine Einfachbindung, wobei wie oben aufgeführt gilt, dass mindestens eine Gruppe Y vorhanden ist, welche eine Einfachbindung darstellt.

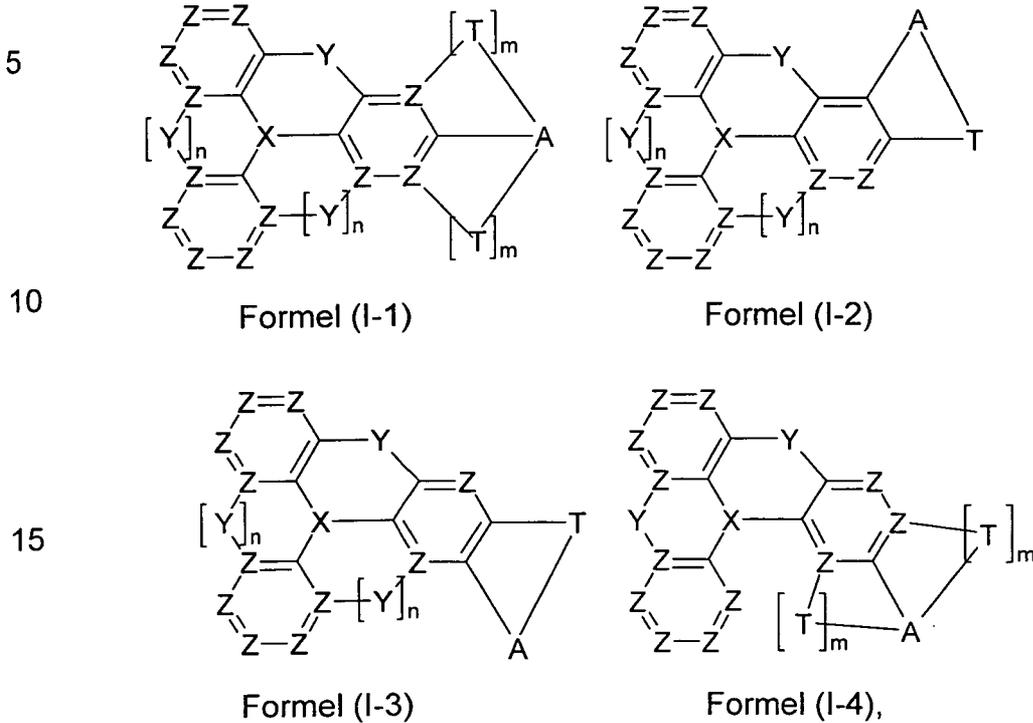
20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist T bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus $C(R^1)_2$, S , O , $C=O$ und NR^1 , wenn A eine Gruppe Ar^3 darstellt, und T ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus $C(R^1)_2$, S , O , $C=O$, NR^1 und einer Einfachbindung, wenn A eine Gruppe $X(Ar^4)_2$ darstellt.

25 Besonders bevorzugt ist T gleich $C(R^1)_2$, wenn A eine Gruppe Ar^3 darstellt, und T ist gleich $C(R^1)_2$ oder eine Einfachbindung, wenn A eine Gruppe $X(Ar^4)_2$ darstellt.

30 Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Summe der Werte der Indices n und m zusammen gleich 2 oder 3 ist, dass also 2 oder 3 Gruppen Y und T in den erfindungsgemäßen Verbindungen vorhanden sind.

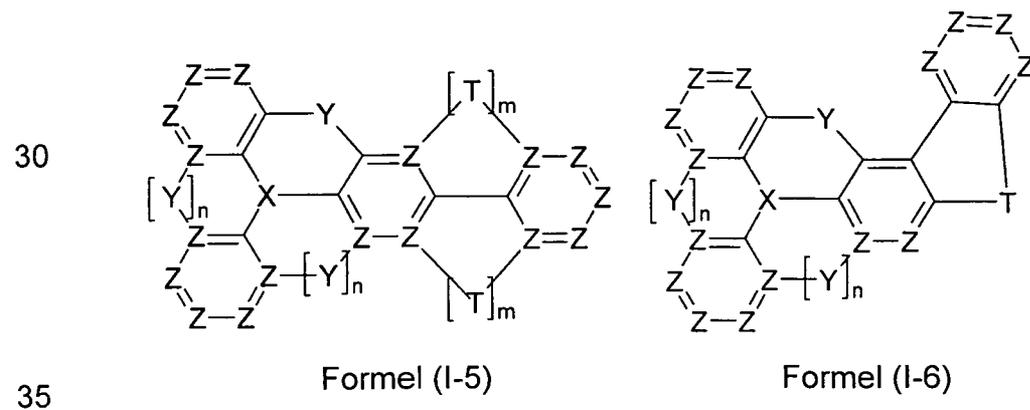
35 Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Summe der Werte für n gleich eins ist.

Die Formeln (I-1) bis (I-4) stellen bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen dar

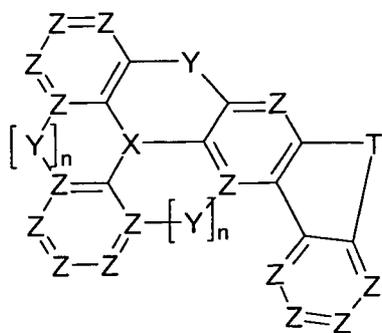


20 wobei die auftretenden Symbole und Indices wie oben definiert sind und Z bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR² oder N ist oder gleich C ist, wenn an diesem Z eine Gruppe Y oder T gebunden ist.

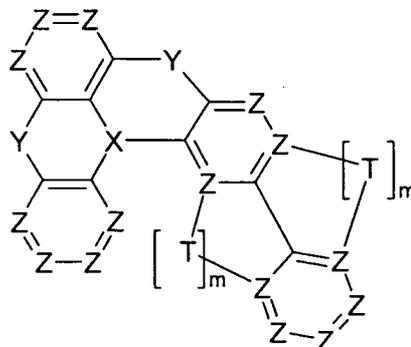
25 Die Formeln (I-5) bis (I-14) stellen weitere bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen dar.



5

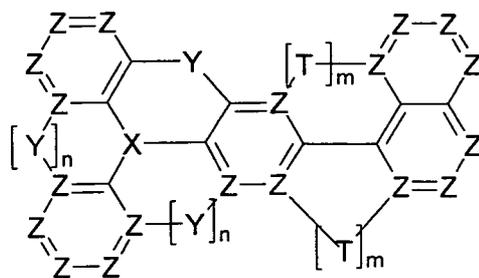


Formel (I-7)

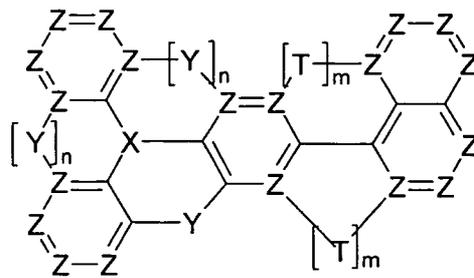


Formel (I-8)

10

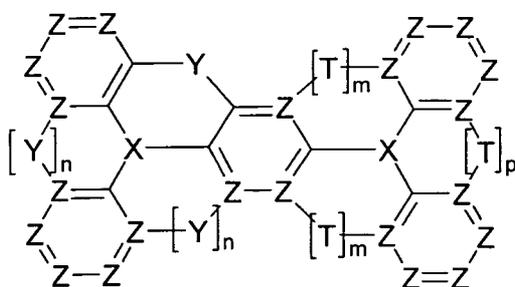


Formel (I-9)

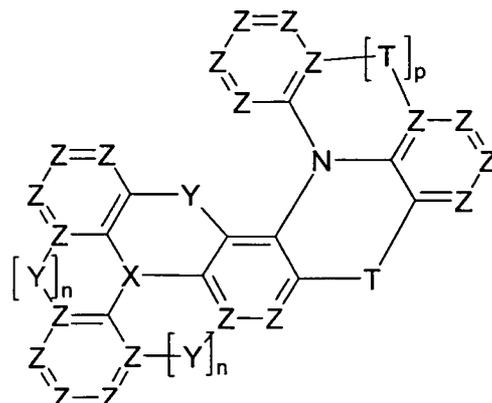


Formel (I-10)

20



Formel (I-11)

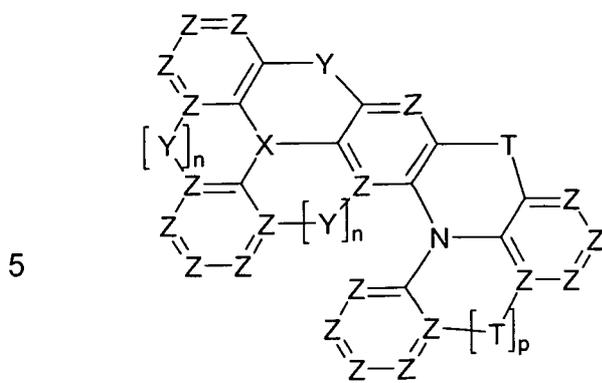


Formel (I-12)

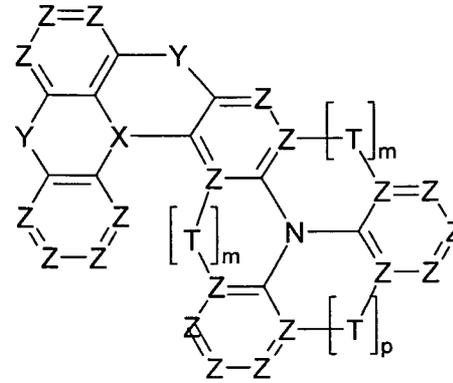
30

35

- 13 -



Formel (I-13)



Formel (I-14),

10 Für Verbindungen gemäß einer der Formeln (I-5) bis (I-14) gilt, dass die auftretenden Symbole und Indices wie oben angegeben definiert sind und weiterhin Folgendes gilt:

15 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen CR^2 oder N, wenn an die Gruppe Z keine Gruppe Y bzw. T gebunden ist, und ist bei jedem Auftreten C, wenn an die Gruppe Z eine Gruppe Y bzw. T gebunden ist; und

20 p ist gleich 0 oder 1.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind 0, 1, 2 oder 3 Gruppen Z pro Formel (I-5) bis (I-14) gleich N und die restlichen Gruppen Z sind gleich C bzw. CR^2 .

25 Besonders bevorzugt ist es, dass keine Gruppe Z gleich N ist, das heißt dass Z bei jedem Auftreten CR^2 ist, wenn an die Gruppe Z keine Gruppe Y bzw. T gebunden ist und bei jedem Auftreten C ist, wenn an die Gruppe Z eine Gruppe Y bzw. T gebunden ist.

30 Weiterhin bevorzugt ist R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, CN, $Si(R^3)_3$, NAr, $N(R^3)_2$ oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können,
 35 wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2 -

- 14 -

Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^3C=CR^3-$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=NR^3$, NR^3 , $-O-$, $-S-$, $-COO-$ oder $-CONR^3-$ ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann.

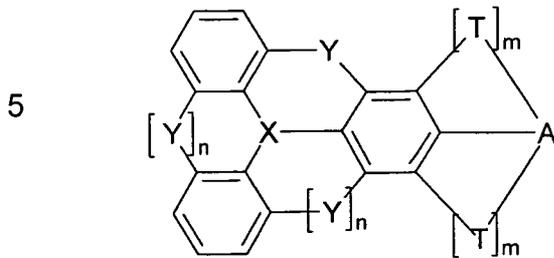
- 5 Besonders bevorzugt ist R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einer oder mehreren Gruppen R^3 substituiert sein können. Ganz besonders bevorzugt ist R^1 gleich H, D, Methyl oder Phenyl.

- 15 Bevorzugt ist der Rest R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, CN, $Si(R^3)_3$, NAr, $N(R^3)_2$ oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können, wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^3C=CR^3-$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=NR^3$, NR^3 , $-O-$, $-S-$, $-COO-$ oder $-CONR^3-$ ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann.

- 25 Bevorzugt ist der Rest R^3 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, CN, $Si(R^4)_3$, NAr, $N(R^4)_2$ oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können, wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^4C=CR^4-$, $Si(R^4)_2$, $C=O$, $C=NR^4$, NR^4 , $-O-$, $-S-$, $-COO-$ oder $-CONR^4-$ ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann.

35

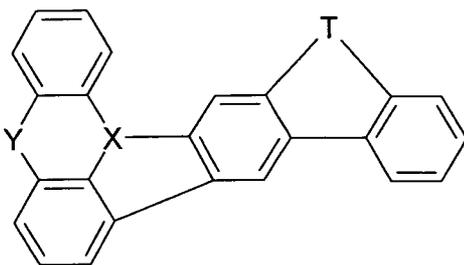
Die folgende Formel (I-1a) stellt eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindungen dar:



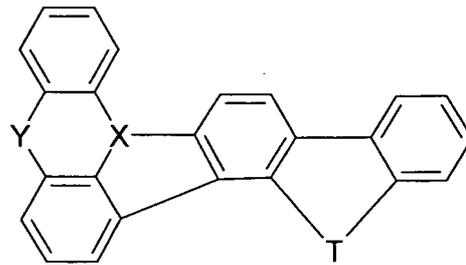
Formel (I-1a),

wobei die auftretenden Symbole und Indices wie oben definiert sind und die freien Positionen an den aromatischen Ringen mit Resten R^2 substituiert sind.

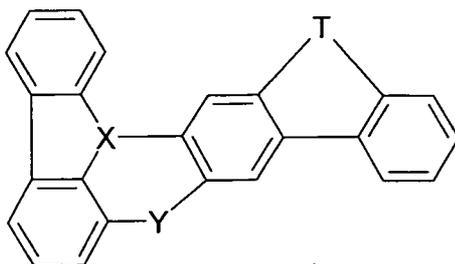
15 Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen stellen die folgenden Formeln (I-1a-1) bis (I-1a-55) dar.



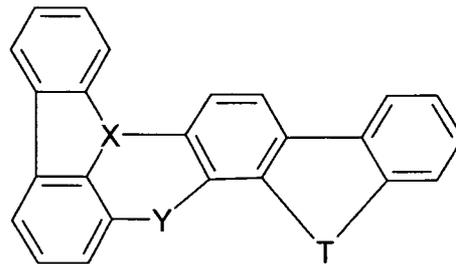
Formel (I-1a-1)



Formel (I-1a-2)

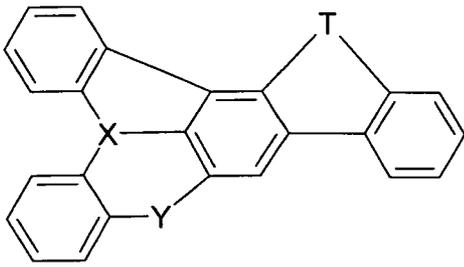


Formel (I-1a-3)

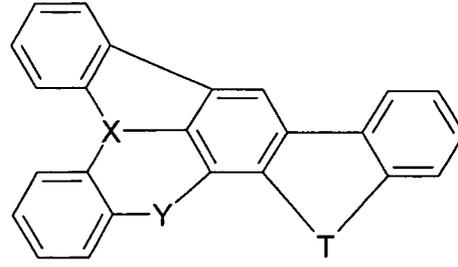


Formel (I-1a-4)

5

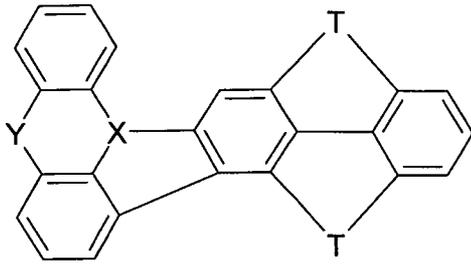


Formel (I-1a-5)

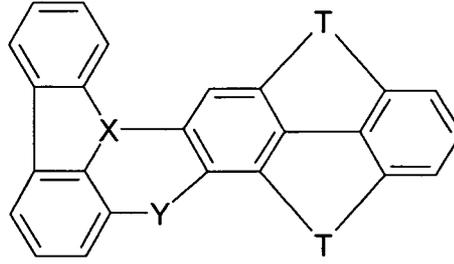


Formel (I-1a-6)

10

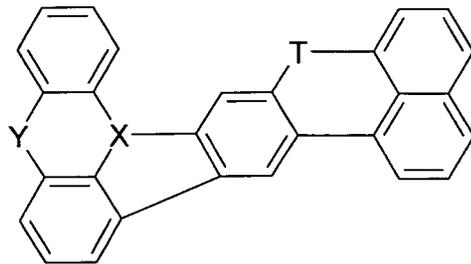


Formel (I-1a-7)

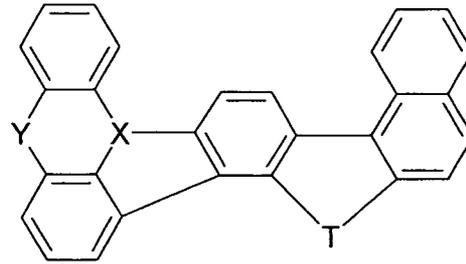


Formel (I-1a-8)

15



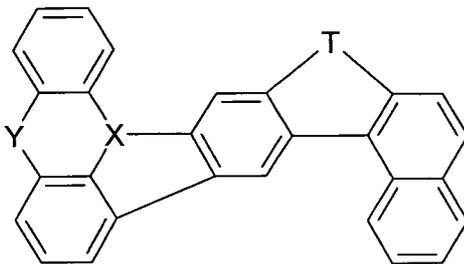
Formel (I-1a-9)



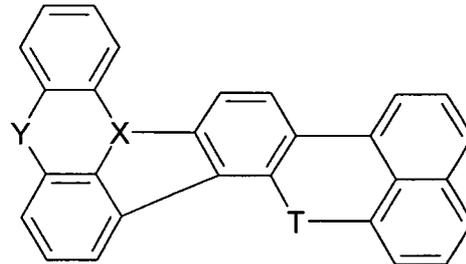
Formel (I-1a-10)

20

25



Formel (I-1a-11)

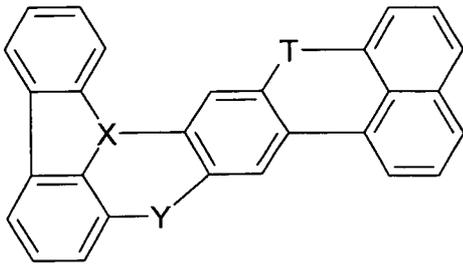


Formel (I-1a-12)

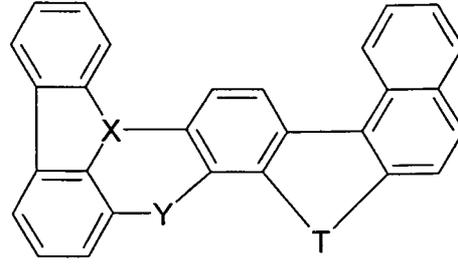
30

35

5

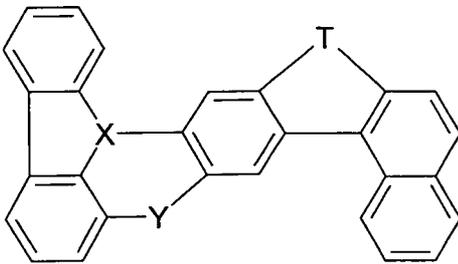


Formel (I-1a-13)

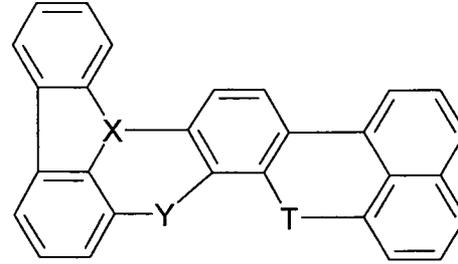


Formel (I-1a-14)

10

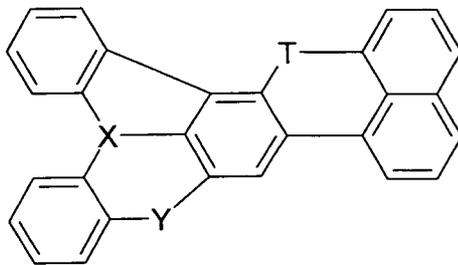


Formel (I-1a-15)

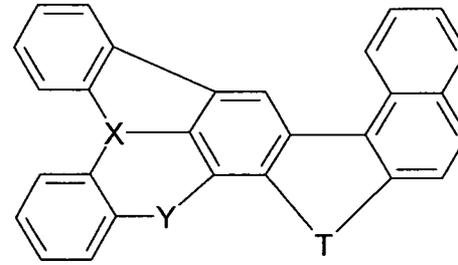


Formel (I-1a-16)

15

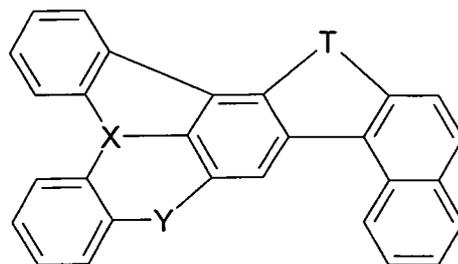


Formel (I-1a-17)

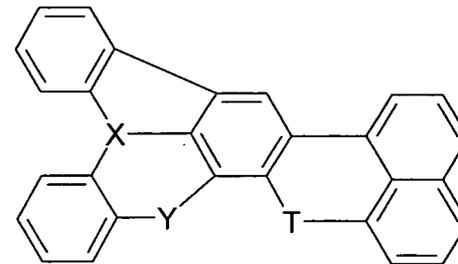


Formel (I-1a-18)

20



Formel (I-1a-19)

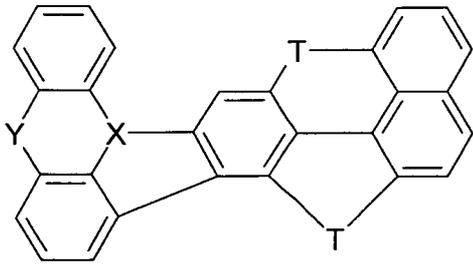


Formel (I-1a-20)

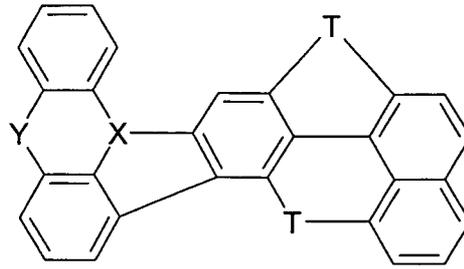
30

35

5

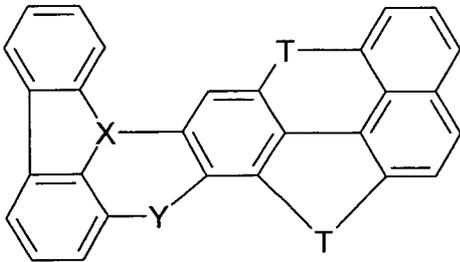


Formel (I-1a-21)

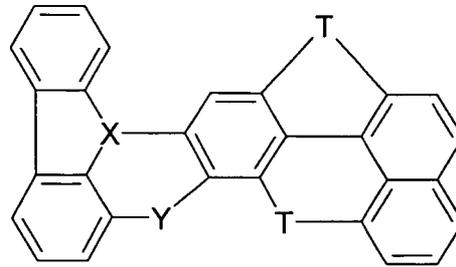


Formel (I-1a-22)

10

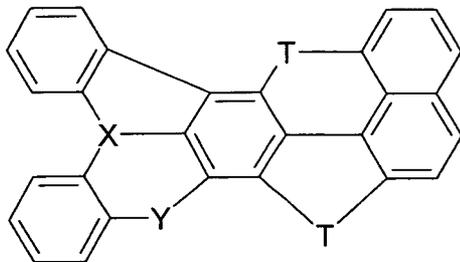


Formel (I-1a-23)

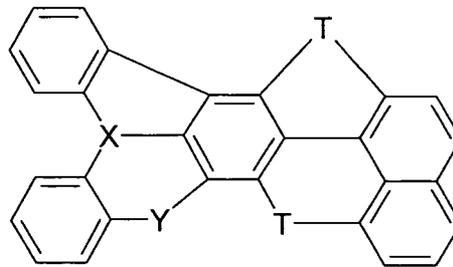


Formel (I-1a-24)

15

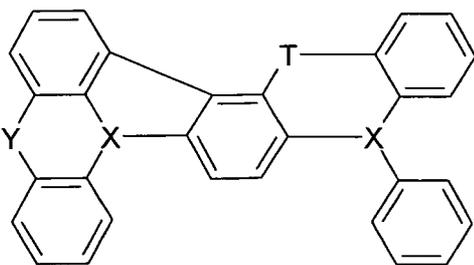


Formel (I-1a-25)

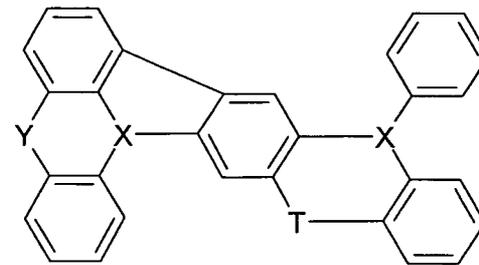


Formel (I-1a-26)

20



Formel (I-1a-27)

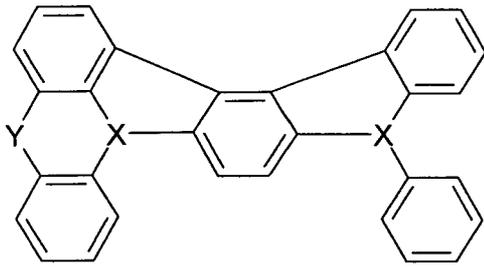


Formel (I-1a-28)

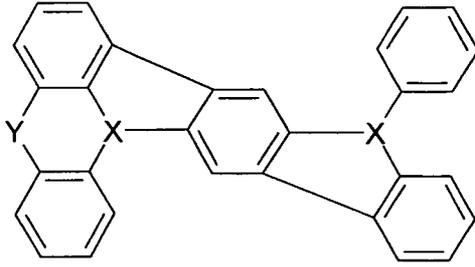
30

35

5

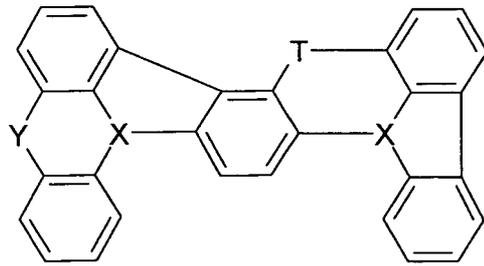


Formel (I-1a-29)

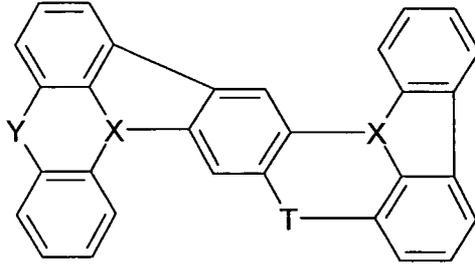


Formel (I-1a-30)

10

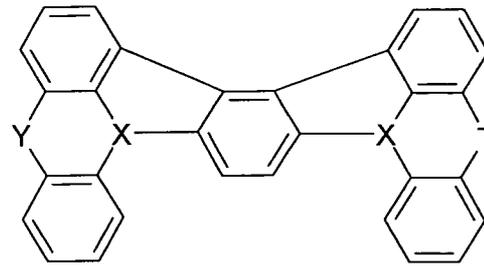


Formel (I-1a-31)

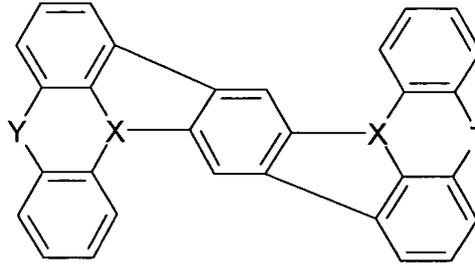


Formel (I-1a-32)

15



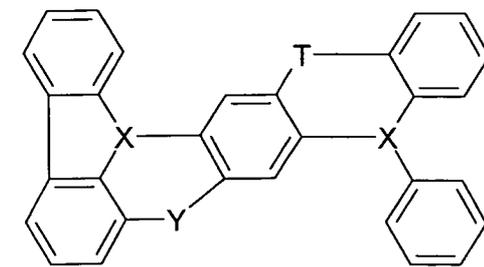
Formel (I-1a-33)



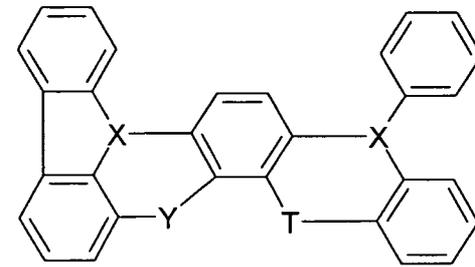
Formel (I-1a-34)

20

25



Formel (I-1a-35)

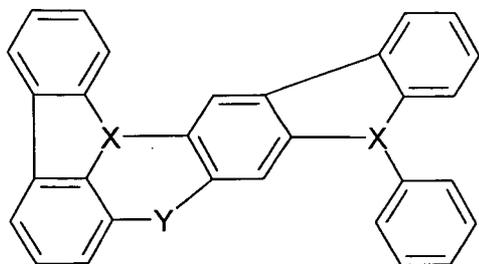


Formel (I-1a-36)

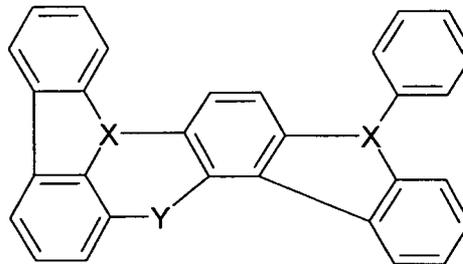
30

35

5

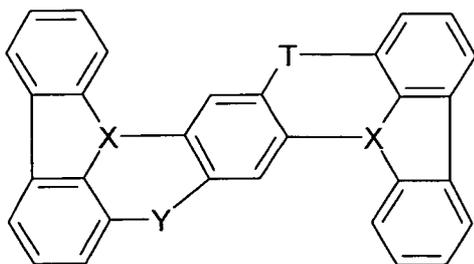


Formel (I-1a-37)

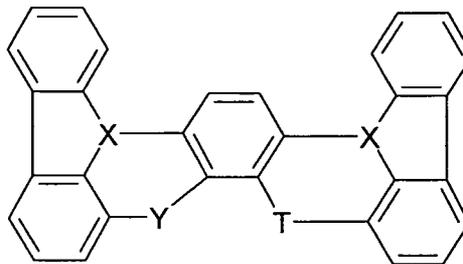


Formel (I-1a-38)

10

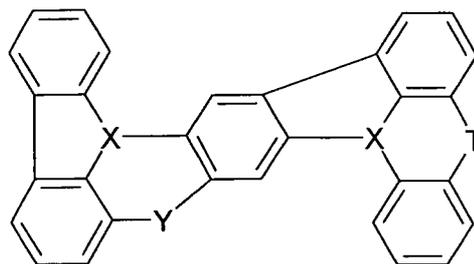


Formel (I-1a-39)

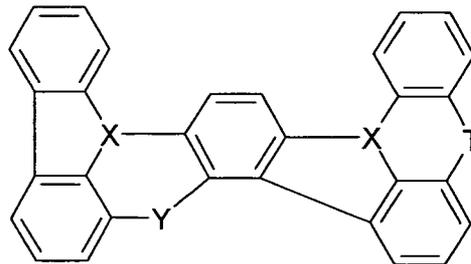


Formel (I-1a-40)

15



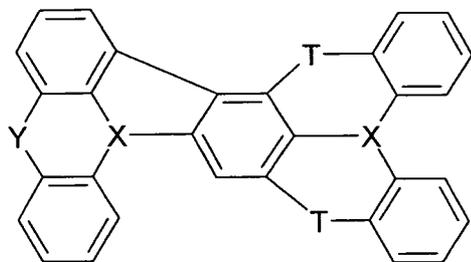
Formel (I-1a-41)



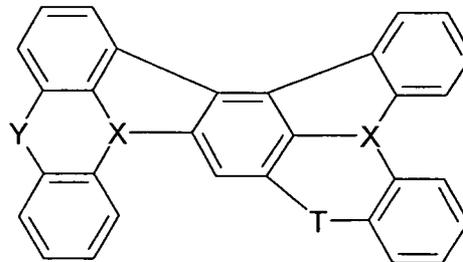
Formel (I-1a-42)

20

25



Formel (I-1a-43)

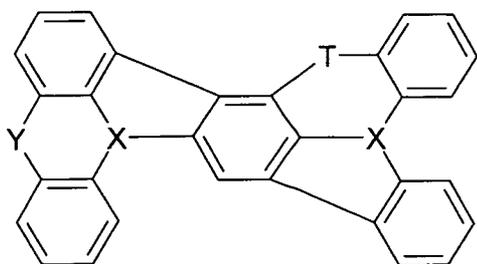


Formel (I-1a-44)

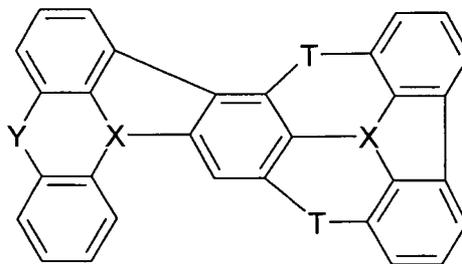
30

35

5

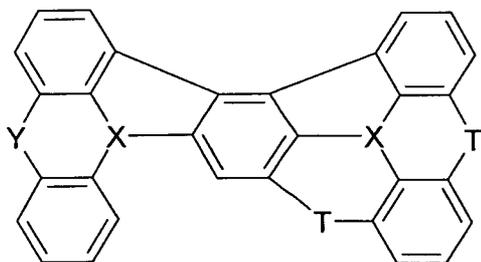


Formel (I-1a-45)

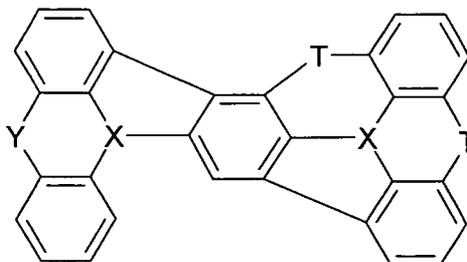


Formel (I-1a-46)

10



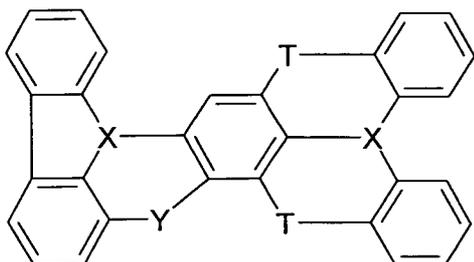
Formel (I-1a-47)



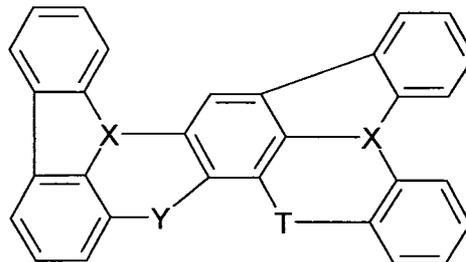
Formel (I-1a-48)

15

20



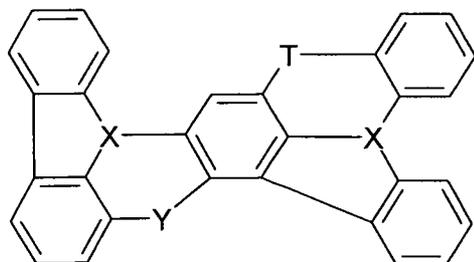
Formel (I-1a-49)



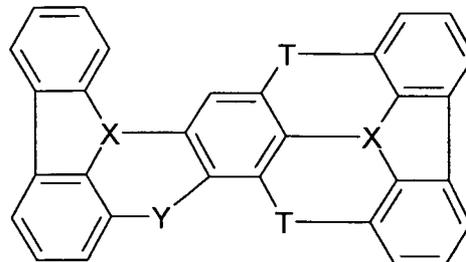
Formel (I-1a-50)

25

30



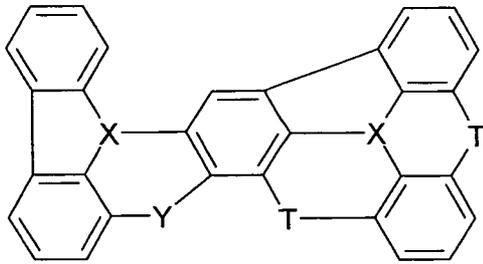
Formel (I-1a-51)



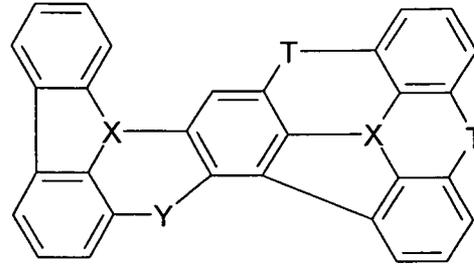
Formel (I-1a-52)

35

5

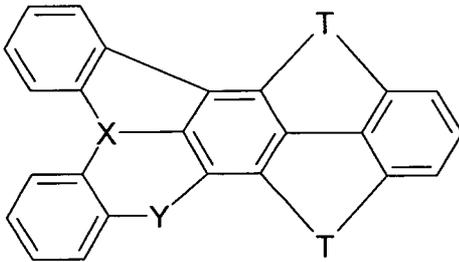


Formel (I-1a-53)



Formel (I-1a-54)

10



Formel (I-1a-55),

15

20

25

30

wobei Y gleich $C(R^1)_2$, S, O, C=O oder NR^1 ist, T gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, S, O, C=O oder NR^1 ist, X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus N, P und P=O und bevorzugt N ist und die freien Positionen an den aromatischen Ringen mit Resten R^2 substituiert sind, wobei R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus H, D, F, CN, $Si(R^3)_3$ oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können, wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^3C=CR^3-$, $Si(R^3)_2$, C=O, $C=NR^3$, NR^3 , -O-, -S-, -COO- oder $-CONR^3-$ ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann.

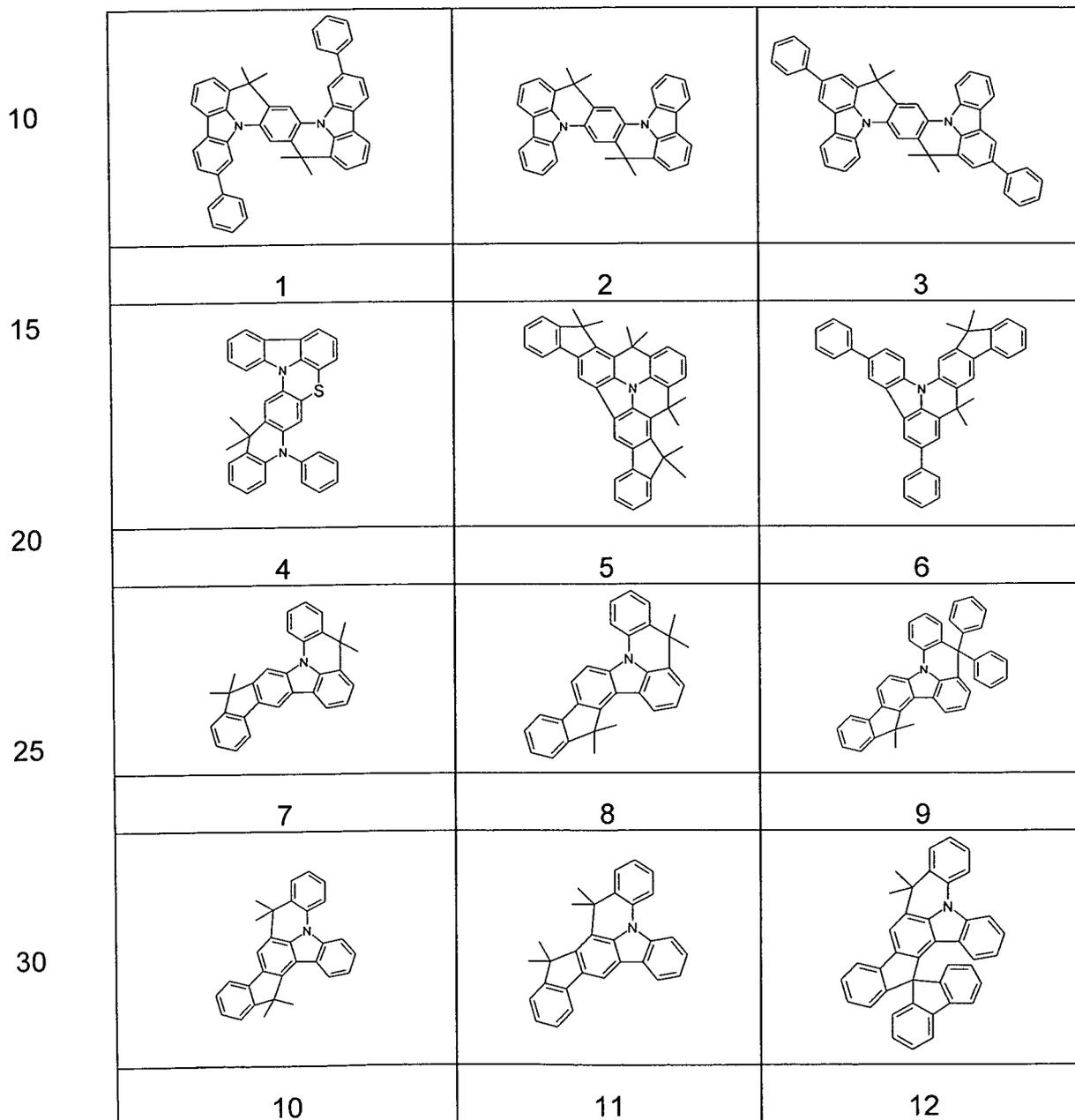
35

Die genannten bevorzugten und besonders bevorzugten Ausführungsformen sind erfindungsgemäß beliebig miteinander kombinierbar.

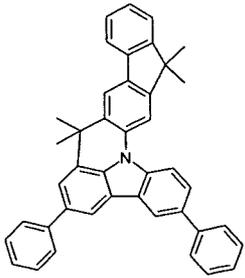
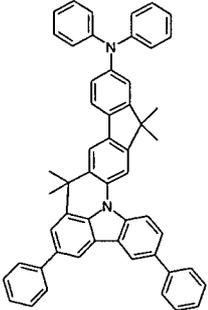
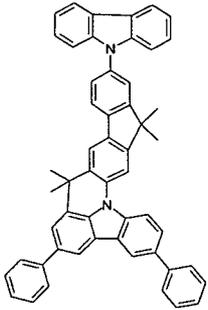
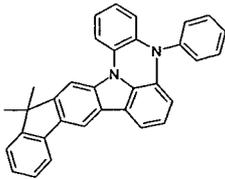
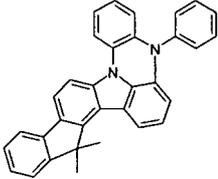
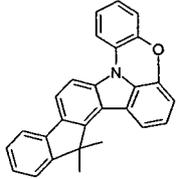
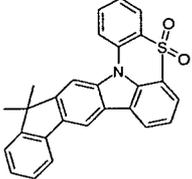
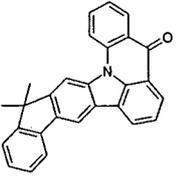
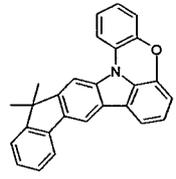
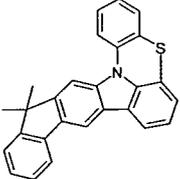
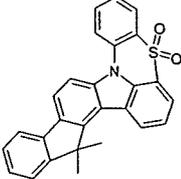
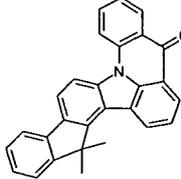
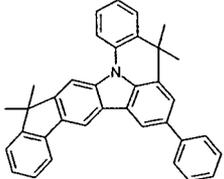
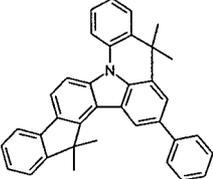
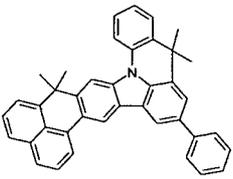
- 23 -

Insbesondere bevorzugt ist es, dass in den erfindungsgemäßen Verbindungen sowohl X gleich N ist als auch Y und T bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt sind aus $C(R^1)_2$ und einer Einfachbindung als auch Z gleich CR^2 bzw. C ist.

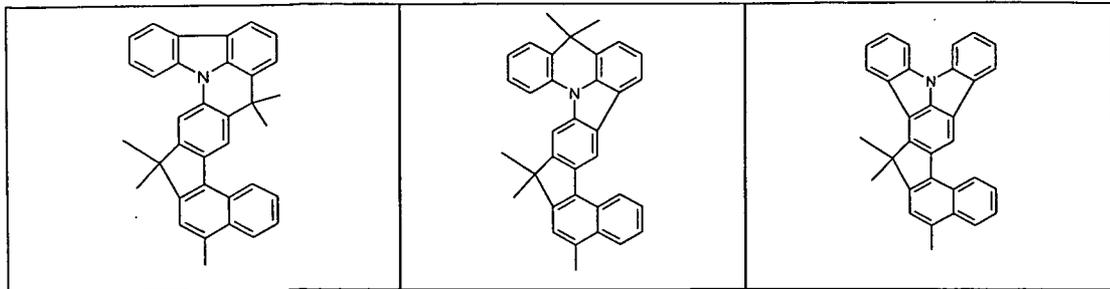
5 Beispiele für bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen sind die im Folgenden aufgeführten Verbindungen:



35

5			
	13	14	15
10			
	16	17	18
15			
	19	20	21
20			
	22	23	24
25			
	25	26	27

5

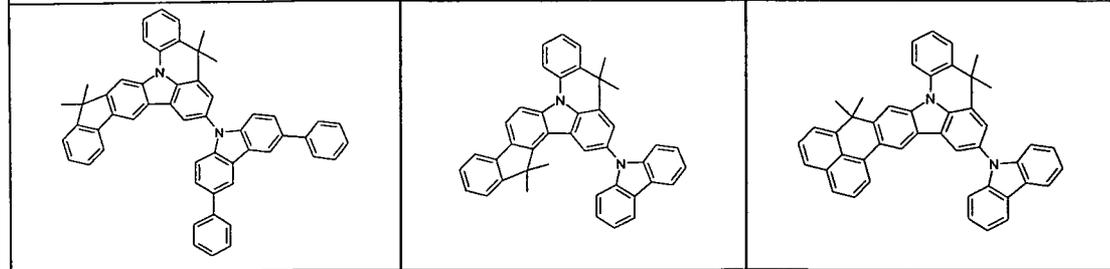


28

29

30

10

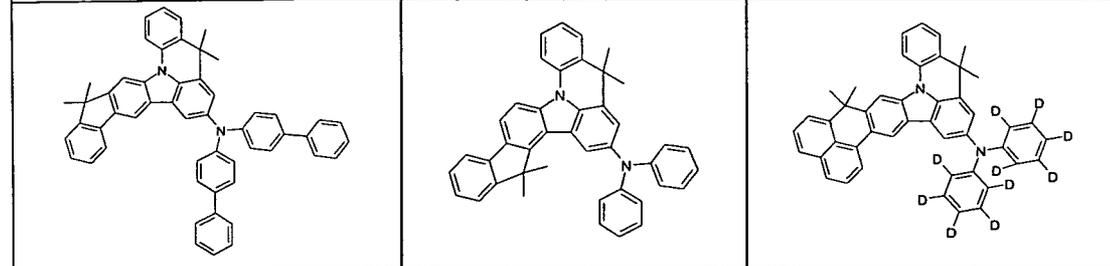


31

32

33

15

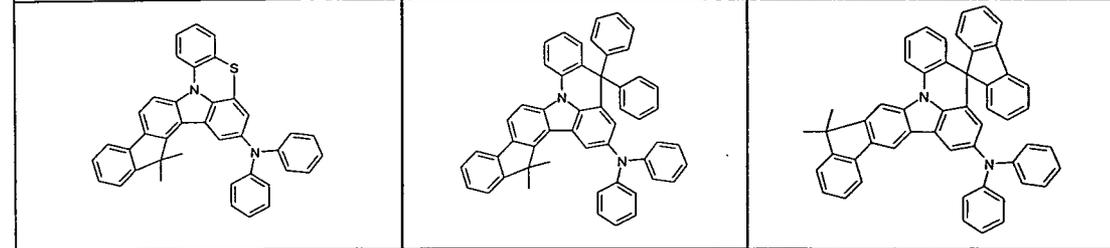


34

35

36

20

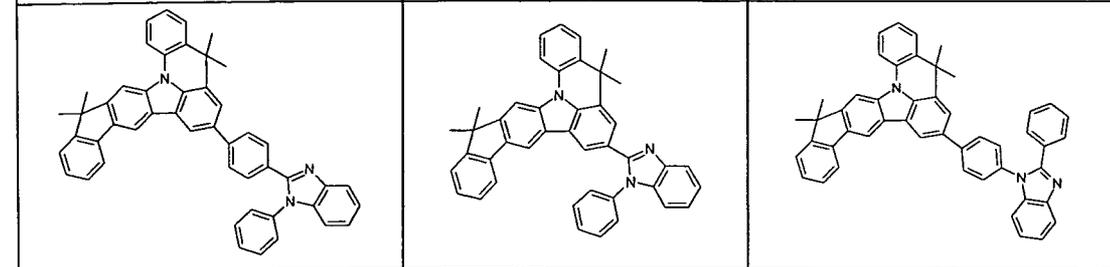


37

38

39

25

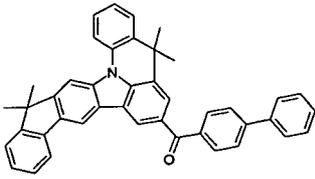
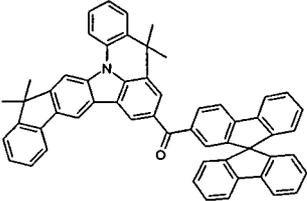
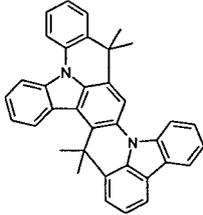
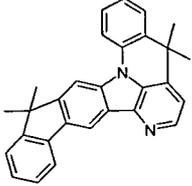
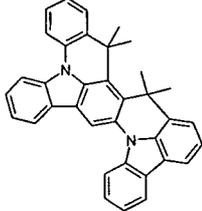
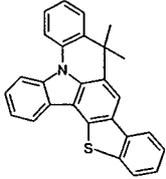
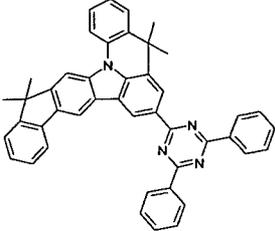
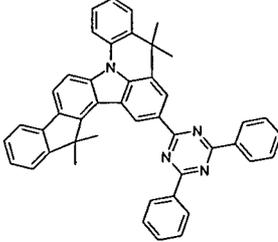
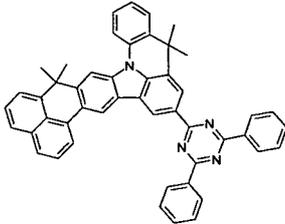
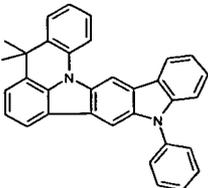
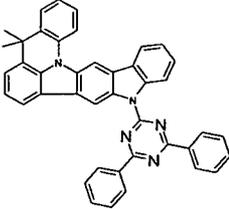
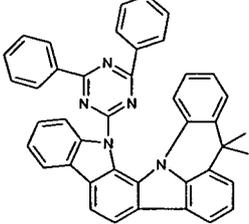
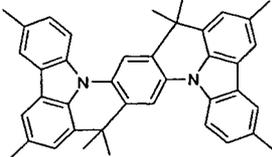
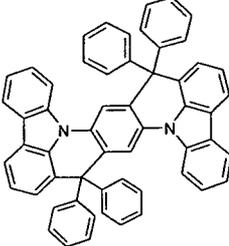
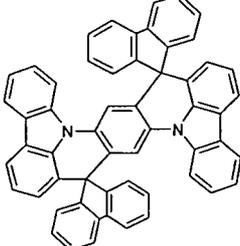


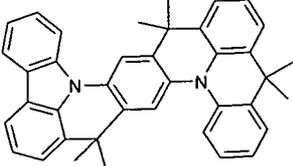
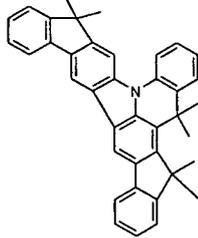
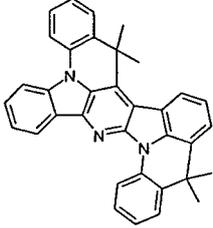
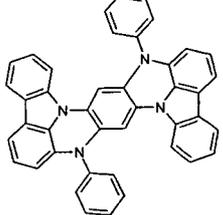
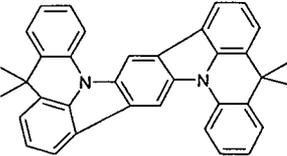
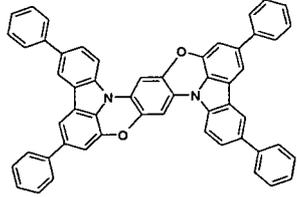
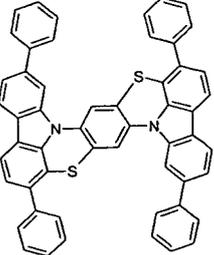
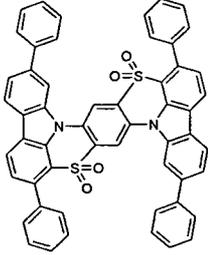
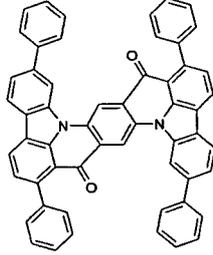
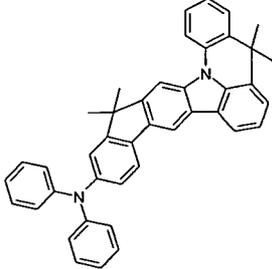
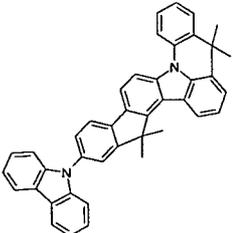
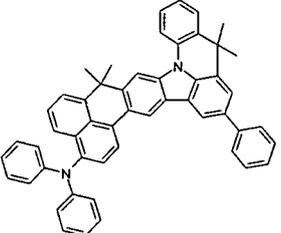
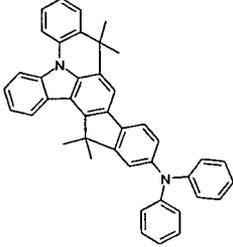
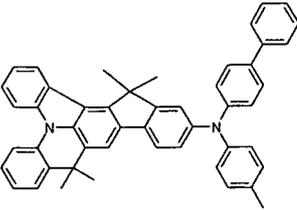
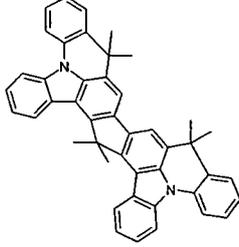
40

41

42

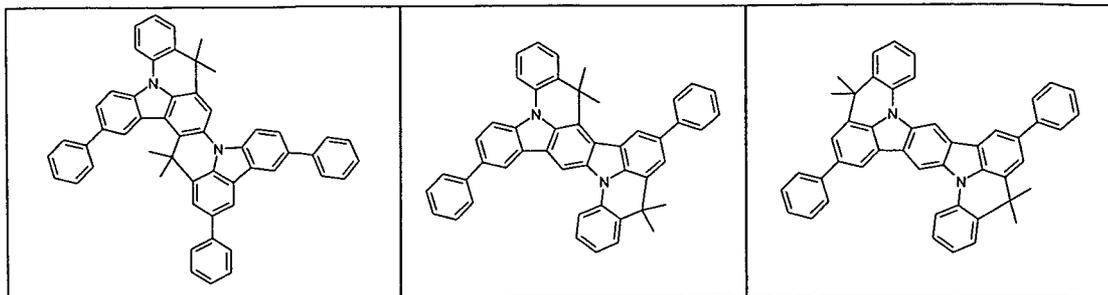
35

			
5	43	44	45
10			
	46	47	48
15			
	49	50	51
20			
25	52	53	54
30			
	55	56	57

5			
	58	59	60
10			
	61	62	63
15			
	64	65	66
20			
	67	68	69
30			
	70	71	72
35			

5			
	73	74	75
10			
	76	77	78
15			
20	79	80	81
25			
	82	83	84
30			
	85	86	87

5

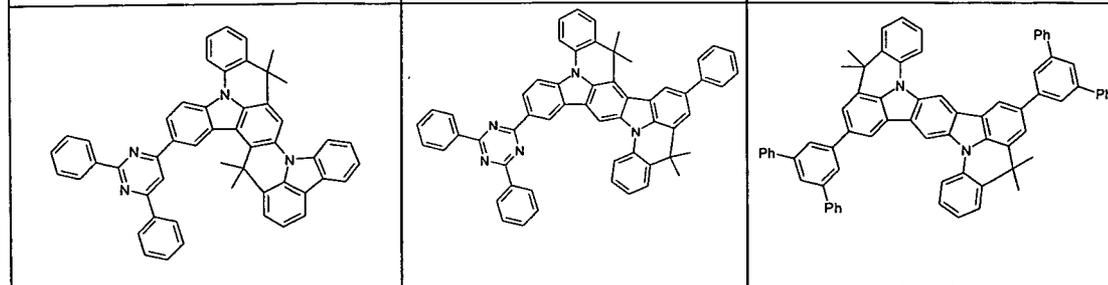


88

89

90

10

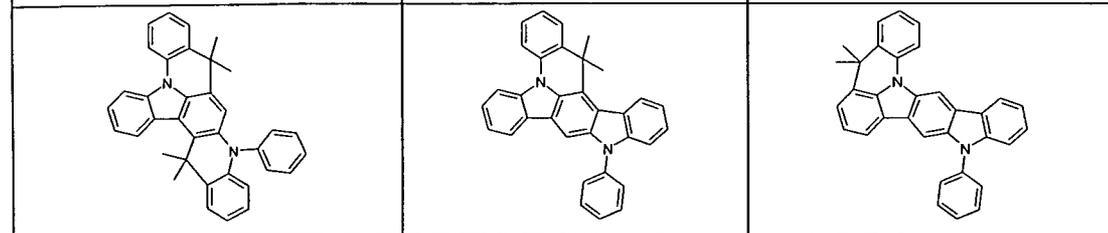


91

92

93

15

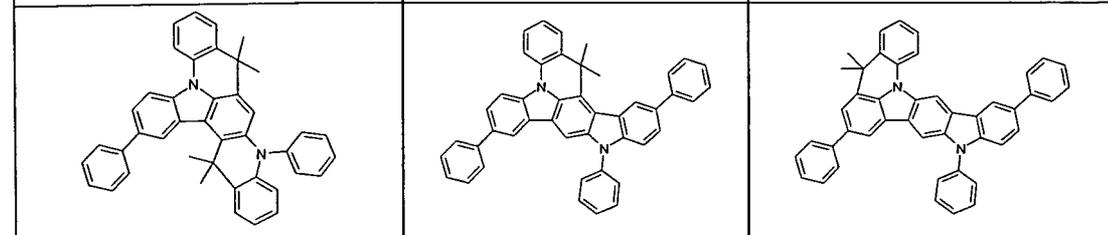


94

95

96

20



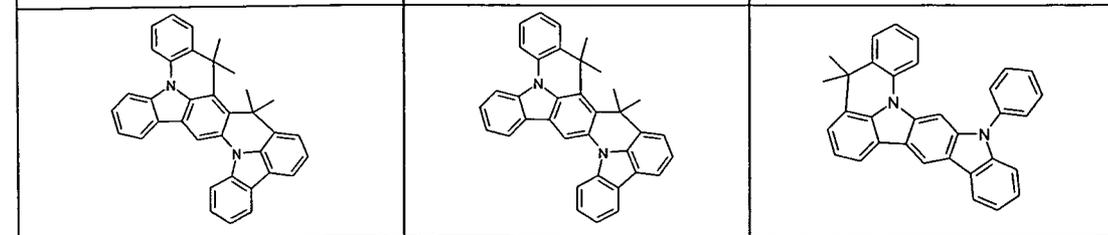
97

98

99

25

30



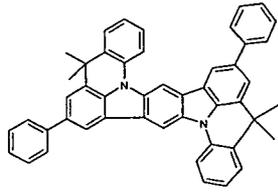
100

101

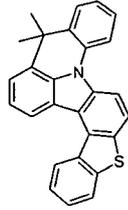
102

35

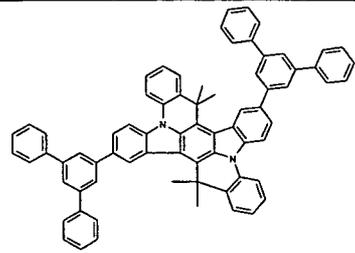
5



103

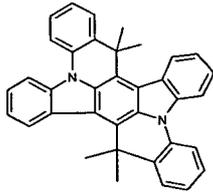


104

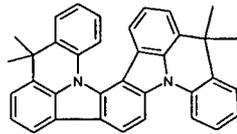


105

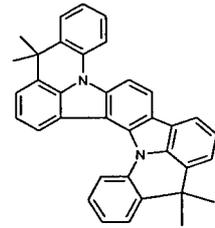
10



106

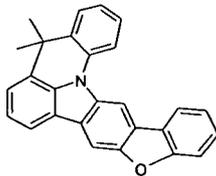


107

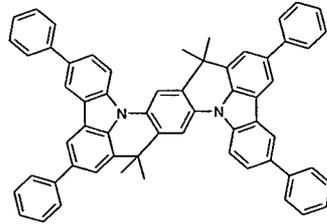


108

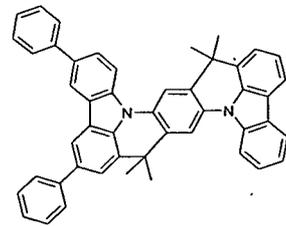
15



109

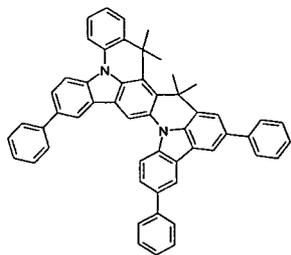


110

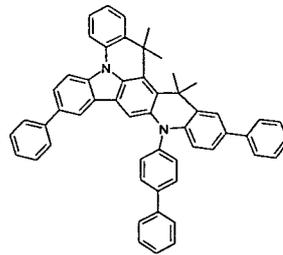


111

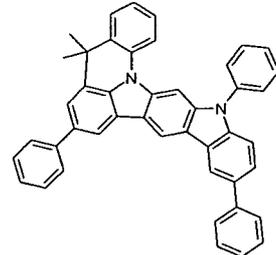
20



112



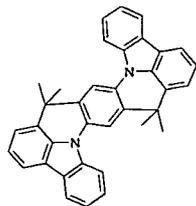
113



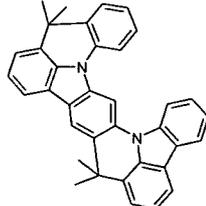
114

25

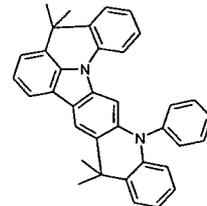
30



115

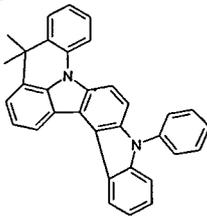
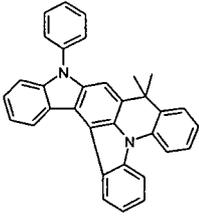
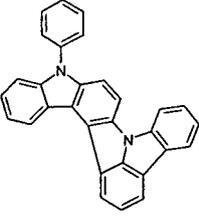
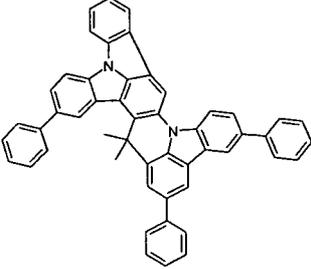
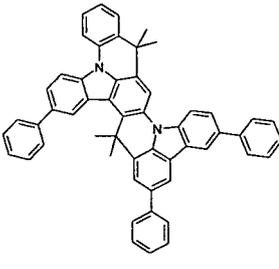
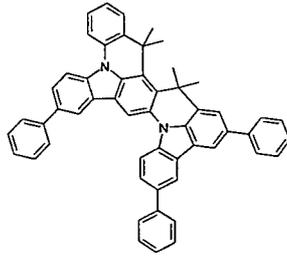
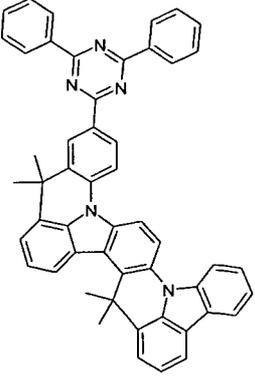
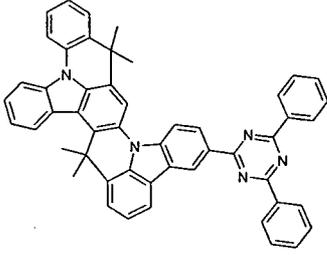
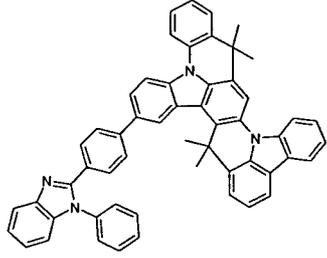
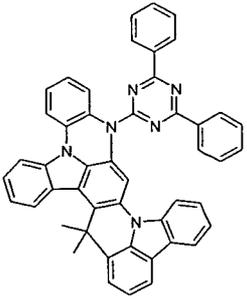
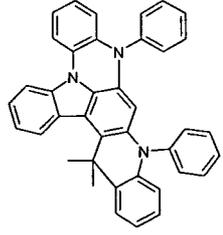
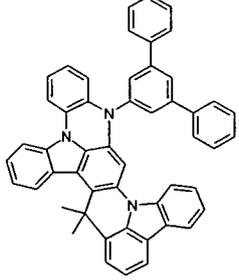


116

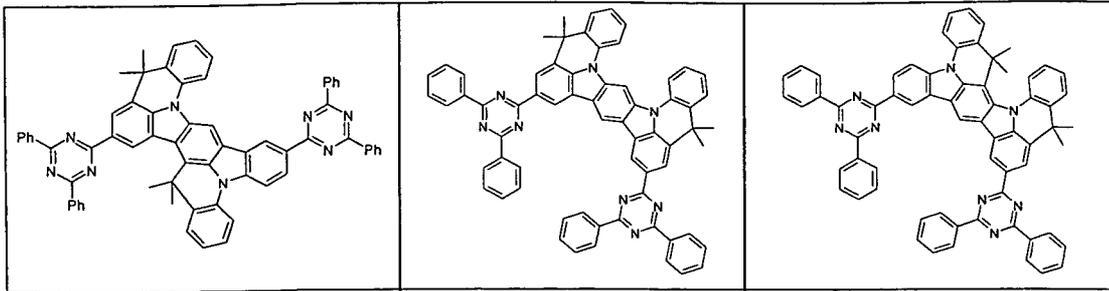


117

35

			
5	118	119	120
10			
15	121	122	123
20			
25	124	125	126
30			
	127	128	129

5

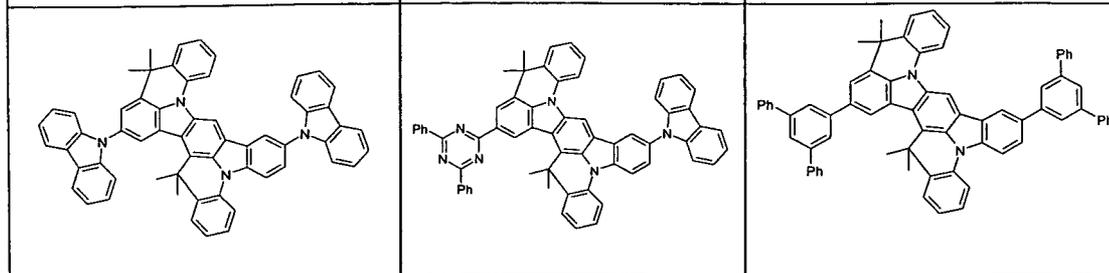


130

131

132

10

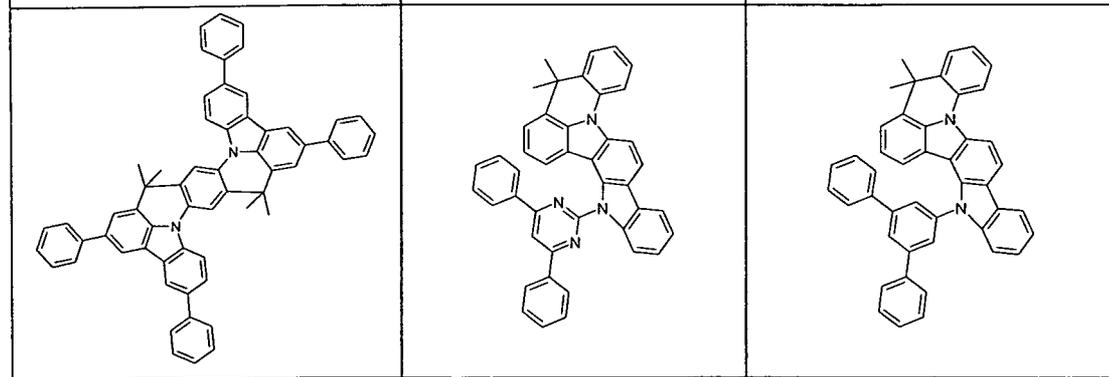


133

134

135

15



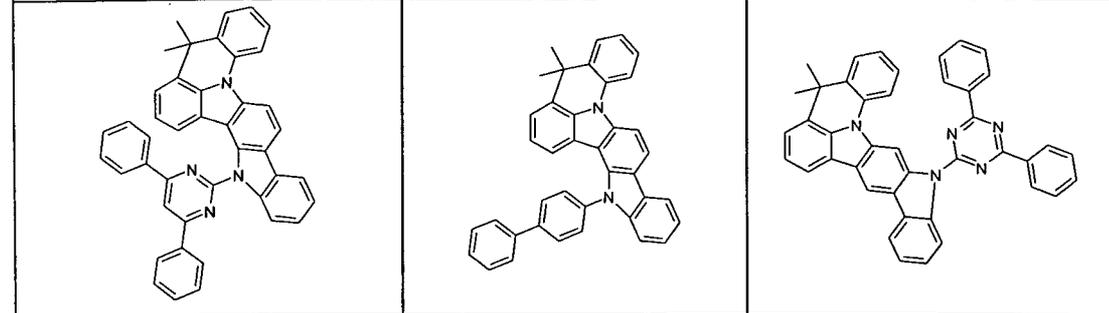
136

137

138

20

25



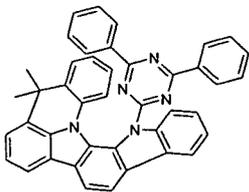
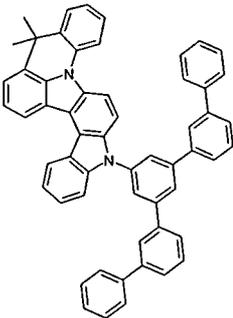
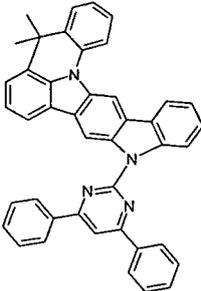
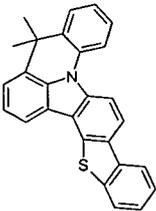
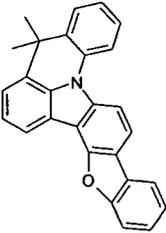
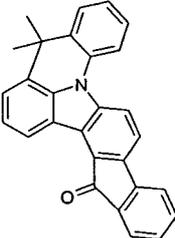
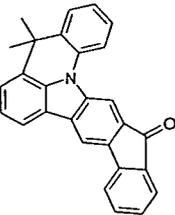
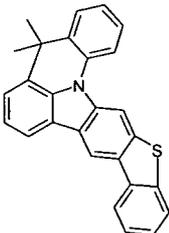
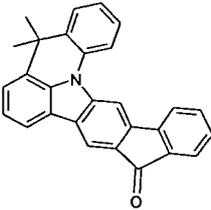
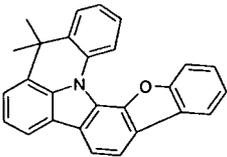
139

140

141

30

35

5			
	142	143	144
10			
15	145	146	147
20			
25	148	149	150
			
	151		

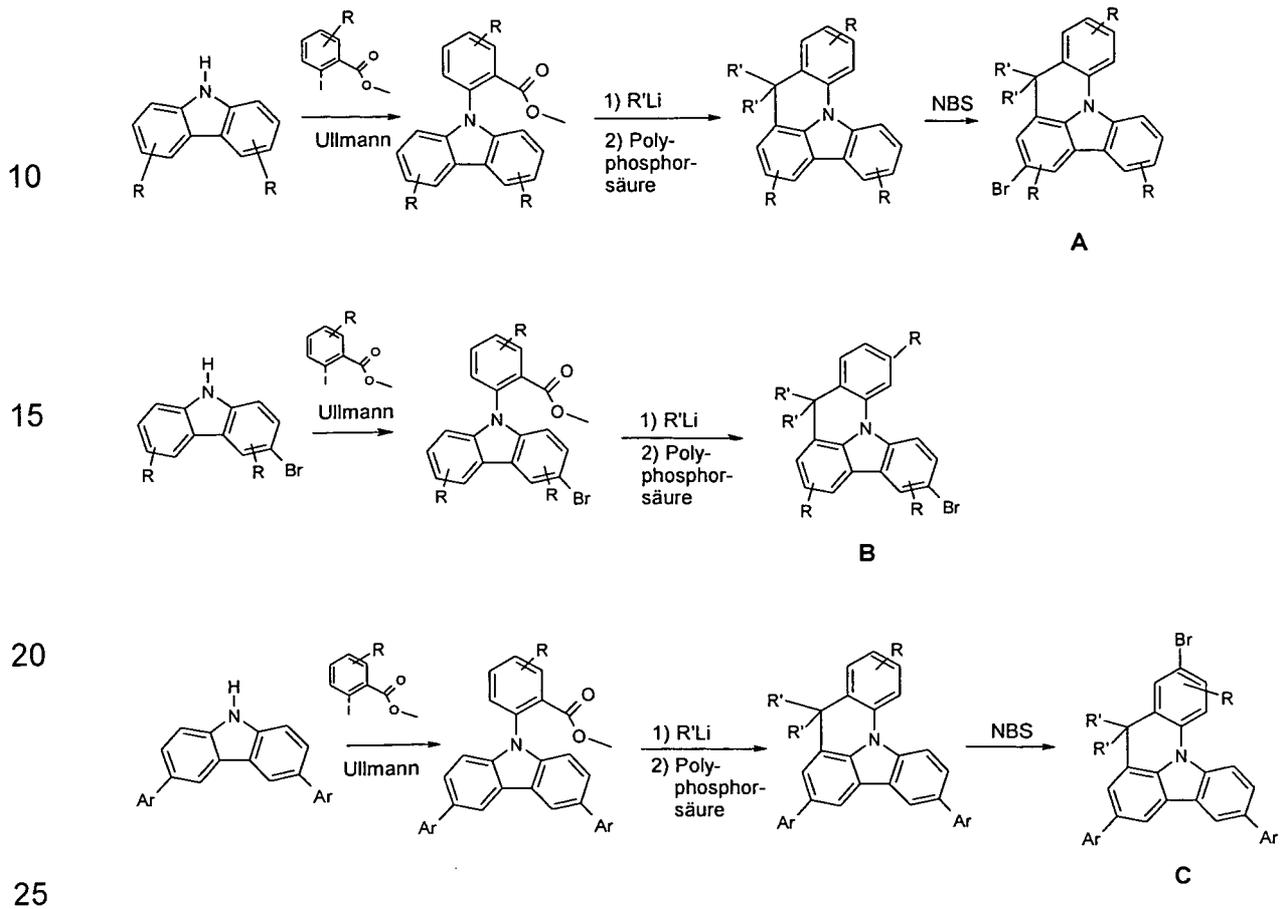
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann
 bekannten Verfahren, wie zum Beispiel metallkatalysierten
 Kreuzkupplungsreaktionen und säurekatalysierten Ringschlussreaktionen,
 hergestellt werden.

Im folgenden Schema 1 ist die Synthese von verschiedenen verbrückten
 Triarylamin-Bausteinen (A-E) gezeigt, welche wichtige Zwischenstufen in
 der Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen darstellen. Analog

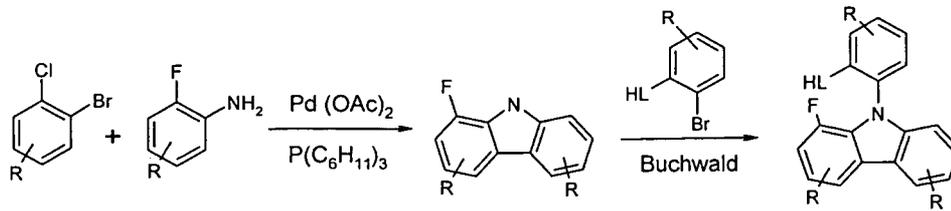
können auch die entsprechenden Phosphin- bzw. Phosphinoxid-Analoga hergestellt werden.

Allgemein steht R und R' in den Schemata für einen Rest wie oben durch R¹ und R² definiert.

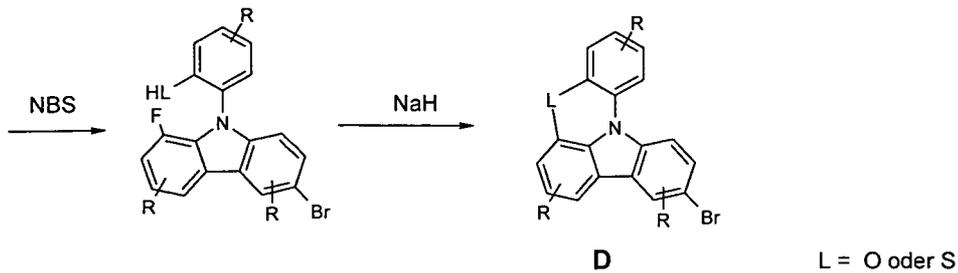
5 Schema 1



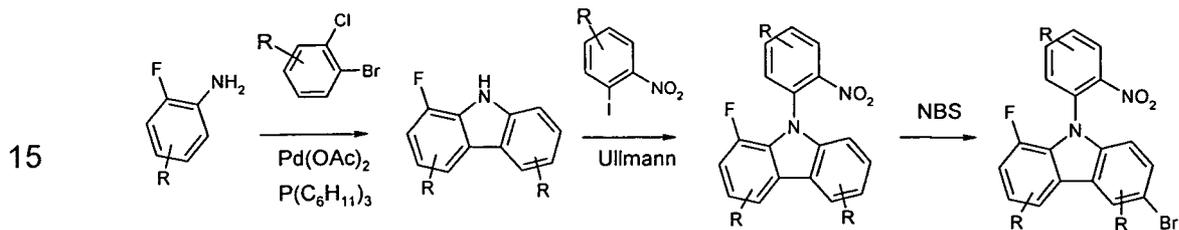
- 35 -



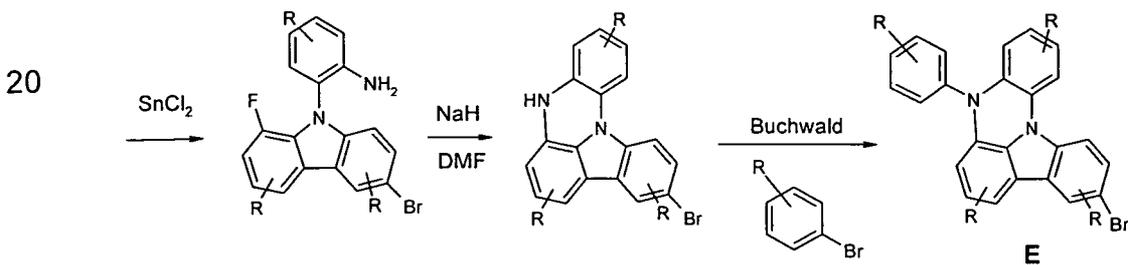
5



10



15



20

25 Je nach gewünschter Bromsubstitution (A-C, Schema 1) kann eine Cyclisierung über die Zwischenstufe eines tertiären Alkohols vor oder nach der Bromierung des aromatischen Grundkörpers erfolgen. Durch den Ringschluss entsteht eine bivalente C(R')₂-Brücke (A-C, Schema 1).

30

Als Ausgangsverbindungen zur Bildung der C(R')₂-Verbrückung eignen sich beispielsweise eine Carbonsäureestergruppe oder eine Acetylgruppe, welche dann in der Ringschlussreaktion zu einer Kohlenstoffbrücke umgesetzt werden kann. Weiterhin eignet sich eine Phenolgruppe oder

35

Thiophenolgruppe, welche dann in der Ringschlussreaktion zu einer

Sauerstoff- bzw. Schwefelbrücke umgesetzt werden kann (D). Ebenso eignet sich eine Nitrogruppe oder Aminogruppe, welche dann in der Ringschlussreaktion zu einer Stickstoffbrücke umgesetzt werden kann (E). Die bivalente Brücke kann im weiteren Verlauf mit weiteren Resten substituiert werden, beispielsweise mit Alkyl- oder Arylgruppen. Die so hergestellte verbrückte Carbazolverbindung kann nun in einem weiteren Schritt funktionalisiert werden, beispielsweise halogeniert, bevorzugt bromiert.

Nach Umsetzung der Bromide (A-E) zu den entsprechenden Boronsäuren kann durch Umsetzung mit Arylbromverbindungen, welche eine oder mehrere Carbonsäureestergruppen tragen, durch weitere Cyclisierung über die Zwischenstufe eines tertiären Alkohols eine zusätzliche bivalente Brücke eingeführt werden. Beispiele für entsprechende Reaktionen sind in Schema 2 gezeigt.

Für die Umsetzung eignen sich beispielsweise Carbonsäureestergruppen oder Acetylgruppen an der neu eingeführten Arylgruppe, welche dann in der Ringschlussreaktion zu einer Kohlenstoffbrücke umgesetzt werden können.

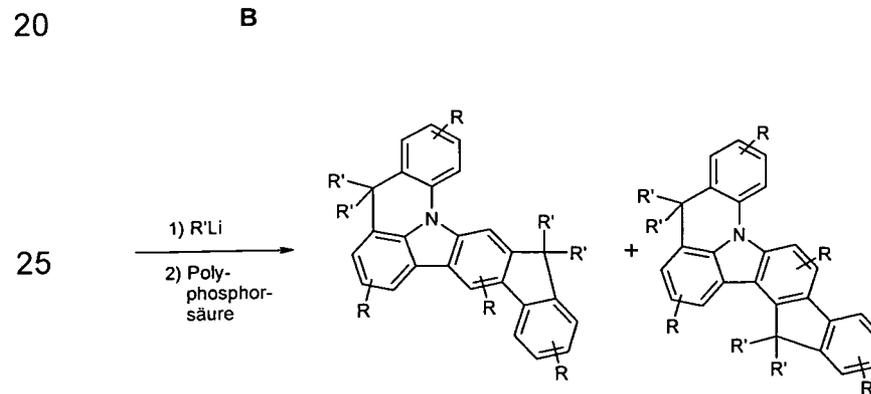
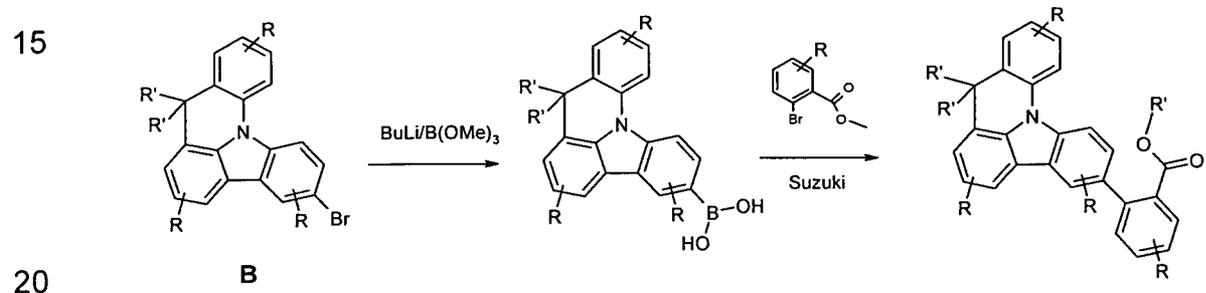
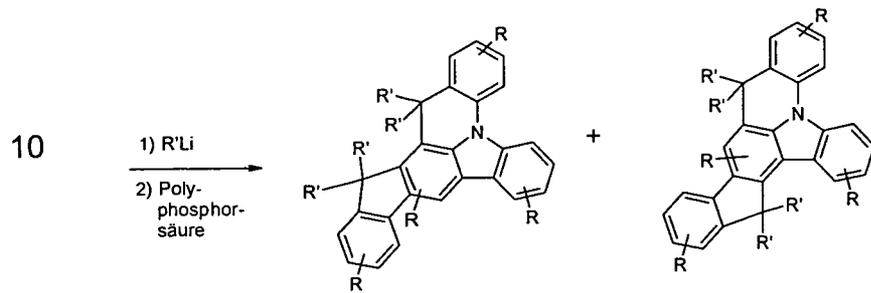
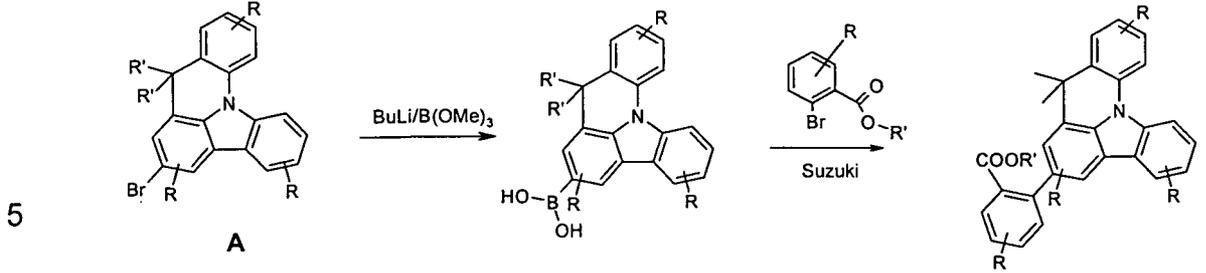
Entstehende Isomere mit unterschiedlicher Position der verbrückenden Gruppe können beispielsweise durch selektive Kristallisation getrennt werden.

25

30

35

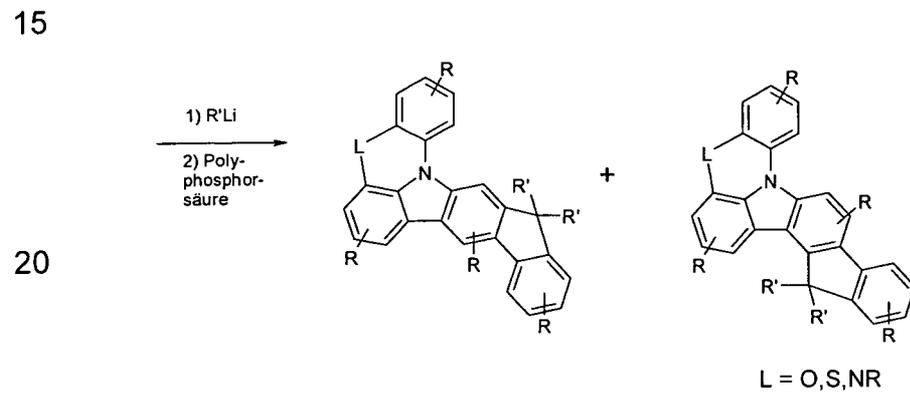
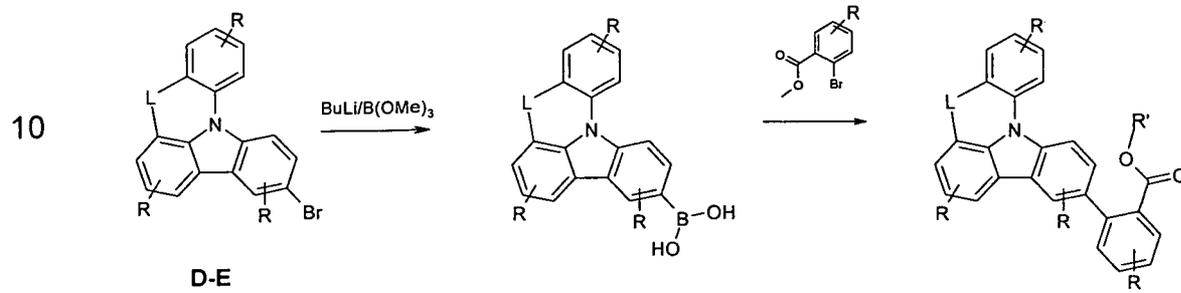
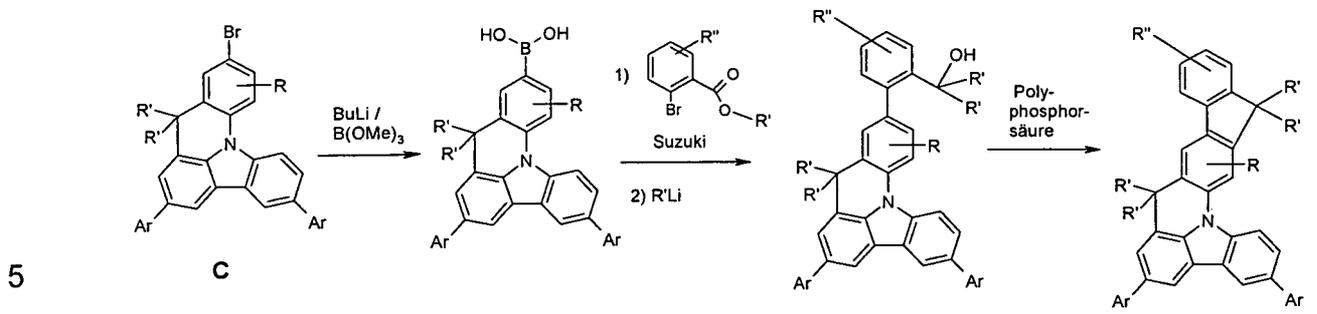
Schema 2



30

35

- 38 -

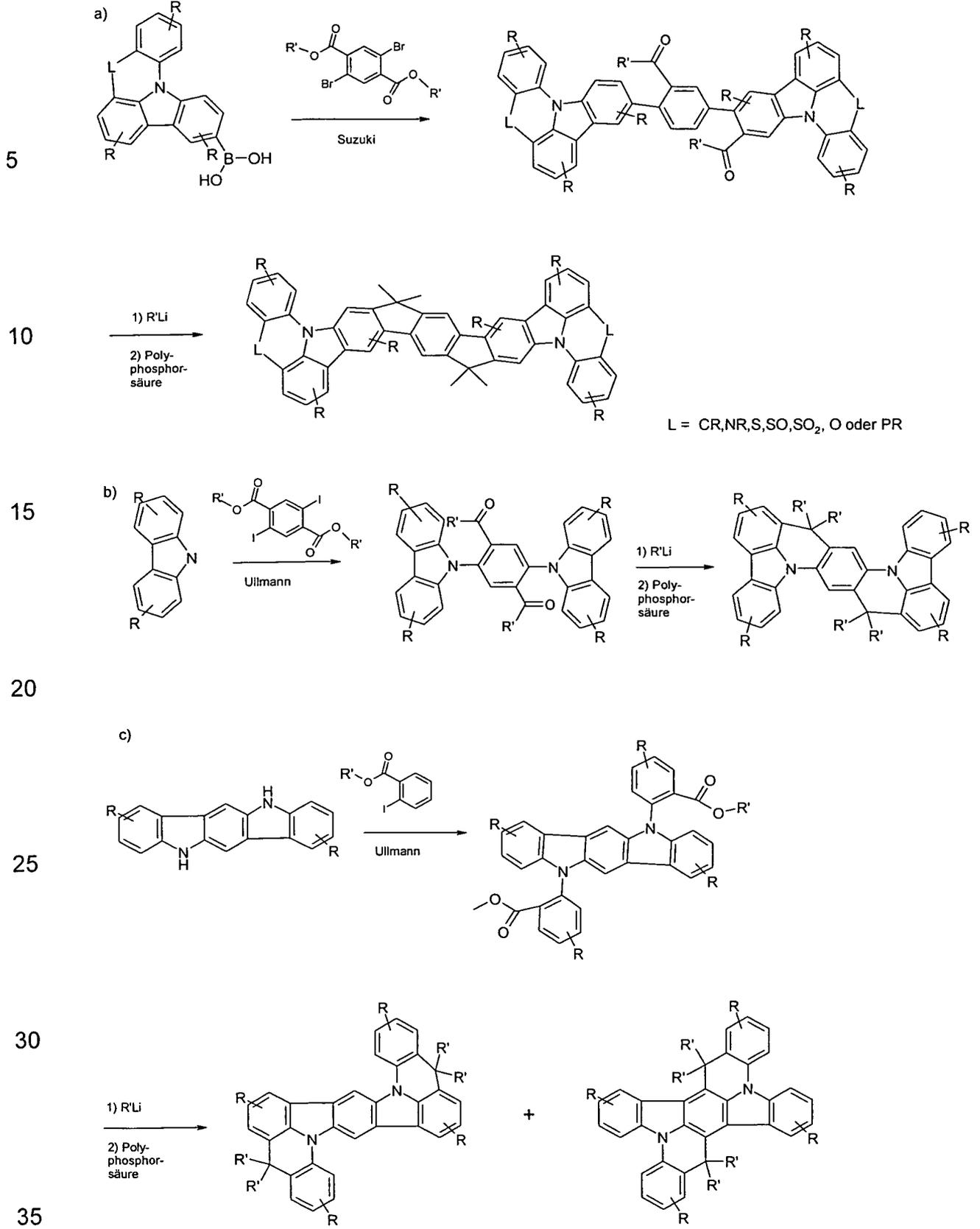


25 Das folgende Schema 3 (a-c) zeigt anhand von drei Beispielsynthesen die Variante einer parallelen doppelten Verbrückung durch Verwendung von bifunktionellen Zwischenprodukten. Auf diese Weise können erfindungsgemäße Verbindungen mit symmetrischer Struktur hergestellt werden.

30

35

Schema 3



Die gezeigten beispielhaften Synthesewege sollen mögliche Wege aufzeigen, auf denen die erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellt werden können. Der Fachmann kann die Synthesewege unter Anwendung seines allgemeinen Fachwissens abwandeln, wenn dies unter den
5 gegebenen Umständen vorteilhaft erscheint.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Schritte umfasst:

- 10
- a) Synthese eines in der betreffenden Position unverbrückten Vorläufermoleküls, welches eine Gruppe Y* und/oder T* trägt
 - b) Durchführen der Ringschlussreaktion, wodurch die Verbrückung Y und/oder T eingeführt wird.

15 Das Herstellungsverfahren wird im Allgemeinen weitere Syntheseschritte umfassen, darunter bevorzugt metallkatalysierte Kupplungsreaktionen zur Knüpfung von Aryl-Aryl-Bindungen, wie zum Beispiel die Suzuki-, Buchwald-, Stille- und Yamamoto-Kupplung.

20 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
25 Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder
30 Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit R¹ oder R² substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (I) ist die Verbindung Bestandteil einer Seitenkette des Oligomers
35 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

5 konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein.

In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (I) direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine

10 bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe miteinander verknüpft sein.

In verzweigten und dendritischen Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (I) über eine trivalente oder höher-

15 valente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

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

20 Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/22026),

25 Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 2006/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 1992/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689 oder WO 2007/006383), cis- und trans-

30 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

35 üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B.

- 42 -

Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 2007/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2006/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

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

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

15

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

20

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

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
30 Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and
35

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.

Gegenstand der Erfindung sind auch Formulierungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Einheit gemäß Formel (I) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) bzw. die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Abhängig von der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten eingesetzt, bevorzugt jedoch als Matrixmaterial für phosphoreszierende Dotanden und/oder als Lochtransport- und/oder als Lochinjektionsmaterial. Die genaue Verwendung der Verbindungen hängt dabei insbesondere von der Wahl der Gruppen Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 und Ar^4 ab, aber auch von der Wahl der verbrückenden Gruppen Y und T und der Substituenten R^1 und R^2 . Beispielsweise sind Verbindungen, welche elektronenarme Gruppen wie Heteroarylgruppen mit einem, bevorzugt mehreren Stickstoffatomen enthalten, insbesondere zur Verwendung als Matrixmaterial für phosphoreszierende Dotanden geeignet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial eingesetzt. Die

Verbindungen werden dann bevorzugt in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen der Lochinjektionsschicht und der Emissionsschicht
5 liegt. Wenn die Verbindungen gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial verwendet werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert sind, beispielsweise mit F₄-TCNQ oder mit Verbindungen, wie sie in EP 1476881 oder EP 1596445 beschrieben werden.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Verbindung gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial in Kombination mit einem Hexaazatriphenylenderivat wie in US 2007/0092755 beschrieben verwendet. Besonders bevorzugt wird das Hexaazatriphenylenderivat
15 dabei in einer eigenen Schicht eingesetzt.

15

So ist beispielsweise eine Struktur bevorzugt, die folgenden Aufbau besitzt: Anode – Hexaazatriphenylenderivat – Lochtransportschicht, wobei die Lochtransportschicht eine oder mehrere Verbindungen gemäß
20 Formel (I) enthält. Ebenso ist es in diesem Aufbau möglich, mehrere aufeinander folgende Lochtransportschichten zu verwenden, wobei wenigstens eine Lochtransportschicht wenigstens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält. Der folgende Strukturaufbau ist ebenfalls bevorzugt:
25 Anode – Lochtransportschicht – Hexaazatriphenylenderivat – Lochtransportschicht, wobei wenigstens eine der beiden Lochtransportschichten eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) enthält. Ebenso ist es in diesem Aufbau möglich, dass statt einer Lochtransportschicht mehrere aufeinander folgende Lochtransportschichten verwendet werden, wobei wenigstens eine Lochtransportschicht wenigstens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält.
30

30

Wird die Verbindung gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht eingesetzt, so kann die Verbindung als Reinmaterial, d.h. in einem Anteil von 100 % in der Lochtransportschicht eingesetzt
35

35

- 45 -

werden oder sie kann in Kombination mit weiteren Verbindungen in der Lochtransportschicht eingesetzt werden.

5 Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß Formel (I) in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend einen oder mehrere phosphoreszierende Emitter eingesetzt wird. Dabei kann die Verbindung beispielsweise in einer Lochtransportschicht, einer Lochinjektionsschicht oder in einer emittierenden Schicht verwendet werden.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden eingesetzt.

15 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.

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

30 Der Anteil des Matrixmaterials gemäß Formel (I) in der emittierenden Schicht beträgt in diesem Fall zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 Vol.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.01 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-% und besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 Vol.-%.

35

- Als phosphoreszierende Dotanden (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als
- 5 Phosphoreszenzemitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten.
- 10 Dabei werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.
- Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen
- 15 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 Fach-
- 20 mann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) in der emittierenden Schicht einsetzen.
- 25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als Co-Matrixmaterialien zusammen mit einem weiteren Matrixmaterial eingesetzt (Mixed-Matrix-System). Ihr Anteil beträgt in diesem Fall bevorzugt 5 bis 95 Vol.-%. Ein Mixed-Matrix-
- 30 System im Sinne der Erfindung ist eine Schicht, welche mindestens drei Verbindungen enthält, mindestens einen Dotanden und mindestens zwei Matrixmaterialien. Dabei hat der Dotand einen Anteil von 0.1-30 Vol.-%, bevorzugt von 1-20 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt von 1-10 Vol.-%, und die beiden Matrixmaterialien haben zusammen den restlichen Anteil; das
- 35 Verhältnis von Matrixmaterial zu Co- Matrixmaterial ist in einem weiten

- 47 -

Bereich einstellbar, bevorzugt aber im Bereich von 1:10 bis 10:1, besonders bevorzugt im Bereich von 1:4 bis 4:1.

Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden können, sind

5 aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder DE 102008033943, Triarylamine, Carbazol-derivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in

10 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, 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

15 WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß DE 102008036982, 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

20 WO 2010/054730, oder Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die die Verbindungen gemäß Formel (I) als emittierende Materialien in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Die Verbindungen sind insbesondere

25 dann als emittierende Verbindungen geeignet, wenn sie mindestens eine Diarylamino-Einheit enthalten. Insbesondere bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in diesem Fall als grüne oder blaue Emitter verwendet.

30 Der Anteil der Verbindung gemäß Formel (I) als Dotand in der Mischung der emittierenden Schicht beträgt in diesem Fall zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 Vol.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Matrixmaterials zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0

35 und 99.5 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 Vol.-%.

Bevorzugte Matrixmaterialien zur Verwendung in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Emitter sind in einem der folgenden Abschnitte aufgeführt.

- 5 Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische
- 10 Solarzellen (O-SCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs) oder organische Laserdioden (O-Laser), die mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. ein erfindungsgemäßes Oligomer, Dendrimer oder Polymer
- 15 enthalten. Besonders bevorzugt ist es, wenn die elektronische Vorrichtung eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED) darstellt. Die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen enthalten vorzugsweise eine Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht, die eine
- 20 emittierende Schicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) bzw. mindestens ein erfindungsgemäßes Oligomer, Dendrimer oder Polymer enthält.

Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische

25 Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise ausgewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronenblockierschichten, Exzitonblockierschichten, Charge-Generation Layers

30 (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und

35 die Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen

- 49 -

abhängt und insbesondere auch von der Tatsache, ob es sich um eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtung handelt.

5 Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer wie oben definiert enthält. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues, gelbes, orangefarbenes oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei bevorzugt mindestens 10 eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer wie oben definiert enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne, orangefarbene oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Ebenso eignen sie sich für weiße Emission Emitter, welche breitbandige 15 Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen. Alternativ und/oder zusätzlich kann die erfindungsgemäße Verbindung auch in einer Lochtransportschicht oder einer anderen Schicht vorhanden sein.

25 Bevorzugte Dotanden in fluoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine. Unter einem Mono- 30 styrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tristyrylamin wird 35 eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte

Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein können.

5 Entsprechende Phosphine und Ether sind in Analogie zu den Aminen definiert. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme
10 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
15 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,
20 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 gewählt aus Indeno-
25 fluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2006/122630, Benzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoidenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2007/140847. Beispiele für Dotanden aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Dotanden, die in WO 2006/000388, WO 2006/058737,
30 WO 2006/000389, WO 2007/065549 und WO 2007/115610 beschrieben sind. Weiterhin bevorzugt sind die in der Anmeldung DE 102008035413 offenbarten kondensierten Kohlenwasserstoffe.

Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der
35 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). Weiterhin bevorzugt sind als Matrixmaterialien die erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden.

Weitere 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 außer den erfindungsgemäßen Verbindungen 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.

Geeignete Elektronentransport- und Elektroneninjektionsmaterialien in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen sind beispielsweise AlQ₃, BAIQ, LiQ sowie LiF sowie Derivate elektronenarmer Heteroaromaten wie zum Beispiel Triazin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin und Benzimidazol.

Als Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber,

beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehr-
lagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen
weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit
aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen
der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es
5 kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem
organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit
einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen
beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die
entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂,
10 MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Alternativ können auch die entsprechenden
Chinolinate verwendet werden, beispielsweise LiQ. Die Schichtdicke dieser
Zwischenschicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt
15 weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür
sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispiels-
weise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-
Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwen-
dungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um
20 entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die
Auskopplung von Licht (OLED, O-LASER) zu ermöglichen. Ein
bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte
Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders
bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO).
25 Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien,
insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

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

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung,
dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem
35 Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien

in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck von üblicherweise kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist aber auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

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
10 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).

15 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder Nozzle-Printing, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging,
20 Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen gemäß Formel (I) oder ein lösliches Polymer, Oligomer oder Dendrimer wie oben definiert nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen einen oder mehrere der folgenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

35

- 54 -

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich als Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien, wobei eine gute Ladungsträgerbeweglichkeit vorliegt und eine hohe Lebensdauer der Vorrichtungen erreicht wird.
- 5 2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zur Verwendung als Emittermaterialien, bevorzugt als blau fluoreszierende Emittermaterialien, und führen in dieser Verwendung bevorzugt zu guten Effizienzen und langen Lebensdauern der elektronischen Vorrichtungen.
- 10 3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich sehr gut für die Verwendung als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht, insbesondere als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter, und führen in dieser Verwendung bevorzugt zu guten Effizienzen, hohen Lebensdauern und geringen Betriebsspannungen.
- 15 4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine gute Temperaturstabilität auf und lassen sich daher effizient mittels Sublimation reinigen.

20

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den folgenden Beispielen wird auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in OLEDs und auf den Einsatz entsprechender Vorrichtungen in Displays und als Lichtquellen abgezielt.

25

Es ist für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Vorrichtungen einzusetzen, z. B. für organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs), organische Photorezeptoren oder organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen.

30

35

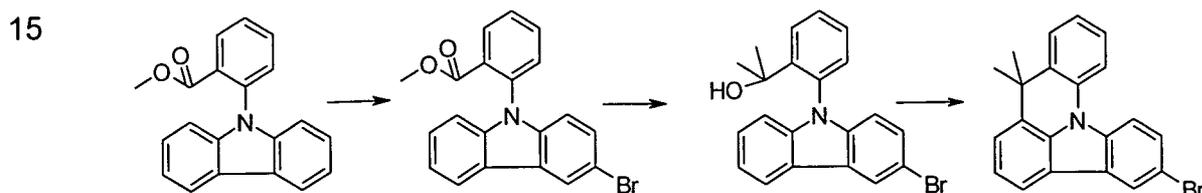
Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

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

Ausführungsbeispiele

10 I) Synthese der bromsubstituierten verbrückten Triarylamino-Ausgangsverbindungen Br-1 bis Br-7

3-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin (Br-1)



2-(3-Brom-9H-carbazol)-benzoesäuremethylester:

62 g (207 mmol) 2-(9H-carbazol)benzoesäuremethylester werden in 2 L DMF auf -10 °C gekühlt und portionsweise mit 37.3 g (207 mmol) NBS versetzt. Dann wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und 6 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Mischung mit 500 mL Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Toluol heiß ausgerührt und der Feststoff wird isoliert. Ausbeute: 72 g (190 mmol), 92 % d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 98 %.

25

30 2-[2-(3-Brom-carbazol-9-yl)-phenyl]-propan-2-ol:

81 g (213 mmol) 2-(3-Brom-9H-carbazol)benzoesäuremethylester werden in 1.5 L getrocknetem THF gelöst und entgast. Es wird auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 40 min mit 569 ml (854 mmol) Methyllithium versetzt. Man lässt innerhalb von 1 h bis auf -40 °C erwärmen und kontrolliert die Umsetzung via DC. Nach vollständiger Umsetzung wird bei -30 °C

35

- 56 -

vorsichtig mit MeOH gequenchet. Die Reaktionslösung wird auf 1/3 eingengt und mit 1 L Methylenchlorid versetzt, gewaschen, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Ausbeute: 73 g (193 mmol), 91 % d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 94 %.

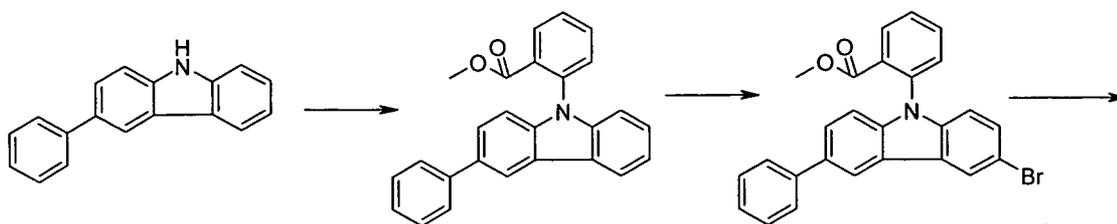
5 **6-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin (Br-1):**

16.3 g (43.6 mmol) 2-[2-(3-Brom-carbazol-9-yl)-phenyl]-propan-2-ol werden in 1.2 L entgastem Toluol gelöst und mit einer Suspension aus 40 g Polyphosphorsäure und 28 mL Methansulfonsäure versetzt und für 1 h auf 60 °C erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der mit Methylenchlorid/THF (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20%iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und über MgSO₄ getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan ausgerührt. Ausbeute: 13.5 g (37 mmol), 87% d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 95 %.

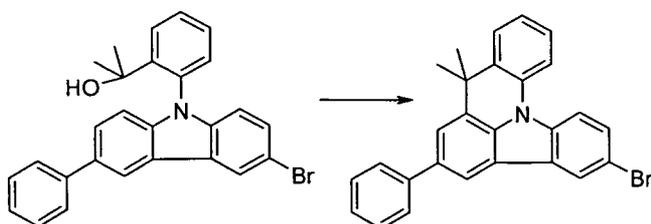
15

6-Brom-8,8-dimethyl-3-phenyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin (Br-2)

20



25



30

2-(3-Phenyl-9H-carbazol)benzoessäuremethylester:

85 g (350 mmol) 3-Phenyl-9H-Carbazol, 63 ml (262 mmol) Methyl-2-Iodbenzoat, 20 g (315 mmol) Kupferpulver, 87 g (631 mmol) Kaliumcarbonat und 9.3 g (35 mmol) 18-Crown-6 werden unter Schutzgas in 1200 ml DMF vorgelegt und 86 h auf 1300 °C erhitzt. Anschließend wird die Mischung eingengt und heiß mit Heptan ausgerührt und

35

- 57 -

chromatographisch gereinigt (Heptan, Dichloromethan 1:1). Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und der Feststoff wird isoliert.

Ausbeute: 82 g (219 mmol), 62 % d. Th., Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ ca. 97 %.

2-(3-Brom-6-Phenyl-9H-Carbazol)benzoesäuremethylester:

5 78.4 g (207 mmol) 2-(3-Phenyl-9H-Carbazol)benzoesäuremethylester wird in 2 L DMF auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und portionsweise mit 37.3 g (207 mmol) NBS versetzt. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur kommen und rührt 6 h bei dieser Temperatur. Dann wird die Mischung mit 500 mL Wasser versetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird
10 über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Toluol heiß ausgerührt und der Feststoff wird isoliert. Ausbeute: 91.4 g (200 mmol), 95 % d. Th., Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ ca. 98 %.

15 *2-[2-(3-Brom-6-Phenyl-Carbazol-9-yl)-phenyl]-propan-2-ol:*

97 g (213 mmol) 2-(3-Brom-6-Phenyl-9H-Carbazol)-Benzoesäuremethylester werden in 1500 mL getrocknetem THF gelöst und entgast. Es wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und innerhalb von 40 min mit 569 ml (854 mmol) Methyllithium versetzt. Man lässt innerhalb 1 h bis auf
20 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmen und kontrolliert die Umsetzung via DC. Nach vollständiger Umsetzung wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ vorsichtig mit MeOH gequencht. Die Reaktionslösung wird auf 1/3 eingengt und mit 1 L Methylenchlorid versetzt, gewaschen, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und eingengt. Ausbeute: 93.4 g (204 mmol), 95.9 % d. Th., Reinheit nach
25 $^1\text{H-NMR}$ ca. 96 %.

6-Bromo-8,8-dimethyl-3-phenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin (Br-2):

20 g (43.6 mmol) 2-[2-(3-Brom-6-phenyl-carbazol-9-yl)-phenyl]-propan-2-ol werden in 1.2 L entgastem Toluol gelöst und mit einer Suspension aus
30 40 g Polyphosphorsäure und 28 mL Methansulfonsäure versetzt und für 1 h auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der mit Methylenchlorid/THF (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20%iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und über MgSO_4 getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus

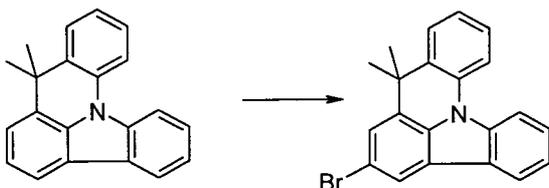
35

- 58 -

Heptan ausgerührt. Ausbeute: 16.3 g (37 mmol), 84.4% d. Th., Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ ca. 95 %.

3-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin (Br-3)

5



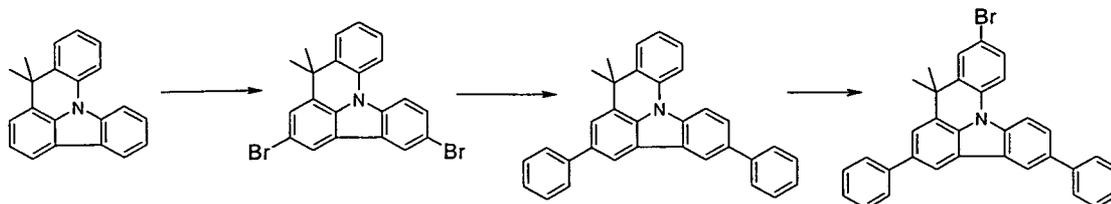
10

6.3 g (22.2 mmol) 8,8-Dimethyl-indolo[3,2,1-de]acridin werden in 150 mL CH_2Cl_2 vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung aus 3.9 g (22.3 mmol) NBS in 100 ml Acetonitril zu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h weiter bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und der Feststoff wird isoliert. Ausbeute: 4.5 g (12 mmol), 57 % d. Th., Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ ca. 97 %.

20

10-Brom-8,8-dimethyl-3,6-diphenyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin (Br-4)

25



30

3,6-Dibrom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin:

6.3 g (22.2 mmol) 8,8-Dimethyl-indolo[3,2,1-de]acridin werden in 150 mL CH_2Cl_2 vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung aus 8 g (45.1 mmol) NBS in 100 ml Acetonitril zu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h weiter bei dieser Temperatur.

35

Anschließend wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit

- 59 -

CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und der Feststoff wird isoliert.

Ausbeute: 7.3 g (16 mmol), 75 % d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 97 %.

5 **8,8-Dimethyl-3,6-diphenyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin:**

19.8 g (45 mmol) 3,6-Dibrom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin,

11.4 g (94 mmol) Phenylboronsäure und 164 ml gesättigte NaHCO₃-

Lösung werden in 1500 mL Toluol und 150 mL Ethanol suspendiert. Zu

dieser Suspension werden 1.9 g (1.6 mmol) Pd(PPh)₃ gegeben, und die

10 Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird

die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit

200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockne eingengt.

Ausbeute: 18.5 g (42 mmol), 95 % d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 98 %.

15 **10-Brom-8,8-dimethyl-3,6-diphenyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin (Br-4):**

9.6 g (22.2 mmol) 8,8-Dimethyl-3,6-diphenyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin

werden in 150 mL CH₂Cl₂ vorgelegt. Anschließend tropft man unter

Lichtausschluss bei -15 °C eine Lösung aus 3.9 g (22.3 mmol) NBS in

100 ml Acetonitril zu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h

20 weiter bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Mischung mit 150 mL

Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird

über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das

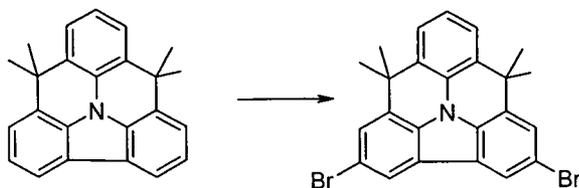
Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und der Feststoff wird isoliert.

Ausbeute: 10.7 g (20.8 mmol), 94 % d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca.

25 97 %.

2,5-Dibrom-7,7,11,11-tetramethyl-7H,11H-benz[1,8]indolo[2,3,4,5,6-de]acridin (Br-5)

30



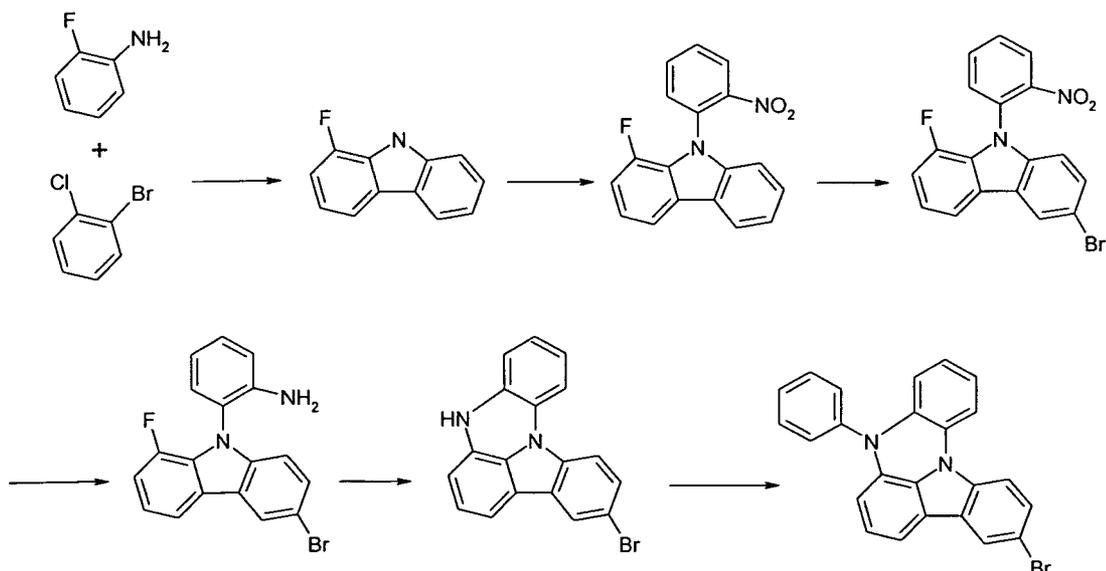
35

7.18 g (22.2 mmol) 7,7,11,11-Tetramethyl-7H,11H-benz[1,8]indolo-
[2,3,4,5,6-de]acridin werden in 150 mL CH₂Cl₂ vorgelegt. Anschließend
tropft man unter Lichtausschluss bei 0 °C eine Lösung aus 8 g (45.1 mmol)
NBS in 100 ml CH₂Cl₂ hinzu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt
4 h weiter bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Mischung mit
5 150 mL Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase
wird über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt.
Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und der Feststoff wird isoliert.
Ausbeute: 8.1 g (16 mmol), 70 % d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 98 %.

10

3-Bromo-8H-8,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen (Br-6)

15



20

25

Fluoro-9-(2-nitro-phenyl)-9H-carbazol

Eine entgaste Lösung von 97 ml (990 mmol) 2-Fluoranilin und 165 g
(862 mmol) 2-Bromchlorbenzol in 1000 ml NMP wird 1 h lang mit N₂
gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 28.9 g (100 mmol)
30 Trichlorhexylphosphin, dann mit 11.2 g (50 mmol) Palladiumacetat versetzt
und anschließend 549 g (2.5 mol) Kaliumcarbonat im festen Zustand
zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt.
Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 1 L Wasser
zugesezt. Die organische Phase wird mit 4 x 50 mL H₂O gewaschen, über
35 MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das

reine Produkt erhält man durch Umkristallisation. Die Ausbeute beträgt 111 g (760 mmol), entsprechend 70 % der Theorie.

6-Bromo-1-fluoro-9-(2-nitro-phenyl)-9H-carbazol

- 5 6.7 g (22.2 mmol) Fluoro-9-(2-nitro-phenyl]-9H-carbazol werden in 150 mL CH₂Cl₂ vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei -15 °C eine Lösung aus 3.9 g (22.3 mmol) NBS in 100 ml Acetonitril zu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h weiter bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt
- 10 und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und der Feststoff wird isoliert.
- Ausbeute: 8 g (20 mmol), 97 % d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 97 %.

2-(6-Brom-1-fluoro-carbazol-9-yl)-phenylamin

- 15 67 g (219 mmol) 6-Bromo-1-fluoro-9-(2-nitro-phenyl)-9H-carbazol werden in 820 mL EtOH gelöst, bei Raumtemperatur mit 143 g (755 mmol) ZnCl₂ versetzt und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Man lässt innerhalb 1 h auf Raumtemperatur kommen, versetzt mit 20% NaOH und trennt nach
- 20 Phasen. Dann wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt. Die Ausbeute beträgt 44 g (125 mmol), entsprechend 72 % d. Th..

3-Bromo-8H-8,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen

- 25 Unter Schutzgas werden 25 g (72 mmol) 2-(6-Brom-1-fluoro-carbazol-9-yl)-phenylamin in 200 mL DMF gelöst, bei Raumtemperatur mit 2.8 g (72 mmol) NaH (60% in Öl) versetzt und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Man lässt innerhalb 1 h auf Raumtemperatur kommen, dann wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt.
- 30 Die Ausbeute beträgt 19 g (54 mmol), entsprechend 78 % d. Th..

Bromo-8-phenyl-8H-8,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen (Br-6)

- Eine entgaste Lösung von 30 g (86,6 mmol) 3-Bromo-8H-8,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen und 8.8 g (95.9 mmol) Phenylamin in 1 L Dioxan
- 35 wird 1 h lang mit N₂ gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 0.9 ml

40 g Polyphosphorsäure und 28 mL Methansulfonsäure versetzt und für 1 h auf 60 °C erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der mit Methylenchlorid/THF (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20%iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und über MgSO₄ getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan ausgerührt. Ausbeute: 14.8 g (40 mmol), 95% d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 95 %.

II) Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen 1 bis 10

Zur Synthese von erfindungsgemäßen Verbindungen kann von bromsubstituierten verbrückten Triarylamin-Zwischenstufen ausgegangen werden. Im vorangegangenen Abschnitt wurden Beispiele für die Synthese einiger dieser Verbindungen (**Br-1** bis **Br-7**) gegeben.

Die im folgenden gezeigten Synthesen der erfindungsgemäßen Verbindungen **1**, **2**, **3** und **4** basieren auf den Zwischenstufen **Br-1** bzw. **Br-4**.

Anschließend werden Syntheseverfahren zur Darstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen **5a - 5k**, **6**, **7** und **10a - 10n** beschrieben, bei denen unsubstituiertes Carbazol bzw. N-Phenylbicarbazol als Ausgangsmaterial dient.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindung **8** geht von der bromsubstituierten Triarylamin-Zwischenstufe **Br-1** aus.

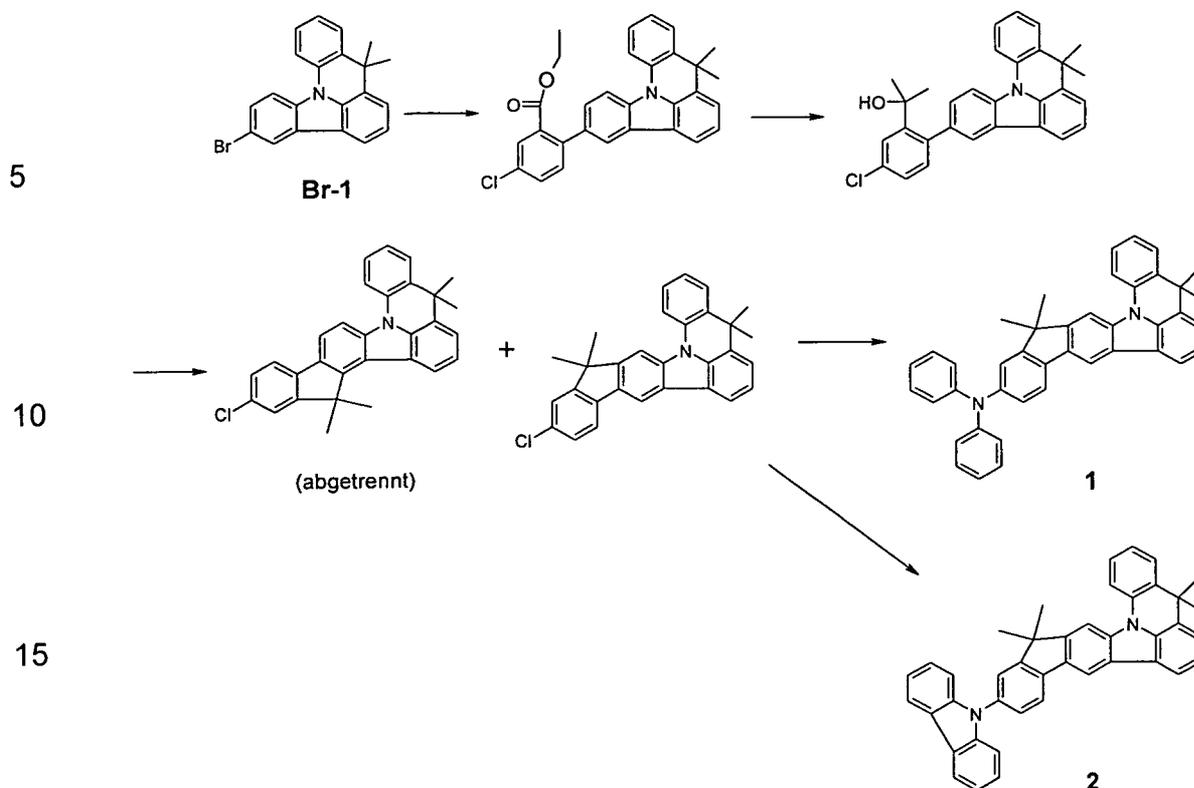
Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindung **9** basiert auf der Zwischenstufe **Br-7**.

Unter entsprechender Abwandlung der Synthesen können weitere erfindungsgemäße Verbindungen, beispielsweise solche basierend auf den Zwischenstufen **Br-2** und **Br-3**, hergestellt werden.

Der Fachmann kann diese in Anlehnung an die im Folgenden gezeigten Verfahren durchführen.

- 64 -

Synthese der Verbindungen 1 und 2



20 *2-(8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-benzoesäureethylester:*
 39.8 g (110.0 mmol) 3-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin
 (**Br-1**), 30 g (110.0 mmol) [4-Chloro-2-(ethoxycarbonyl)phenyl]boronsäure
 und 9.7 g (92 mmol) Natriumcarbonat werden in 350 mL Toluol, 350 mL
 Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden
 25 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol)
 Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter
 Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird die organische Phase
 abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen
 und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol
 30 umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 44 g (94 mmol), entsprechend 86 %
 der Theorie.

35 *2-[2-(8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-phenyl]-propan-2-ol:*
 Unter Schutzgas werden 105 g (227 mmol) 2-(8,8-Dimethyl-8H-
 indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-benzoesäureethylester in 2 L THF vorgelegt

und auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 150 ml Methylmagnesiumchlorid-Lösung zugetropft und anschließend über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Man versetzt die Lösung mit 300 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung und 900 ml Wasser/konz. HCl 8:1. Die Phasen werden getrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der
5 Rückstand wird aus Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 80 g (176 mmol), entsprechend 79 % der Theorie.

Cyclisierung:

Unter Schutzgas werden 90 g (200 mmol) 2-[2-(8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-phenyl]-propan-2-ol in 134 g (1.37 mol)
10 Polyphosphorsäure vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird 3 h bei 100 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur gekühlt. Unter Eiskühlung wird die Mischung mit Wasser versetzt, mit Essigsäureethylester extrahiert und das Lösungsmittel im Vakuum
15 entfernt. Das Verhältnis der Isomere ist 70:30. Sie können durch Umkristallisieren in Toluol/ Isopropanol getrennt werden. Die Ausbeute des Isomergemischs beträgt 69 g (159 mmol), entsprechend 80 % der Theorie.

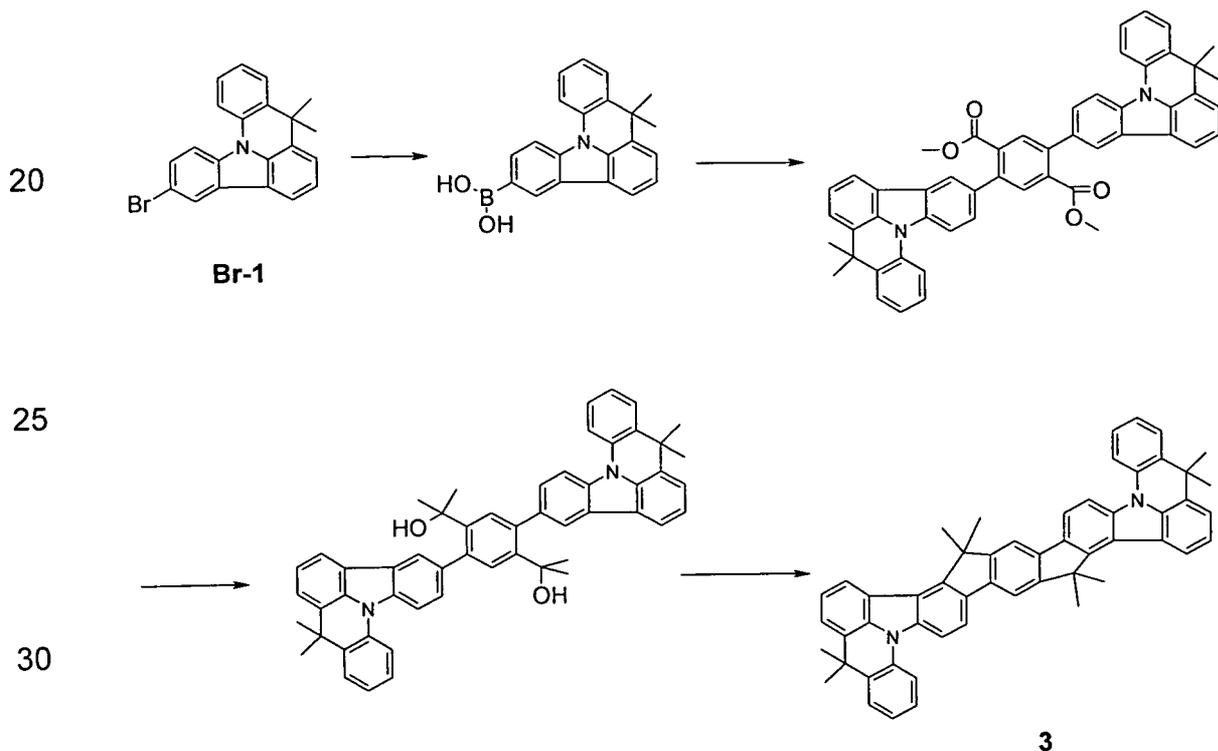
20 *Verbindung 1:*

Eine entgaste Lösung von 37 g (86.6 mmol) der Verbindung aus der Cyclisierungsstufe und 16 g (95.9 mmol) Diphenylamin in 1 L Dioxan wird 1 h lang mit N₂ gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 0.9 ml (4.3 mmol) P(^tBu)₃, dann mit 0.480 g (2.1 mmol) Palladiumacetat versetzt
25 und anschließend 12.6 g (131 mmol) NaOtBu im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 1 L Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4 x 50 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der
30 Rückstand wird aus Toluol und aus Chlorbenzol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 37 g (65 mmol), entsprechend 77 % der Theorie.

- 66 -

Verbindung 2:

Eine entgaste Lösung von 37 g (86.6 mmol) der Verbindung aus der Cyclisierungsstufe und 15.8 g (95.9 mmol) Carbazol in 1000 ml Dioxan wird 1 h lang mit N₂ gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 0.9 ml (4.3 mmol) P(^tBu)₃, dann mit 0.480 g (2.1 mmol) Palladiumacetat versetzt und anschließend werden 12.6 g (131 mmol) NaOtBu als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 1 L Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4 x 50 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Chlorbenzol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 28.8 g (51 mmol), entsprechend 60 % der Theorie.

Synthese der Verbindung 3

35

- 67 -

8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin-6-boronsäure:

93.7 g (259 mmol) 6-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin (**Br-1**) werden in 1500 mL trockenem THF gelöst, bei -70 °C werden 135 mL (337 mmol) einer 2.5 M Lösung von n-Butyllithium in Cyclohexan zugetropft und nach 1 h werden 37 mL Trimethylborat (336 mmol) zugetropft. Man lässt innerhalb 1 h auf Raumtemperatur kommen, das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand, der nach ¹H-NMR einheitlich ist, wird ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 77 g (235 mmol), entsprechend 91 % der Theorie.

10 *2-(8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-2-yl)-5-(8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-terephthalsäuredimethylester:*
268 g (820 mol) 8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin-6-boronsäure, 180.4 g (474 mmol) Dibromterephthalsäure-diethylester und 315.9 g (2.29 mol) Kaliumcarbonat werden im Gemisch von 850 mL Toluol und 15 850 mL Wasser vorgelegt und für 30 min mit N₂ gesättigt. Nach Zugabe von 1.36 g (1.18 mmol) Pd(PPh₃)₄ wird die Mischung für 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT und Zugabe von 400 mL EtOH wird auf Raumtemperatur abgekühlt, 1 h gerührt, der Niederschlag abgesaugt, mit 20 Wasser, EtOH und Heptan gewaschen und bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 295 g (390 mmol), entsprechend 71 % der Theorie.

25 *2-[5-(8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-2-yl)-2-(8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-4-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-phenyl]-propan-2-ol:*
103 g (136.4 mmol) 2-(8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-2-yl)-5-(8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-terephthalsäuredimethylester werden in 600 mL THF vorgelegt, auf -70 °C gekühlt und es werden 400 mL (600 mmol) 1.6 M Methyllithium-Lösung innerhalb 60 min bei 30 -70 °C zugetropft. Nach 2 h bei -70 °C werden zunächst 30 mL Eiswasser, dann 60 mL 50 %ige Essigsäure zugetropft, das Reaktionsgemisch wird extraktiv mit Essigsäureethylester/Wasser aufgearbeitet, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute beträgt 90 g (120 mmol), entsprechend 88 % der Theorie.

35

Verbindung 3:

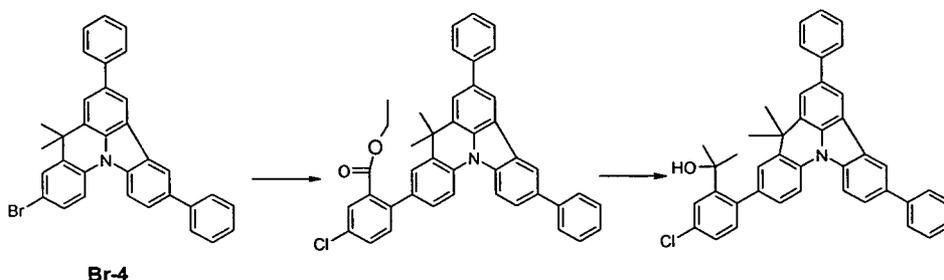
31.7 g (42 mmol) 2-[5-(8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-2-yl)-2-(8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-4-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-phenyl]-propan-2-ol werden in 1200 mL entgastem Toluol gelöst und mit

5 einer Suspension aus 40 g Polyphosphorsäure und 28 mL Methansulfonsäure versetzt und für 1 h auf 60 °C erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der mit Methylenchlorid/THF (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20%iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und über MgSO₄ getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan ausgerührt. Ausbeute:

10 26.3 g (36.5 mmol), 87% d. Th., Reinheit nach HPLC ca. 99.9 %.

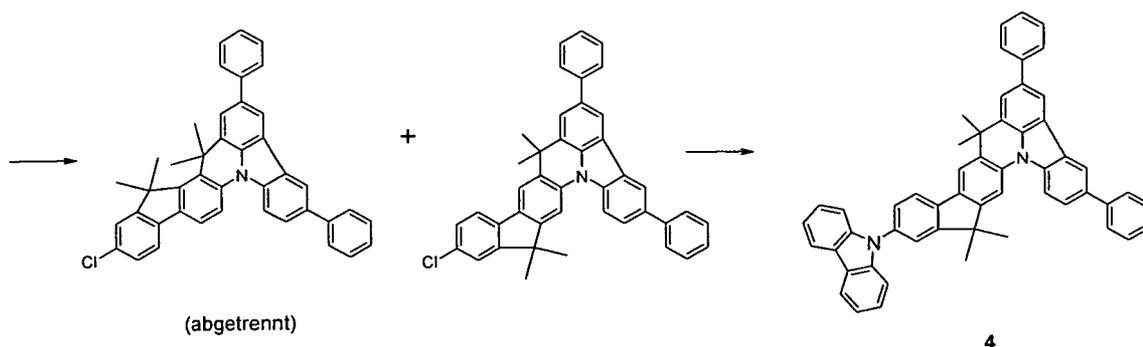
Synthese der Verbindung 4

15



20

25



30

Die cyclisierte Vorstufe zur Verbindung 4 wird auf analoge Weise wie für die Verbindungen 1 und 2 gezeigt aus der Ausgangsverbindung Br-4 und [4-Chlor-2-(ethoxycarbonyl)phenyl]-boronsäure durch Suzuki-Kupplung, Umsetzung mit Methylmagnesiumchlorid-Lösung und säurekatalysierte Cyclisierung hergestellt. Es folgt die Trennung der Isomeren, die im

35

Verhältnis 70:30 vorliegen und durch Umkristallisation aus Toluol/Acetonitril getrennt werden können.

Im Folgenden die genaue Vorschrift für die letzte, zur erfindungsgemäßen Verbindung **4** führende Reaktion:

5

Verbindung 4:

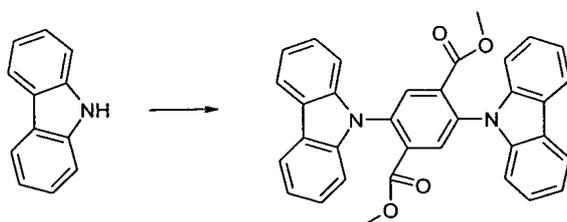
Eine entgaste Lösung von 37 g (86.6 mmol) der Verbindung aus der vorangegangenen Stufe und 15.8 g (95.9 mmol) Carbazol in 1000 ml Dioxan wird 1 h lang mit N₂ gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 0.9 ml (4.3 mmol) P(^tBu)₃ und dann mit 0.48 g (2.1 mmol) Palladiumacetat versetzt. Anschließend werden 12.6 g (131 mmol) NaOtBu als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 1000 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4 x 50 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Chlorbenzol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 23.8 g (43 mmol), entsprechend 51 % der Theorie.

10
15
20

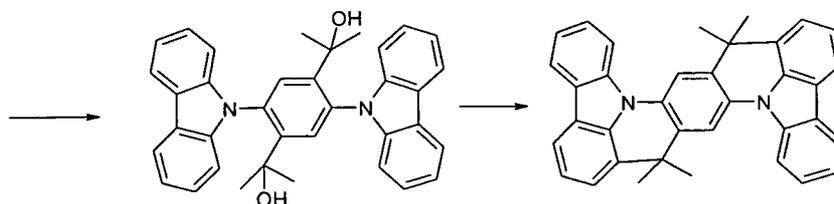
Synthese der Verbindungen 5a - 5k

Synthese der Verbindung 5a

25



30



35

5a

- 70 -

2,5-Bis-carbazol-9-yl-terephthalsäuredimethylester:

Eine entgaste Lösung von 13.6 g (43 mmol) Dibromterephthalsäurediethylester und 15.8 g (95.9 mmol) Carbazol in 1 L Dioxan wird 1 h lang mit N₂ gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 0.9 ml (4.3 mmol) P(^tBu)₃, dann mit 0.48 g (2.1 mmol) Palladiumacetat versetzt und anschließend wird 12.6 g (131 mmol) NaOtBu als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird vorsichtig 1 L Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4 x 50 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation. Die Ausbeute beträgt 18 g (34 mmol), entsprechend 81 % der Theorie.

2-[2,5-Bis-carbazol-9-yl-4-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-phenyl]-propan-2-ol:

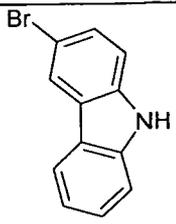
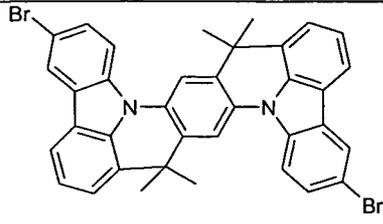
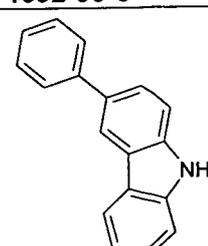
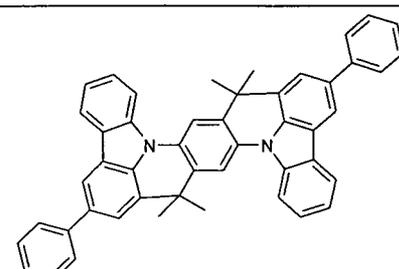
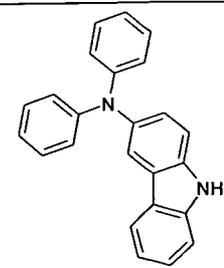
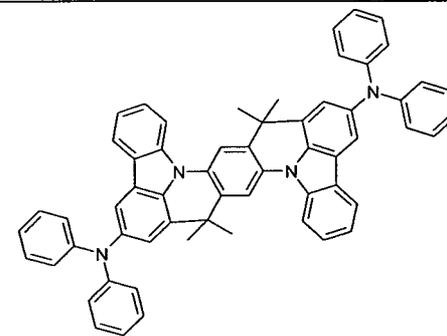
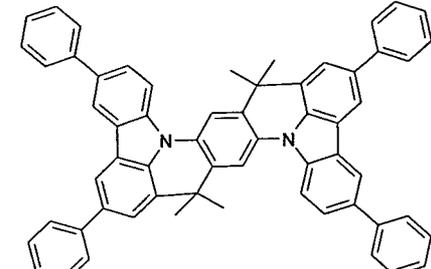
73 g (140 mmol) 2,5-Bis-carbazol-9-yl-terephthalsäuredimethylester werden in 600 mL THF vorgelegt, auf -70 °C gekühlt und es werden 400 mL (600 mmol) 1.6 M Methyllithium-Lösung innerhalb von 60 min bei -70 °C zugetropft. Nach 2 h bei -70 °C werden zunächst 30 mL Eiswasser, dann 60 mL 50 % Essigsäure zugetropft, das Reaktionsgemisch wird extraktiv mit Essigsäureethylester/Wasser aufgearbeitet, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute beträgt 60.9 g (116 mmol), entsprechend 83 % der Theorie.

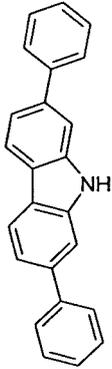
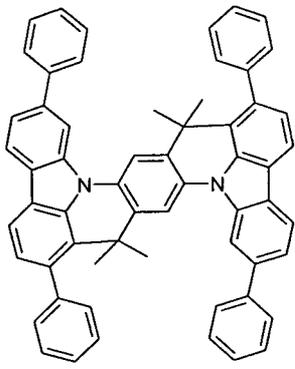
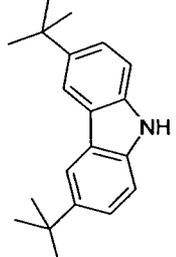
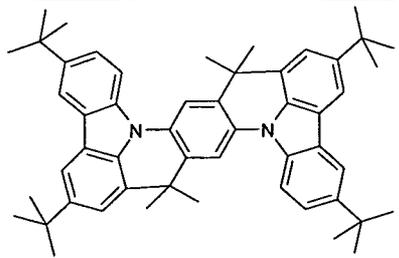
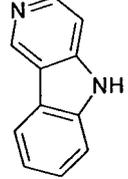
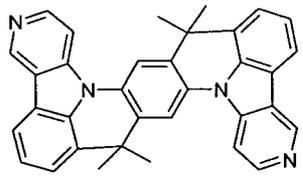
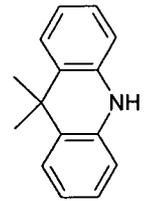
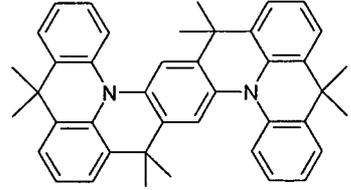
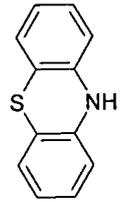
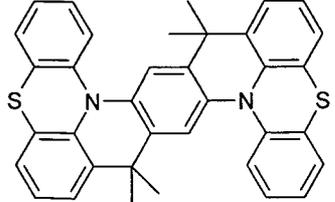
Cyclisierung zu Verbindung 5a:

23 g (45 mmol) 2-[2,5-Bis-carbazol-9-yl-4-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-phenyl]-propan-2-ol werden in 1.2 L entgastem Toluol gelöst und mit einer Suspension aus 40 g Polyphosphorsäure und 28 mL Methansulfonsäure versetzt und für 1 h auf 60 °C erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der in Methylenchlorid/THF (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20%iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und über MgSO₄ getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan ausgerührt. Ausbeute: 15.3 g (31 mmol), 70% d. Th., Reinheit nach HPLC ca. 99.9 %.

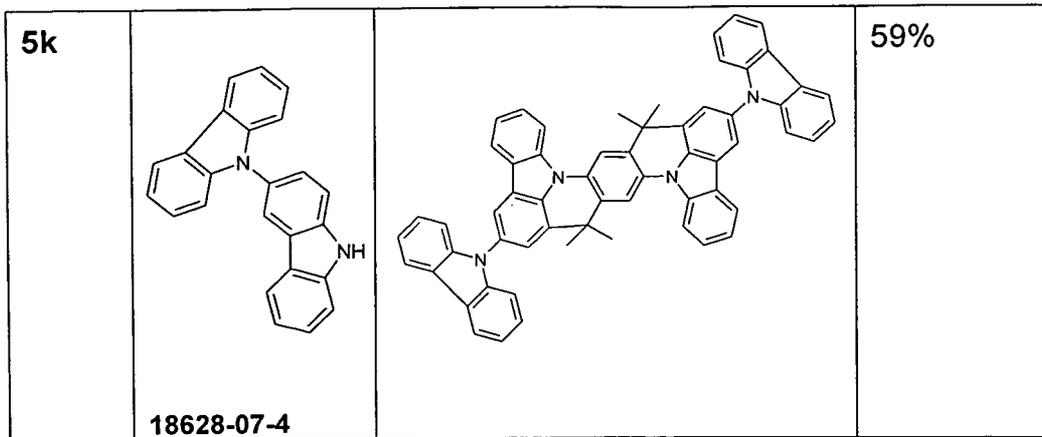
- 71 -

Analog werden die Verbindungen **5b** - **5k** erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
5	 1592-95-6		67 %
10	 103012-26-6		74%
15	 883224-26-8		65%
20	 56525-79-2		68%

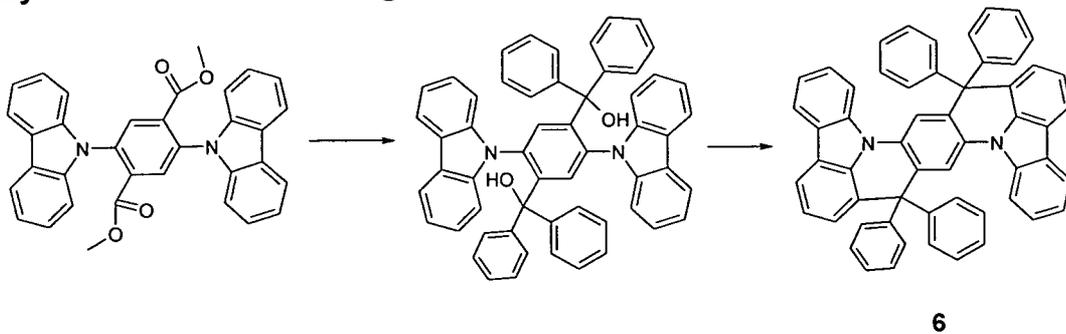
<p>5</p>	<p>5f</p>  <p>42448-04-4</p>		<p>62%</p>
<p>10</p>	<p>5g</p>  <p>37500-95-1</p>		<p>59%</p>
<p>20</p>	<p>5h</p>  <p>244-69-9</p>		<p>66%</p>
<p>25</p>	<p>5i</p>  <p>6267-02-3</p>		<p>58%</p>
<p>30</p>	<p>5j</p>  <p>92-84-2</p>		<p>68%</p>

- 73 -



5

10

Synthese der Verbindung 6

15

20

a) *[2,5-Bis-carbazol-9-yl-4-(hydroxy-diphenyl-methyl)-phenyl]-diphenyl-methanol:*

Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie für die entsprechende Stufe von Beispiel 5 durch Umsetzung von 73 g (140 mmol) 2,5-Bis-carbazol-9-yl-terephthalsäuredimethylester mit 400 mL (600 mmol) 1.6 M Phenyllithium-Lösung synthetisiert. Die Ausbeute beträgt 89 g (115 mmol), entsprechend 82 % der Theorie.

25

30

b) *Cyclisierung zu Verbindung 6:*

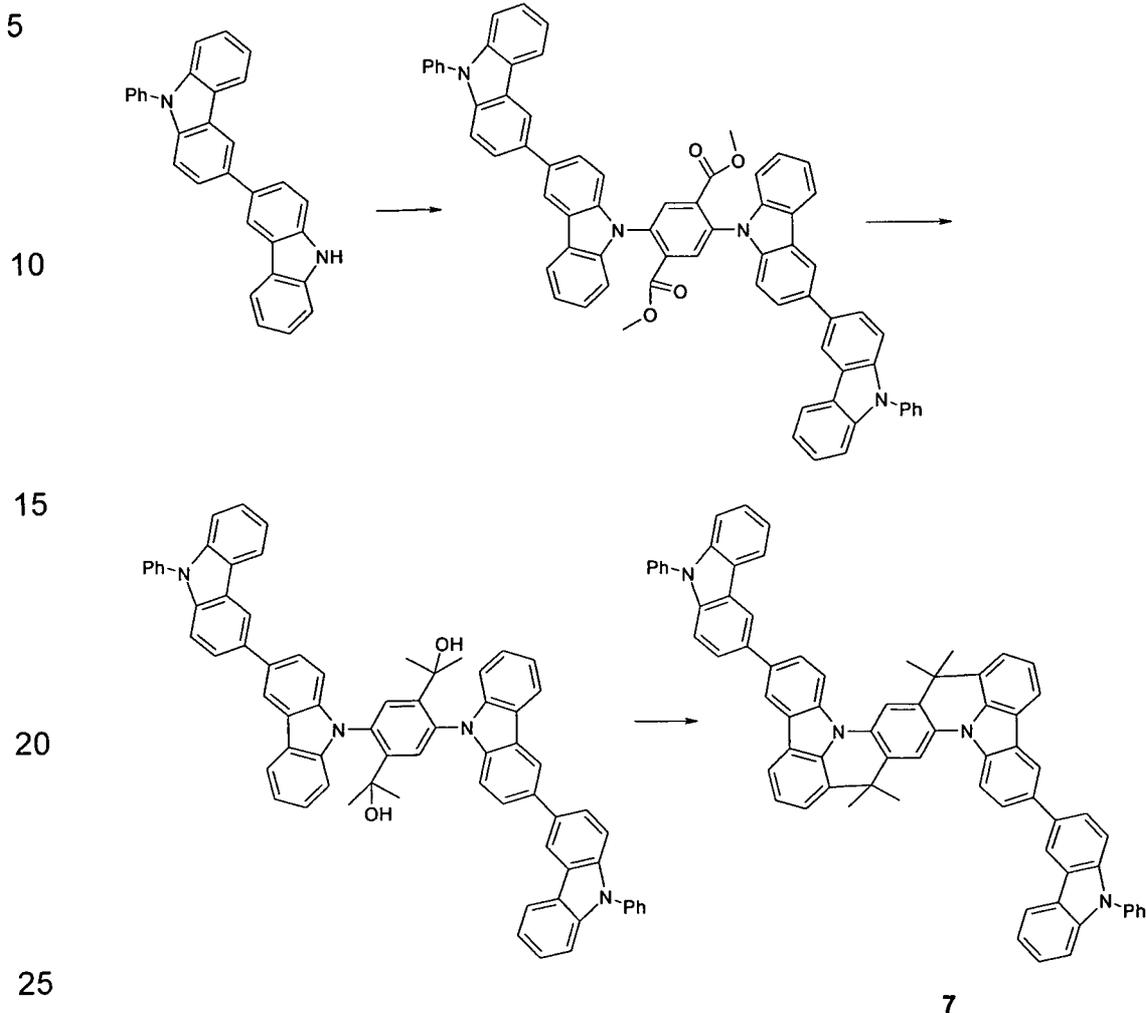
Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie für die entsprechende Stufe von Beispiel 5 durch Umsetzung von 34.7 g (45 mmol) *[2,5-Bis-carbazol-9-yl-4-(hydroxy-diphenyl-methyl)-phenyl]-diphenyl-methanol* mit 40 g Polyphosphorsäure und 28 mL Methansulfonsäure synthetisiert. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan

35

- 74 -

ausgerührt. Ausbeute: 26 g (35.5 mmol), 79% d. Th., Reinheit nach HPLC ca. 99.9 %.

Synthese der Verbindung 7



a) *2,5-Bis-(9'-phenyl-9'H-[3,3']bicarbazolyl-9-yl)-terephthalsäure-dimethylester:*

30

Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie für die entsprechende Stufe von Beispiel 5 durch Umsetzung von 13.6 g (43 mmol) Dibromterephthalsäurediethylester und 39 g (95.9 mmol) 9-Phenyl-3,3'-bi-carbazol synthetisiert. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation. Die Ausbeute beträgt 31 g (31 mmol), entsprechend 80 % der Theorie.

35

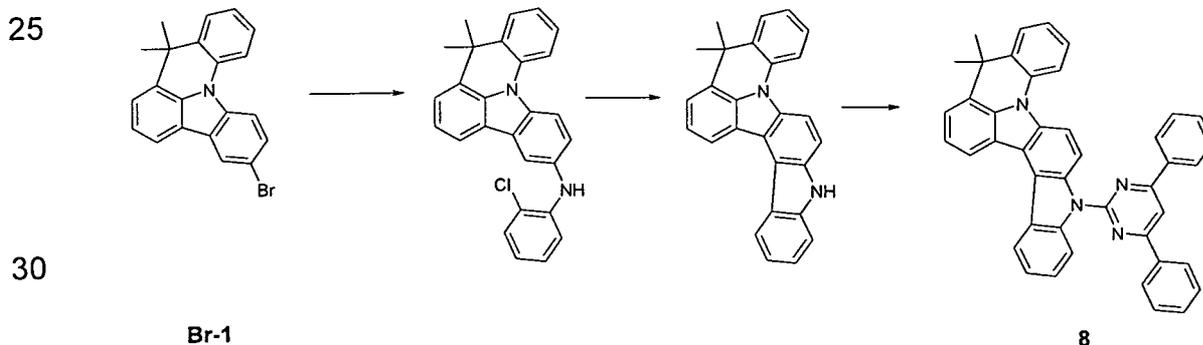
b) 2-[4-(1-Hydroxy-1-methyl-ethyl)-2,5-bis-(9'-phenyl-9'H-[3,3']bicarbazolyl-9-yl)-phenyl]-propan-2-ol:

- 5 Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie für die entsprechende Stufe von Beispiel 5 durch Umsetzung von 140.9 g (140 mmol) 2,5-Bis-(9'-phenyl-9'H-[3,3']bicarbazolyl-9-yl)-terephthalsäuredimethylester mit 400 mL (600 mmol) 1.6 M Methyllithium-Lösung synthetisiert. Die Ausbeute beträgt 110 g (109 mmol),
10 entsprechend 79 % der Theorie.

c) Cyclisierung zu Verbindung 7:

- 15 Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie für die entsprechende Stufe von Beispiel 5 durch Umsetzung von 45.3 g (45 mmol) 2-[4-(1-Hydroxy-1-methyl-ethyl)-2,5-bis-(9'-phenyl-9'H-[3,3']bicarbazolyl-9-yl)-phenyl]-propan-2-ol mit 40 g Polyphosphorsäure und 28 mL Methansulfonsäure synthetisiert. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan ausgerührt. Ausbeute: 28 g (29 mmol), 65 % d. Th., Reinheit nach HPLC ca. 99.9 %.
20

Synthese der Verbindung 8



a) 2-Chlorphenyl-(8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-amin

66.2 g (183 mmol) 3-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin (**Br-1**),
28 g (220 mmol) 2-Chloro-phenylamin, 1.5 g DPPF (2.7 mmol), 0.5 g
Palladium(II)acetat und 45 g Natrium-tert-butylat (486 mmol) werden in
5 1.5 L Toluol 18 h unter Schutzatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das
Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die
organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄
getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand wird aus
10 Heptan/Essigester umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 43 g (107 mmol,
59%).

b) Cyclisierung:

135 g (332 mmol) 2-Chloro-phenyl-(8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-
15 de]acridin-3-yl)-amin, 7.4 g (33.2 mmol) Palladium(II)acetat und 191 g
(1.992 mol) Natrium-tert-Butylat, 39.8 ml (39.8 mmol) 1M P(tBu)₃-Lösung
in Toluol werden in 2500 ml Dioxan versetzt und das Gemisch bei 110 °C
für 9 h gerührt. Dann werden 2000 ml Wasser zugegeben. Das Gemisch
wird mit 2000 ml Essigester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen
20 über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus
Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 62 g (168 mmol,
51%).

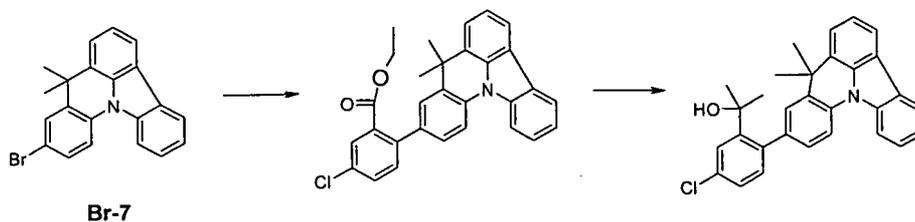
c) Umsetzung zum Pyrimidinderivat (Verbindung **8**):

25 4.2 g NaH 60%ig in Mineralöl (106 mmol) werden in 300 mL
Dimethylformamid unter Schutzatmosphäre gelöst. 39 g (106 mol) der
Vorstufe aus Reaktion b) werden in 250 mL DMF gelöst und zu der
Reaktionsmischung zugetropft. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine
30 Lösung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3]-pyrimidin (34.5 g, 0.122 mol) in
200 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dann 12 h bei
Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf
Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten
organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der
35 Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol / n-Heptan

umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9%, die Ausbeute beträgt 28 g (46 mmol, 43 %).

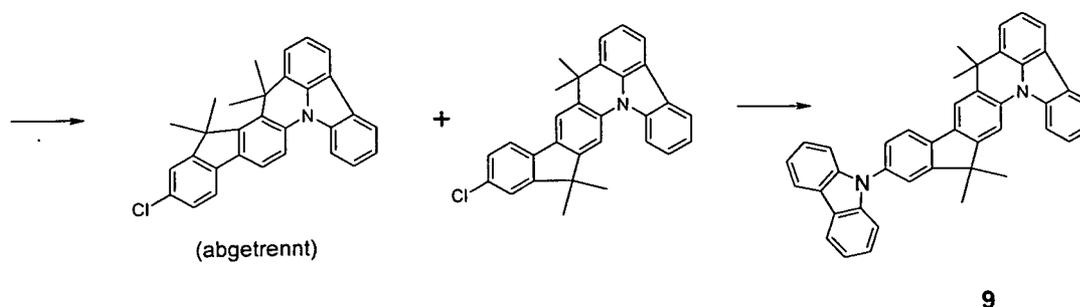
Synthese der Verbindung 9

5



10

15



20

Die Verbindung **9** wird analog zur Verbindung **2** durch Umsetzung von 3-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin (110 mmol) mit [4-Chloro-2-(ethoxycarbonyl)phenyl]boronsäure (110.0 mmol) und anschließender Cyclisierung synthetisiert. Der Rückstand wird aus Toluol und Dichlormethan / *iso*-Propanol umkristallisiert. Die Isomere (Verhältnis 70:30)

25

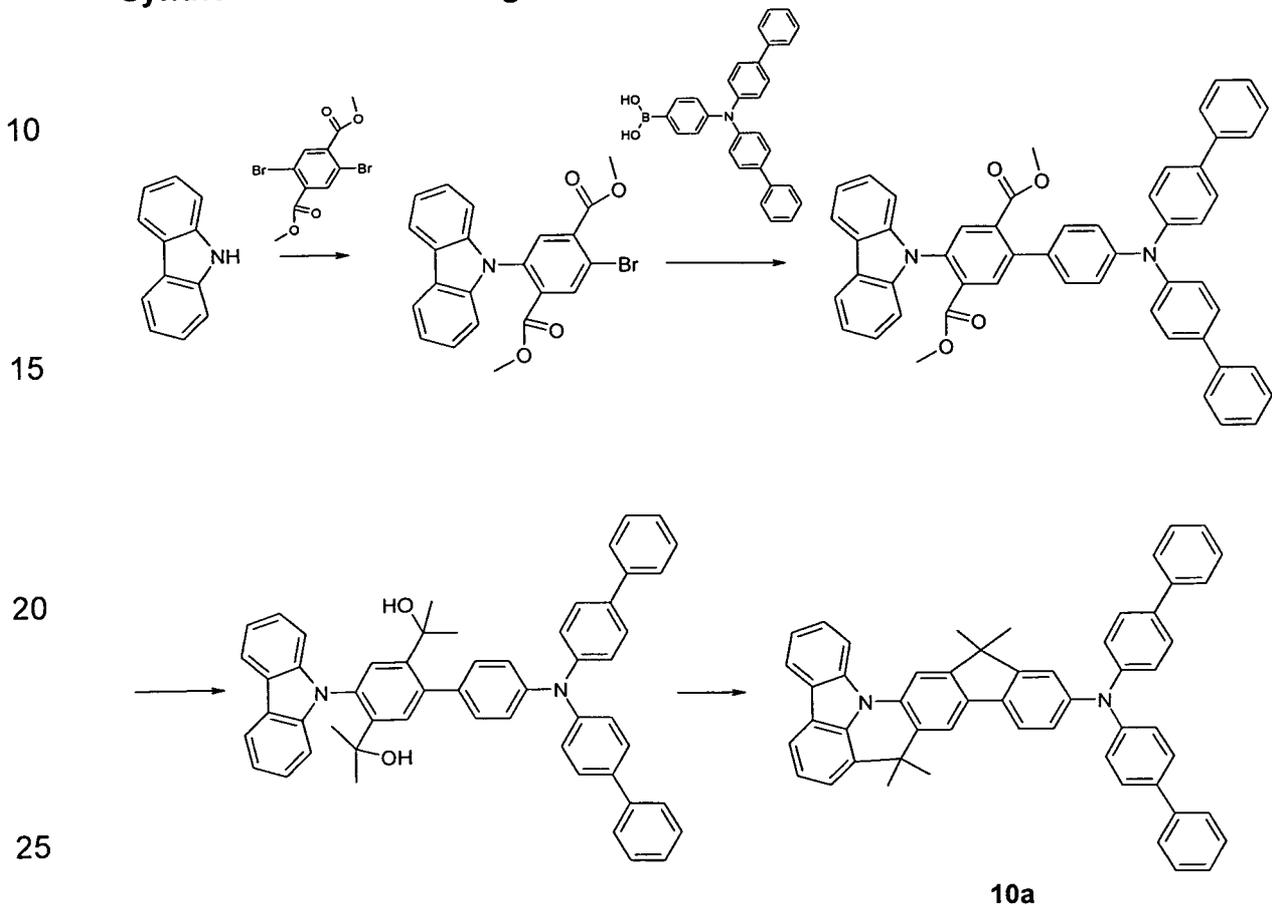
können durch Umkristallisieren aus Toluol/ Acetonitril getrennt werden. Die Ausbeute des Isomergemischs beträgt 55.2 g (127 mmol), entsprechend 64 % der Theorie. Anschließend wird eine entgaste Lösung von 37 g (86.6 mmol) des gewünschten Isomers und 15.8 g (95.9 mmol) Carbazol in 1000 ml Dioxan gelöst und die Lösung 1 h mit N₂ gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 0.9 ml (4.3 mmol) P(^tBu)₃, dann mit 0.480 g (2.1 mmol) Palladiumacetat versetzt und anschließend 12.6 g (131 mmol) NaOtBu im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 1000 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4 x 50 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im

35

Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Chlorbenzol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 23.8 g (43 mmol), entsprechend 51 % der Theorie.

5 Synthese der Verbindungen 10a - 10n

Synthese der Verbindung 10a



2-Bromo-5-carbazol-9-yl-terephthalsäuredimethylester:

30 Eine entgaste Lösung von 157.6 g (400 mmol) Dibromterephthalsäurediethylester und 36.7 g (220 mmol) Carbazol in 1 L 1,2-Dichlorbenzol wird 1 h lang mit N₂ gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 20g (314 mmol) Kupferpulver, dann mit 18 g (67 mmol) 18-Crown-6 versetzt und anschließend wird 177 g (850 mmol) Kaliumcarbonat als Feststoff

35 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h bei 170°C erhitzt. Nach

Abkühlen auf Raumtemperatur wird vorsichtig 1 L Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4 x 50 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation. Die Ausbeute beträgt 83 g (177 mmol), entsprechend 81 % der Theorie.

5

4'-(Bis-biphenyl-4-yl-amino)-4-carbazol-9-yl-biphenyl-2,5-dicarboxylsäuredimethylester

91 g (207 mol) Bis-biphenyl-4-yl-(4-Boronsäure-phenyl)-amin, 207 g (474 mmol) 2-Bromo-5-carbazol-9-yl-terephthalsäuredimethylester und 10 315.9 g (2.29 mol) Kaliumcarbonat werden im Gemisch von 850 mL Toluol und 850 mL Wasser vorgelegt und für 30 min mit N₂ gesättigt. Nach Zugabe von 1.36 g (1.18 mmol) Pd(PPh₃)₄ wird die Mischung für 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT und Zugabe von 400 mL EtOH wird auf Raumtemperatur abgekühlt, 1 h gerührt, der Niederschlag abgesaugt, 15 mit Wasser, EtOH und Heptan gewaschen und bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 254 g (336 mmol), entsprechend 72 % der Theorie.

20

2-[4'-(Bis-biphenyl-4-yl-amino)-4-carbazol-9-yl-5-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-biphenyl-2-yl]-propan-2-ol

105 g (140 mmol) 4'-(Bis-biphenyl-4-yl-amino)-4-carbazol-9-yl-biphenyl-2,5-dicarboxylsäuredimethylester werden in 600 mL THF vorgelegt, auf -70 °C gekühlt und es werden 400 mL (600 mmol) 1.6 M Methyllithium-Lösung innerhalb von 60 min bei -70 °C zugetropft. Nach 2 h bei -70 °C werden 25 zunächst 30 mL Eiswasser, dann 60 mL 50 % Essigsäure zugetropft, das Reaktionsgemisch wird extraktiv mit Essigsäureethylester/Wasser aufgearbeitet, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute beträgt 85 g (112 mmol), entsprechend 85 % der Theorie.

30

Cyclisierung zu Verbindung 10a:

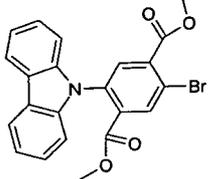
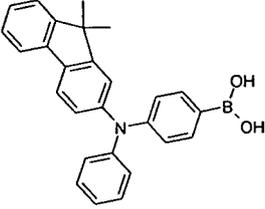
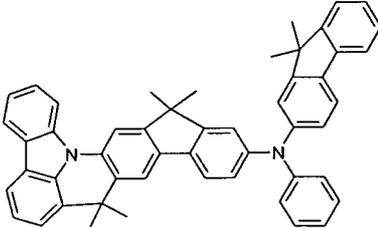
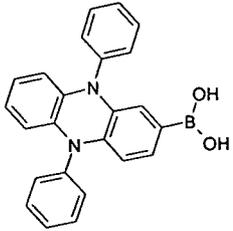
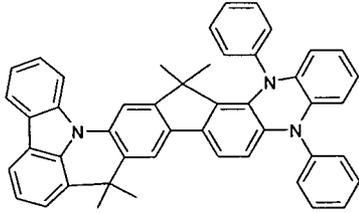
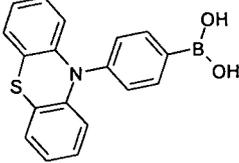
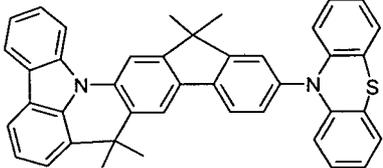
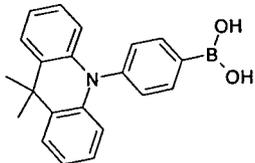
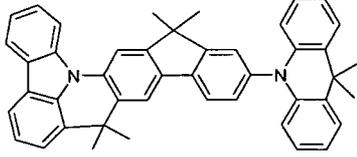
33,9g (45 mmol) 2-[4'-(Bis-biphenyl-4-yl-amino)-4-carbazol-9-yl-5-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-biphenyl-2-yl]-propan-2-ol werden in 1.2 L entgastem Toluol gelöst und mit einer Suspension aus 40 g Polyphosphorsäure und 28 mL Methansulfonsäure versetzt und für 1 h auf 60 °C erhitzt. 35

- 80 -

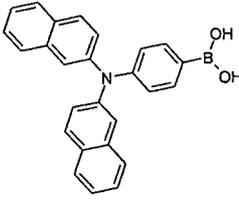
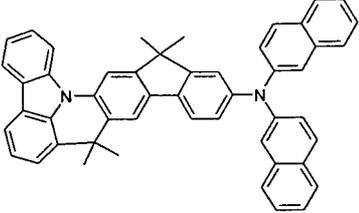
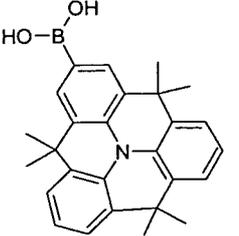
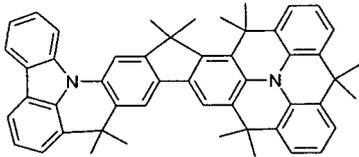
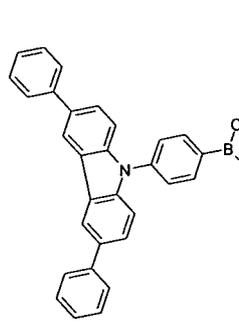
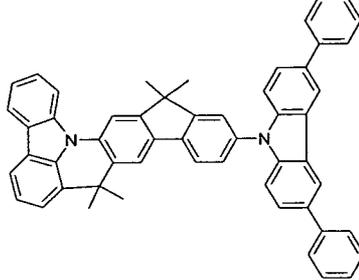
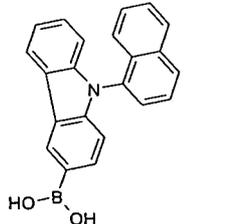
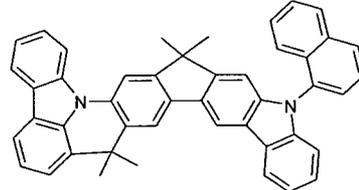
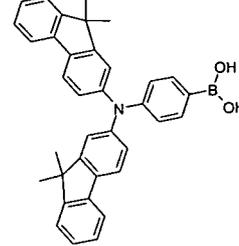
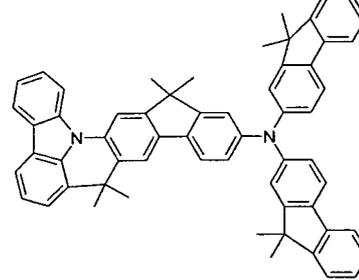
Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der in Methylenechlorid/THF (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20%iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und über $MgSO_4$ getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan ausgerührt.
Ausbeute: 22.5 g (31 mmol), 70% d. Th., Reinheit nach HPLC ca. 99.9 %.

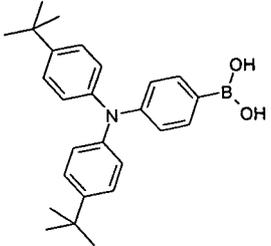
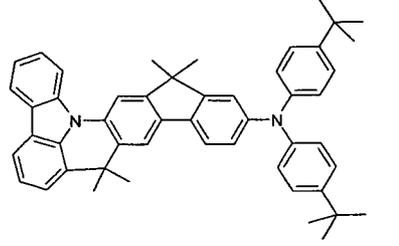
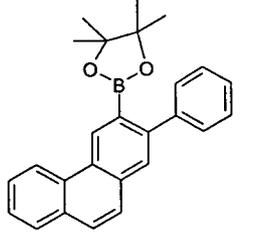
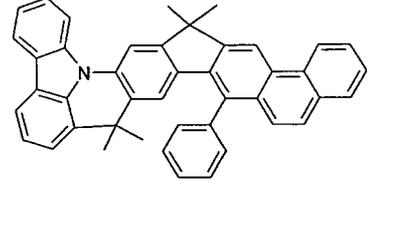
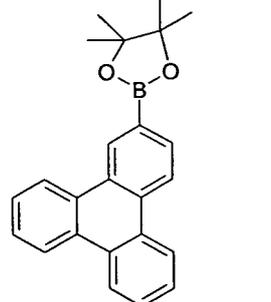
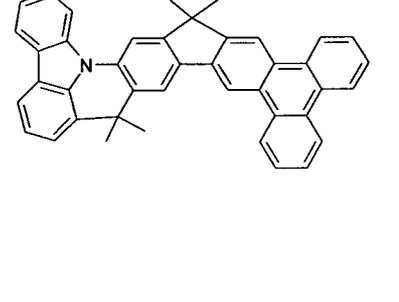
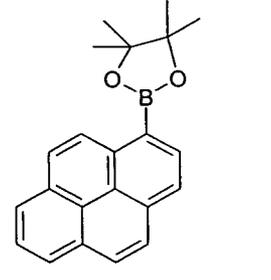
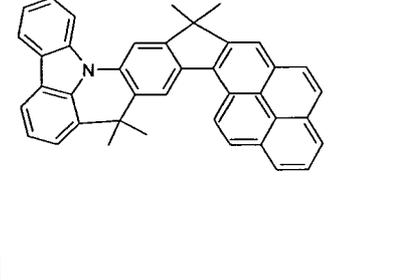
5

Analog werden die Verbindungen **10b** - **10n** erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
10		 1251772-97-0		62 %
15	s.o.	 1246021-99-7		73%
25	s.o.	 1246021-63-5		72%
30	s.o.	 1246021-61-3		68%

35

5	10f	s.o.	 <p>1232102-18-9</p>		75%
10	10g	s.o.	 <p>1207594-82-8</p>		77%
15	10h	s.o.	 <p>1149804-38-5</p>		65%
20	10i	s.o.	 <p>1133057-97-2</p>		68%
30	10j	s.o.	 <p>1079300-11-0</p>		75%

5	10k	s.o.	 <p>875148-46-2</p>		79%
10	10l	s.o.	 <p>1242770-93-9</p>		68%
15	10m	s.o.	 <p>890042-13-4</p>		64%
25	10n	s.o.	 <p>349666-24-6</p>		69%

30

III) Device-Beispiele

Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß

35

WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst wird.

5 In den folgenden Beispielen V1 bis E47 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit
strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 150 nm beschichtet sind
werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet
(Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert;
bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten
10 Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht
werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat /
Optionale Lochinjektionsschicht (HIL) / Optionale Lochtransportschicht
(HTL) / Optionale Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockierschicht (EBL) /
Emissionsschicht (EML) / Optionale Lochblockierschicht (HBL) /
Elektronentransportschicht (ETL) / Optionale Elektroneninjectionsschicht
15 (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine
100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs
ist der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs
benötigten Materialien sind in der folgenden Tabelle 3 gezeigt.

20 Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft.
Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrix-
material (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff
(Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien
durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt
25 wird. Eine Angabe wie ST1:CBP:TER1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei,
dass das Material ST1 in einem Volumenanteil von 55%, CBP in einem
Anteil von 35% und TER1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt.
Analog können auch andere Schichten aus einer Mischung von zwei
Materialien bestehen.

30 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
35 aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) sowie die

Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektrum werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 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^2 benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m^2 erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m^2 . Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei einem Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte L_0 auf einen gewissen Anteil L_1 abgesunken ist. Eine Angabe von $L_0 = 4000 \text{ cd/m}^2$ und $L_1 = 80\%$ in Tabelle 2 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Anfangsleuchtdichte von 4000 cd/m^2 auf 3200 cd/m^2 abgesunken ist. Die Werte für die Lebensdauer können mit Hilfe von dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für andere Startleuchtdichten umgerechnet werden. Hierbei ist die Lebensdauer für eine Startleuchtdichte von 1000 cd/m^2 eine übliche Angabe.

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiel V1-V13 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E47 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. Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, werden auch bei Verwendung der nicht näher ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik erzielt, teilweise in allen Parametern, in manchen Fällen ist aber nur eine Verbesserung von Effizienz oder Spannung oder Lebensdauer zu beobachten. Allerdings stellt bereits die Verbesserung einer der genannten Parameter einen signifikanten Fortschritt dar, weil verschiedene Anwendungen die Optimierung hinsichtlich unterschiedlicher Parameter erfordern.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Lochinjektions- bzw. Lochtransportmaterial

Die OLEDs V1-V3 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, in denen die fluoreszierenden Dotanden D1-D3 in Kombination mit den Matrixmaterialien M1 und M2, den Lochtransportmaterialien SpA1, SpNPB und NPB sowie den Elektronentransportmaterialien Alq₃, ETM1 und ST2 eingesetzt werden.

Die OLEDs V4, V5, V7-V9 und V13 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, in denen die phosphoreszierenden Emitter TEG1, TER1 und TER2 in Kombination mit den Matrixmaterialien ST1 und CBP, den Lochtransportmaterialien SpA1, NPB und BPA1 sowie den Elektronentransportmaterialien Alq₃ und ST1 eingesetzt werden.

Ersetzt man NPB durch das erfindungsgemäße Material HTM4, so erhält man bei blau fluoreszierenden OLEDs vor allem eine deutliche Steigerung der Lebensdauer um etwa 45% (Beispiele V1, E10). Die Spannung sowie die Stromeffizienz verbessern sich leicht, wodurch man eine um etwa 10% bessere Leistungseffizienz erhält. In Kombination mit dem reinen Kohlenwasserstoff D3 als Emitter erhält man mit der erfindungsgemäßen Verbindung HTM3 gegenüber NPB ebenfalls eine sehr deutliche Verbesserung der Lebensdauer um fast 50%, während die Leistungseffizienz unverändert bleibt (Beispiele V3 und E6). Beim Einsatz von HTM4 in phosphoreszierenden OLEDs erhält man eine Verbesserung der Lebensdauer um etwas mehr als 50% gegenüber dem Stand der Technik BPA1 (Beispiele V5 und E11). Durch eine Verbesserung der Spannung und Stromeffizienz erhält man weiterhin eine um bis zu 25% gesteigerte Leistungseffizienz (Beispiele V9 und E12).

Auch durch Verwendung in einer gemischten Lochtransportschicht (siehe hierzu die nicht offengelegte Anmeldung DE 102010010481.7) lassen sich mit den erfindungsgemäßen Materialien verbesserte Daten erreichen. So erhält man durch Mischung von BPA1 und M4 bzw. M5 eine um 25% gesteigerte Lebensdauer gegenüber BPA1 alleine (Beispiele V5, E20 und E21). Die Leistungseffizienz bleibt in etwa gleich.

Durch den Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen auf der Lochtransportseite von OLEDs erhält man also signifikante Verbesserungen hinsichtlich Lebensdauer, Betriebsspannung und Effizienz.

5

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

10 Erfindungsgemäße Verbindungen lassen sich weiterhin in der Emissionsschicht von phosphoreszierenden OLEDs einsetzen, entweder als Einzelkomponente (Beispiele E14-E16) oder als Komponente in einem Mixed Matrix System (Beispiele E17-E19, E28, E37-E46). Als Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik sind Daten von OLEDs mit den Materialien ST1, Ket1 (Einzelmaterialien) bzw. DAP1, CPB, TCTA und FTPH für Mixed Matrix Systeme gezeigt (Beispiele V4-V6, V8-V13).

15

Gegenüber ST1 erhält man mit der erfindungsgemäßen Verbindung M3 neben einer deutlichen Verbesserung der Spannung und Leistungseffizienz um etwa 25% vor allem auch eine um etwas über 30% gesteigerte Lebensdauer. Gegenüber Ket1 fällt die Verbesserung der Leistungseffizienz noch deutlicher aus (Beispiele V4-V6, E14 und E15). In Mixed Matrix Systemen erhält man durch Einsatz der Verbindungen M4 und M5 ähnliche Verbesserungen (Beispiele V13, E18 und E19).

20

25 Die erfindungsgemäßen Materialien ergeben bei Einsatz als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs somit wesentliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik in allen Parametern, vor allem bezüglich Lebensdauer und Leistungseffizienz. Die hohe Verbesserung der Leistungseffizienz bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Materialien ist vor allem auf die deutliche Verbesserung der Betriebsspannung zurückzuführen.

30

35

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als tiefblaue Dotanden

Weiterhin lassen sich erfindungsgemäße Verbindungen als blau fluoreszierende Dotanden einsetzen. Bei Einsatz von D4 erhält man tiefblaue Farbkoordinaten mit einer y-Koordinate von 0.12 bei einer Quanteneffizienz um 7% und Lebensdauer von etwa 170 h ab 6000 cd/m² (Beispiel E47).

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HIL Dicke	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke	
10	V1	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	NPB 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	V2	HATCN 5nm	SpA1 110nm	---	NPB 20nm	M2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	V3	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	NPB 20nm	M2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---
15	V4	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	V5	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	V6	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	Ket1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
20	V7	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	V8	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	V9	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
25	V10	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:TCTA:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	V11	HATCN 20nm	---	---	BPA1 20nm	Ket1:FTPh:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
	V12	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	DAP1:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
30	V13	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	E1	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	HTM1 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	E2	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	HTM1 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E3	HATCN 5nm	HTM2 110nm	---	NPB 20nm	M2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
35	E4	---	HTM2	HATCN	BPA1	ST1:TEG1 (90%:10%)	---	ST1:LiQ (50%:50%)	---

		70nm	5nm	20nm	30nm		30 nm		
	E5	SpA1 20nm	---	HTM2 20nm	ST1:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm	
	E6	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	HTM3 20nm	M2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LIQ (50%:50%) 20nm	
	E7	---	SpA1 20nm	---	HTM3 20nm	ST1:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
5	E8	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:HTM3:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LIQ (50%:50%) 30nm	---
	E9	HATCN 20nm	---	---	BPA1 20nm	Ket1:HTM3:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
	E10	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	HTM4 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LIQ (50%:50%) 20nm	---
10	E11	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	HTM4 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LIQ (50%:50%) 30 nm	---
	E12	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	HTM4 90nm	ST1:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LIQ (50%:50%) 30nm	---
	E13	---	SpA1 20nm	---	HTM4 20nm	ST1:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
15	E14	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	M3:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LIQ (50%:50%) 30 nm	---
	E15	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	M3:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LIQ (50%:50%) 30 nm	---
	E16	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	M3:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
20	E17	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	M3:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LIQ (50%:50%) 30nm	---
	E18	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:M4:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	E19	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:M5:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
25	E20	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1:M4 (55%:45%) 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LIQ (50%:50%) 30 nm	---
	E21	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1:M5 (55%:45%) 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LIQ (50%:50%) 30 nm	---
30	E22	HATCN 5nm	HTM5 140nm	---	NPB 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LIQ (50%:50%) 20nm	---
	E23	HATCN 5nm	HTM6 40nm	---	NPB 20nm	M2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LIQ (50%:50%) 20nm	---
	E24	---	HTM7 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LIQ (50%:50%) 30 nm	---
35	E25	HATCN 5nm	HTM8 140nm	---	NPB 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LIQ (50%:50%) 20nm	---
	E26	HATCN	SpA1	---	HTM9	M1:D1 (95%:5%)	---	ETM1:LIQ (50%:50%)	---

	5nm	140nm		20nm	30nm		20nm	
	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	HTM10 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:HTM10:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
5	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	HTM11 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	HTM12 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	HATCN 5nm	SpA1 140nm	---	HTM13 20nm	M1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	HTM14 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
10	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	HTM15 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	HTM16 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	HTM17 90nm	Ket1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
15	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	HTM18 20nm	M2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:M6:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:M7:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
20	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:M8:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:M9:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:M10:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
25	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:M11:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:M11:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:M12:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
30	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	DAP1:M12:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:M12:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	NPB 20nm	M2:D4 (97%:3%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	L0 (cd/m ²)	L1 %	LD (h)	
5	V1	4.7	8.1	5.4	6.3%	0.14/0.16	6000	50	145
	V2	5.0	17.1	10.7	5.0%	0.28/0.61	25000	50	480
	V3	4.3	9.8	7.1	7.6%	0.14/0.16	6000	50	210
	V4	4.1	50	38	13.9%	0.37/0.61	4000	80	310
	V5	4.2	52	39	14.5%	0.36/0.60	4000	80	330
	V6	3.9	41	33	11.0%	0.36/0.61	4000	80	315
	V7	5.0	7.2	4.5	12.0%	0.69/0.31	1000	50	14000
	V8	6.5	9.0	4.3	8.3%	0.66/0.33	1000	50	18000
	V9	4.4	48	34	13.3%	0.37/0.60	4000	80	450
	V10	4.2	43	32	12.0%	0.35/0.60	4000	80	195
10	V11	4.3	45	33	12.6%	0.36/0.61	4000	80	420
	V12	4.6	47	32	13.2%	0.36/0.60	4000	80	490
	V13	5.2	8.1	4.9	11.4%	0.68/0.32	1000	50	15000
	E1	4.5	8.6	6.0	6.7%	0.14/0.16	6000	50	200
	E2	4.2	54	40	15.0%	0.36/0.60	4000	80	470
	E3	4.7	17.6	11.8	5.1%	0.28/0.61	25000	50	565
15	E4	3.9	51	41	14.3%	0.37/0.61	4000	80	335
	E5	6.2	9.4	4.8	8.7%	0.66/0.33	1000	50	24000
	E6	4.2	9.5	7.1	7.4%	0.14/0.16	6000	50	310
	E7	5.1	7.7	4.7	12.8%	0.69/0.31	1000	50	20000
	E8	3.9	53	42	14.6%	0.37/0.60	4000	80	565
	E9	3.7	48	41	13.4%	0.36/0.60	4000	80	540
20	E10	4.6	8.5	5.9	6.6%	0.14/0.16	6000	50	210
	E11	4.2	56	42	15.6%	0.36/0.61	4000	80	505
	E12	4.2	58	43	14.7%	0.36/0.60	4000	80	570
	E13	5.1	8.7	5.3	12.2%	0.68/0.32	1000	50	22000
	E14	3.5	53	48	14.8%	0.37/0.61	4000	80	440
	E15	3.6	54	47	15.1%	0.36/0.60	4000	80	455
25	E16	5.8	10.0	5.4	9.2%	0.66/0.33	1000	50	31000
	E17	3.9	52	42	14.5%	0.37/0.60	4000	80	600
	E18	4.4	7.7	5.5	10.9%	0.68/0.32	1000	50	19000
	E19	4.4	8.7	6.2	12.2%	0.68/0.32	1000	50	21000
	E20	4.3	55	40	15.1%	0.36/0.60	4000	80	390
	E21	4.3	52	38	14.4%	0.36/0.60	4000	80	410
	E22	4.5	8.4	5.8	6.5%	0.14/0.16	6000	50	155
30	E23	4.2	10.0	7.5	7.8%	0.14/0.16	6000	50	230
	E24	4.2	40	54	15.1%	0.36/0.60	4000	80	345
	E25	4.7	8.3	5.6	6.4%	0.14/0.16	6000	50	165
	E26	4.6	9.5	6.6	7.4%	0.14/0.16	6000	50	160
	E27	4.3	56	41	15.5%	0.36/0.60	4000	80	360
	E28	4.2	53	40	14.7%	0.36/0.61	4000	80	530
35	E29	4.3	55	40	15.4%	0.36/0.60	4000	80	380
	E30	4.6	8.6	5.9	6.7%	0.14/0.16	6000	80	135

5

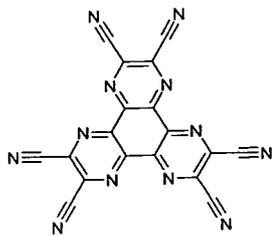
10

E31	4.6	7.7	5.3	6.0%	0.14/0.16	6000	80	170
E32	4.2	54	40	15.0%	0.36/0.61	4000	80	350
E33	4.1	53	41	14.6%	0.37/0.60	4000	80	285
E34	4.0	56	43	15.4%	0.36/0.60	4000	80	300
E35	3.9	49	40	13.6%	0.36/0.60	4000	80	410
E36	4.4	9.2	6.6	7.1%	0.14/0.16	6000	50	270
E37	4.7	8.1	5.5	11.5%	0.68/0.32	1000	50	22000
E38	4.2	7.0	5.2	9.8%	0.67/0.31	1000	50	13000
E39	4.7	7.3	4.9	10.3%	0.68/0.32	1000	50	17000
E40	4.3	8.6	6.3	12.1%	0.68/0.32	1000	50	20000
E41	4.2	53	40	14.8%	0.36/0.61	4000	80	530
E42	4.3	49	36	13.6%	0.36/0.60	4000	80	480
E43	4.9	6.7	4.3	9.5%	0.68/0.32	1000	50	20000
E44	4.1	52	40	14.5%	0.37/0.61	4000	80	520
E45	4.4	51	37	14.2%	0.36/0.60	4000	80	540
E46	4.5	8.8	6.1	12.4%	0.68/0.32	1000	50	23000
E47	4.2	7.5	5.7	7.1%	0.14/0.12	6000	50	175

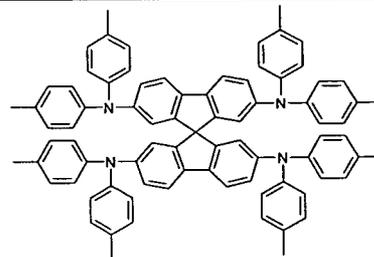
15

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

20

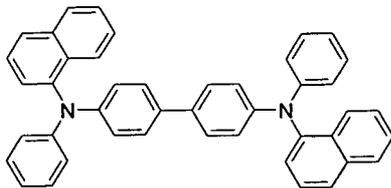


HATCN

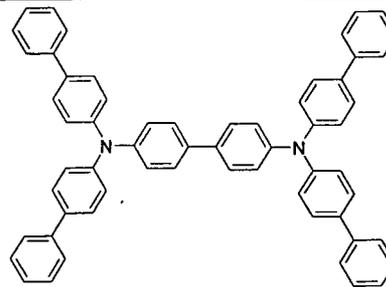


SpA1 (Stand der Technik)

25

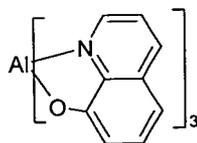


NPB (Stand der Technik)

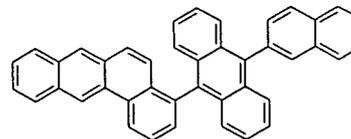


BPA1 (Stand der Technik)

30

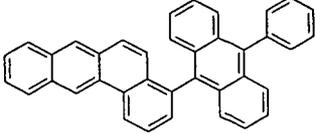
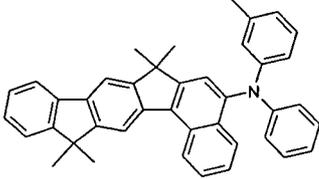
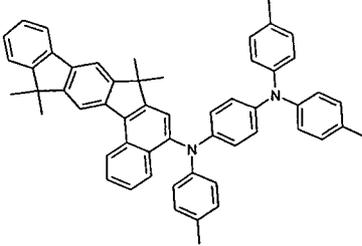
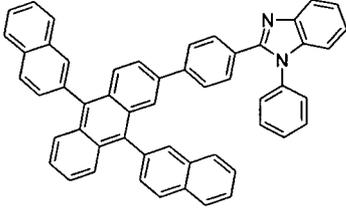
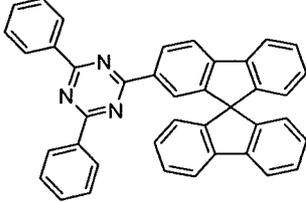
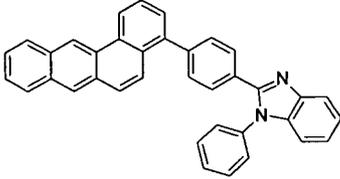
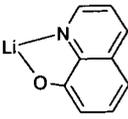
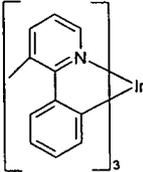
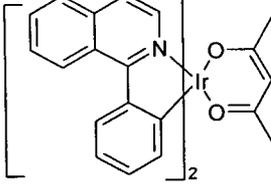
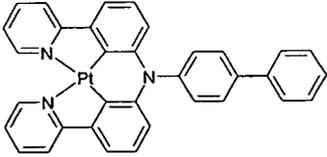
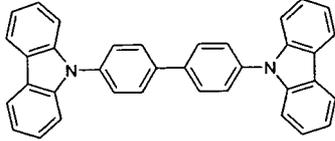
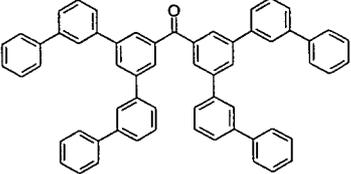


Alq₃

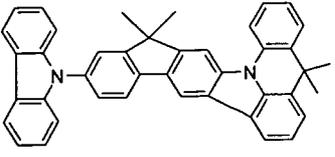
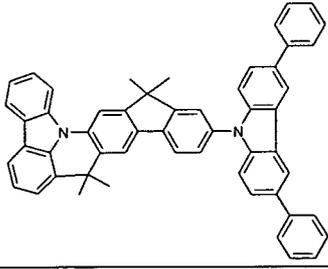
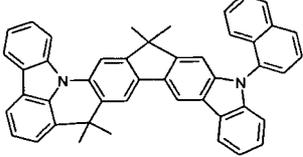
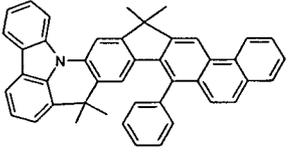
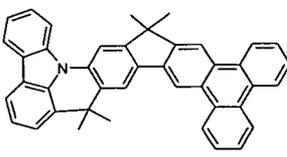
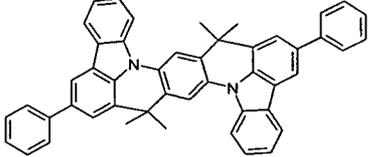
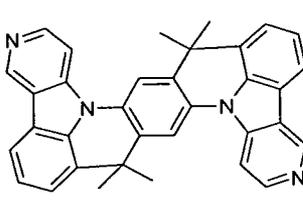
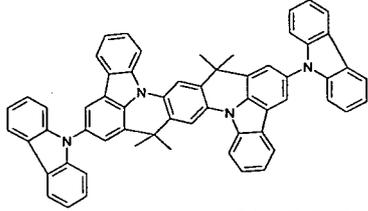
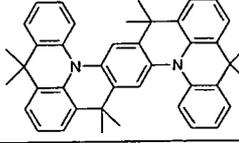
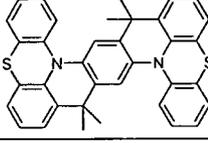
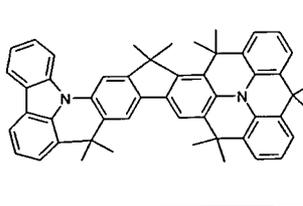
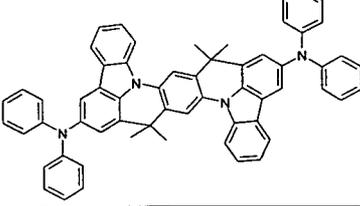


M1

35

		
	M2	D1
5		
10	D2	ETM1
15		
	ST1 (Stand der Technik)	ETM2
20		
	LiQ	TEG1
25		
	TER1	TER2
30		
	CBP (Stand der Technik)	Ket1 (Stand der Technik)

5		
	TCTA (Stand der Technik)	ST2
10		
	DAP1 (Stand der Technik)	FTPPh (Stand der Technik)
15		
	D3	SpNBP
20		
	HTM1 (Verbindung 1 der Synthesebeispiele)	HTM2 (Verbindung 3 der Synthesebeispiele)
25		
	HTM3 (Verbindung 6 der Synthesebeispiele)	HTM4 (Verbindung 7 der Synthesebeispiele)
30		
	M3 (Verbindung 8 der Synthesebeispiele)	M4 (Verbindung 9 der Synthesebeispiele)
35		

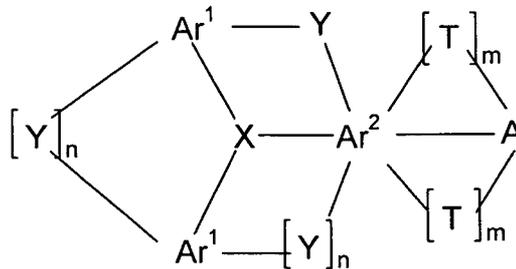
5		
	<p>M5 (Verbindung 2 der Synthesebeispiele)</p>	<p>M6 (Verbindung 10h der Synthesebeispiele)</p>
10		
	<p>M7 (Verbindung 10i der Synthesebeispiele)</p>	<p>M8 (Verbindung 10l der Synthesebeispiele)</p>
15		
	<p>M9 (Verbindung 10m der Synthesebeispiele)</p>	<p>M10 (Verbindung 5c der Synthesebeispiele)</p>
20		
	<p>M11 (Verbindung 5h der Synthesebeispiele)</p>	<p>M12 (Verbindung 5k der Synthesebeispiele)</p>
25		
	<p>HTM5 (Verbindung 5i der Synthesebeispiele)</p>	<p>HTM6 (Verbindung 5j der Synthesebeispiele)</p>
30		
	<p>HTM7 (Verbindung 10g der Synthesebeispiele)</p>	<p>HTM8 (Verbindung 5d der Synthesebeispiele)</p>

5		
	HTM9 (Verbindung 10a der Synthesebeispiele)	HTM10 (Verbindung 5e der Synthesebeispiele)
10		
	HTM11 (Verbindung 5g der Synthesebeispiele)	HTM12 (Verbindung 10b der Synthesebeispiele)
15		
	HTM13 (Verbindung 10j der Synthesebeispiele)	HTM14 (Verbindung 10e der Synthesebeispiele)
20		
	HTM15 (Verbindung 10k der Synthesebeispiele)	HTM16 (Verbindung 10d der Synthesebeispiele)
25		
	HTM17 (Verbindung 10c der Synthesebeispiele)	HTM18 (Verbindung 10f der Synthesebeispiele)
30		
	D4 (Verbindung 10n der Synthesebeispiele)	

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (I)

5



10

Formel (I),

wobei für die auftretenden Symbole und Indices folgendes gilt:

15

X ist N, P oder P=O;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R¹)₂, C=O, C=NR¹, O, S, SO, SO₂, PR¹, POR¹, NAr, NR¹ oder eine Einfachbindung;

20

T ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R¹)₂, C=O, C=NR¹, O, S, SO, SO₂, PR¹, POR¹, NAr, NR¹ oder eine Einfachbindung;

25

A ist gleich Ar³ oder gleich X(Ar⁴)₂, wobei die Bindung zu einer Gruppe T vom aromatischen bzw. heteroaromatischen Ring der Gruppe Ar³ bzw. Ar⁴ ausgeht und die beiden Gruppen Ar⁴ einer Gruppe X(Ar⁴)₂ über eine Gruppe T miteinander verbunden sein können;

30

Ar, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴ sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann;

35

- 97 -

R^1, R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, NAr_2 , $N(R^3)_2$, $C(=O)R^3$, $P(=O)(R^3)_2$, $S(=O)R^3$, $S(=O)_2R^3$, $CR^3=C(R^3)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , OH, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^3C=CR^3-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO, SO_2 , NR^3 , -O-, -S-, -COO- oder $-CONR^3$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Reste R^1 bzw. R^2 miteinander verknüpft sein können und einen Ring oder ein Ringsystem bilden können;

R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, NAr_2 , $N(R^4)_2$, $C(=O)R^4$, $P(=O)(R^4)_2$, $S(=O)R^4$, $S(=O)_2R^4$, $CR^4=C(R^4)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^4)_3$, $B(OR^4)_2$, OSO_2R^4 , OH, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^4)_2$, $Sn(R^4)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^4$, $P(=O)(R^4)$, SO, SO_2 , NR^4 , -O-, -S-, -COO- oder $-CONR^4$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt

- 98 -

5 sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Reste R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring oder ein Ringsystem bilden können;

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

20 n ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe aller Werte für n größer oder gleich 1 ist;

25 m ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe aller Werte für m größer oder gleich 1 ist;

wobei weiterhin die Maßgabe gilt, dass mindestens eine Gruppe Y vorhanden sein muss, welche eine Einfachbindung darstellt.

30 2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X gleich N ist.

35 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, S, O, C=O,

- 99 -

NR¹ oder eine Einfachbindung darstellt, wobei mindestens eine Gruppe Y eine Einfachbindung darstellt.

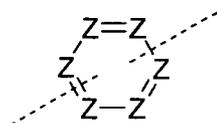
5 4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Werte der Indices n und m zusammen gleich 2 oder 3 ist.

10 5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Ar, Ar¹, Ar², Ar³ und Ar⁴ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Arylgruppe mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen darstellen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann.

15

20 6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ar² eine Gruppe der folgenden Formel (II) darstellt, wobei die gestrichelten Linien die Bindung zu den Gruppen X bzw. A symbolisieren und Z bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR² oder N ist oder gleich C ist, wenn an diesem Z die Gruppe X bzw. A gebunden ist:

25



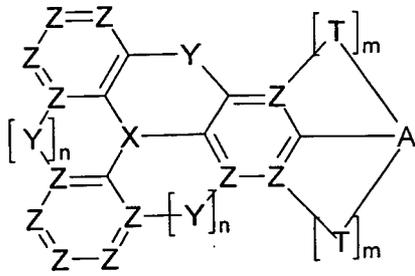
Formel (II).

30

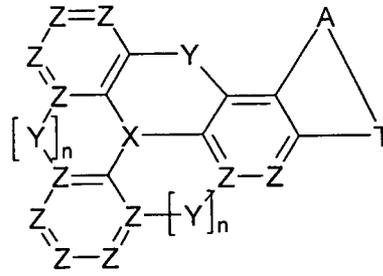
7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 gemäß einer der Formeln (I-1) bis (I-4)

35

5

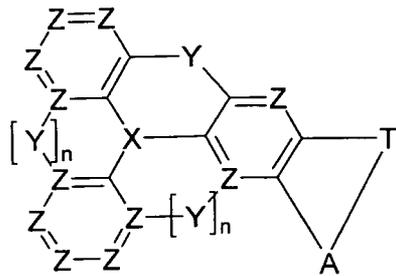


Formel (I-1)

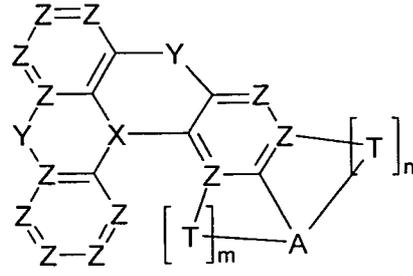


Formel (I-2)

10



Formel (I-3)



Formel (I-4),

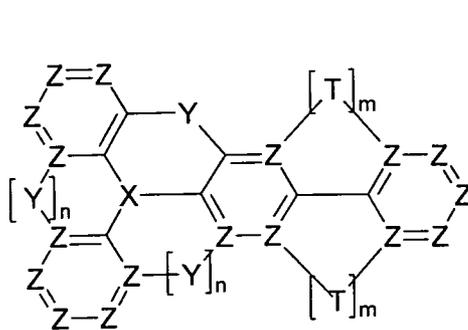
15

wobei die auftretenden Symbole und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind und Z bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen CR² oder N ist oder gleich C ist, wenn an diesem Z eine Gruppe Y oder T gebunden ist.

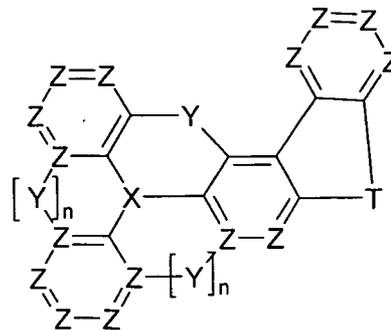
20

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 gemäß einer der Formeln (I-5) bis (I-16)

25



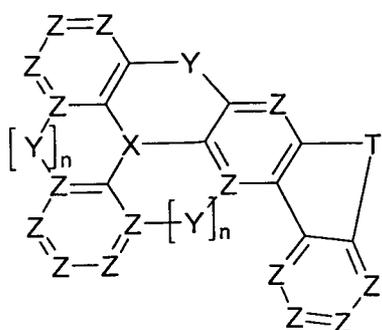
Formel (I-5)



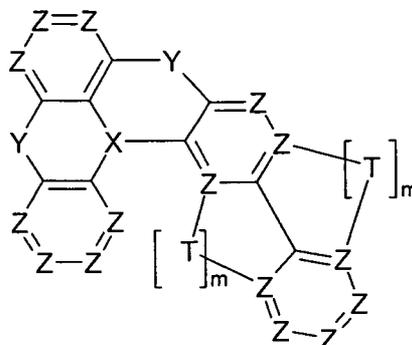
Formel (I-6)

35

5

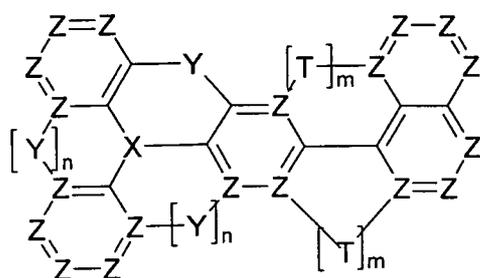


Formel (I-7)

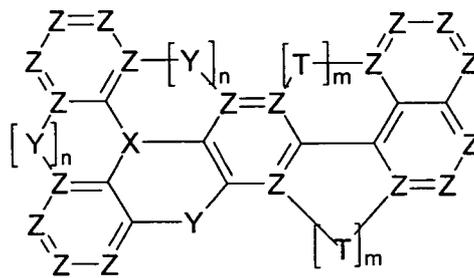


Formel (I-8)

10



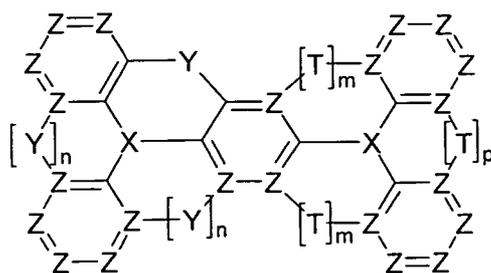
Formel (I-9)



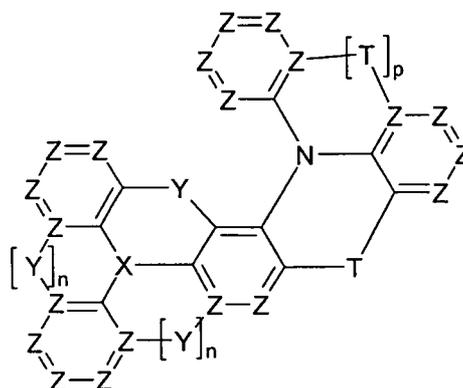
Formel (I-10),

15

20



Formel (I-11)

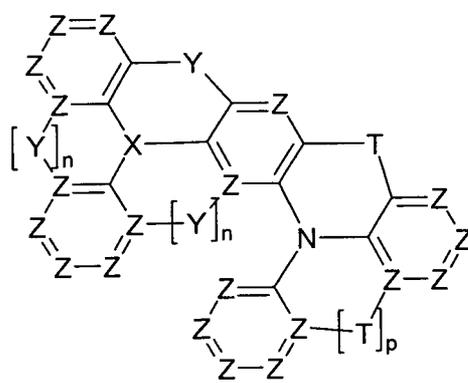


Formel (I-12)

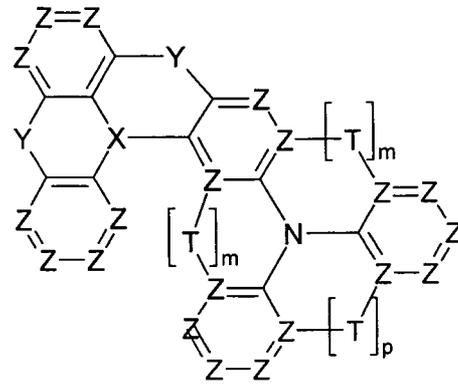
30

35

- 102 -



Formel (I-13)



Formel (I-14),

5

10

wobei gilt, dass die auftretenden Symbole und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind und weiterhin folgendes gilt:

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^2 oder N, wenn an die Gruppe Z keine Gruppe Y bzw. T gebunden ist und ist bei jedem Auftreten C, wenn an die Gruppe Z eine Gruppe Y bzw. T gebunden ist; und

15

p ist gleich 0 oder 1.

20

9. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei an die Stelle einer oder mehrerer Bindungen zu einem oder mehreren Substituenten eine oder mehrere Bindungen zum Oligomer, Polymer oder Dendrimer treten.

25

10. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 9 sowie mindestens ein Lösungsmittel.

30

11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, umfassend die Reaktionsschritte

35

- 103 -

- a) Synthese eines in der betreffenden Position unverbrückten Vorläufermoleküls, welches eine Gruppe Y* und/oder T* trägt
- b) Durchführen der Ringschlussreaktion, wodurch die Verbrückung Y und/oder T eingeführt wird.

5

12. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder eines Oligomers, Polymers oder Dendrimers nach Anspruch 9 in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt ausgewählt aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs),
10 organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden
15 elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).
- 20 13. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 9.
- 25 14. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, welche bevorzugt einen oder mehrere
30 phosphoreszierende Emitter enthält und/oder als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt wird und/oder als emittierendes Material in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird.

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/001295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	C07D471/06	C07D471/10	C07D471/16	C07D471/20	C07D471/22
	C07D498/06	C07D498/16	C07D498/22	C07D513/06	C07D513/16
	C07D513/22	C09K11/06	H01L51/50	H01L51/54	

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2010/083871 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; BUESING ARNE [DE]; HEIL HOLGER [DE]; STOESEL) 29 July 2010 (2010-07-29) page 18 - page 28; compounds 4,5,7,11,12,14-20,25-30,55-61,63-69,74,78, 93,94,96 claim 3	1-14
X	WO 2007/064104 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]; YOON SEOK-HEE [KR]; MOON JAE-MIN [KR]) 7 June 2007 (2007-06-07) page 21; compounds I-51, I-52, I-53 ----- -/--	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 20 May 2011	Date of mailing of the international search report 01/06/2011
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/001295

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1957, MURATA, KAZUYA ET AL: "Benzanthrone derivatives. I", XP002637992, retrieved from STN Database accession no. 1957:43290 abstract RN 120908-21-6, 124141-49-7, 124160-86-7, 124290-26-2	1-8
Y	----- WO 2006/122630 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; VESTWEBER HORST [DE]; HEIL HOLGER [DE]; STOESS) 23 November 2006 (2006-11-23) cited in the application claims page 22; compound 100	1-14
Y	----- WO 2006/033563 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]; YOON SEOK HEE [KR]; MOON JAE MIN [KR]) 30 March 2006 (2006-03-30) cited in the application claims page 14	1-14
Y	----- US 2010/051928 A1 (FUKUZAKI EIJI [JP]) 4 March 2010 (2010-03-04) claims; examples -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/001295

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010083871 A1	29-07-2010	DE 102009005290 A1	22-07-2010
WO 2007064104 A1	07-06-2007	KR 20070056829 A US 2009165848 A1	04-06-2007 02-07-2009
WO 2006122630 A1	23-11-2006	AU 2006246743 A1 BR PI0610859 A2 CA 2608765 A1 CN 101228250 A DE 102005023437 A1 EP 1883688 A1 JP 2008545630 T KR 20080015865 A US 2008220285 A1	23-11-2006 03-08-2010 23-11-2006 23-07-2008 30-11-2006 06-02-2008 18-12-2008 20-02-2008 11-09-2008
WO 2006033563 A1	30-03-2006	KR 20060051622 A	19-05-2006
US 2010051928 A1	04-03-2010	JP 2010087496 A	15-04-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/001295

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07D471/06 C07D471/10 C07D471/16 C07D471/20 C07D471/22 C07D498/06 C07D498/16 C07D498/22 C07D513/06 C07D513/16 C07D513/22 C09K11/06 H01L51/50 H01L51/54		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07D C09K H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2010/083871 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; BUESING ARNE [DE]; HEIL HOLGER [DE]; STOESEL) 29. Juli 2010 (2010-07-29) Seite 18 - Seite 28; Verbindungen 4,5,7,11,12,14-20,25-30,55-61,63-69,74,78,93,94,96 Anspruch 3	1-14
X	WO 2007/064104 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]; YOON SEOK-HEE [KR]; MOON JAE-MIN [KR]) 7. Juni 2007 (2007-06-07) Seite 21; Verbindungen I-51, I-52, I-53 ----- -/--	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
20. Mai 2011		01/06/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kollmannsberger, M

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1957, MURATA, KAZUYA ET AL: "Benzanthrone derivatives. I", XP002637992, gefunden im STN Database accession no. 1957:43290 Zusammenfassung RN 120908-21-6, 124141-49-7, 124160-86-7, 124290-26-2 -----	1-8
Y	WO 2006/122630 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; VESTWEBER HORST [DE]; HEIL HOLGER [DE]; STOESS) 23. November 2006 (2006-11-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Seite 22; Verbindung 100 -----	1-14
Y	WO 2006/033563 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]; YOON SEOK HEE [KR]; MOON JAE MIN [KR]) 30. März 2006 (2006-03-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Seite 14 -----	1-14
Y	US 2010/051928 A1 (FUKUZAKI EIJI [JP]) 4. März 2010 (2010-03-04) Ansprüche; Beispiele -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/001295

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010083871 A1	29-07-2010	DE 102009005290 A1	22-07-2010
WO 2007064104 A1	07-06-2007	KR 20070056829 A US 2009165848 A1	04-06-2007 02-07-2009
WO 2006122630 A1	23-11-2006	AU 2006246743 A1 BR PI0610859 A2 CA 2608765 A1 CN 101228250 A DE 102005023437 A1 EP 1883688 A1 JP 2008545630 T KR 20080015865 A US 2008220285 A1	23-11-2006 03-08-2010 23-11-2006 23-07-2008 30-11-2006 06-02-2008 18-12-2008 20-02-2008 11-09-2008
WO 2006033563 A1	30-03-2006	KR 20060051622 A	19-05-2006
US 2010051928 A1	04-03-2010	JP 2010087496 A	15-04-2010