

(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
2. Dezember 2010 (02.12.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/136109 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 307/78 (2006.01) C07D 413/10 (2006.01)
C07D 333/52 (2006.01) C07D 417/10 (2006.01)
C07D 403/04 (2006.01) C07D 471/04 (2006.01)
C07D 403/10 (2006.01) C07D 487/04 (2006.01)
C07D 403/14 (2006.01) C07D 498/04 (2006.01)
C07D 407/10 (2006.01) C07D 513/04 (2006.01)
C07D 409/10 (2006.01) C07F 9/6506 (2006.01)
C07D 413/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/002683

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Mai 2010 (03.05.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 023 155.2 29. Mai 2009 (29.05.2009) 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): **PFLUMM, Christof** [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt am Main (DE). **BUESING, Arne** [DE/DE]; Grasmueckenweg 26, 65929 Frankfurt am Main (DE). **PARHAM, Amir Hossein** [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE). **MUJICA-FERNAUD, Teresa** [ES/DE];

Gutenbergstrasse 41, 64285 Darmstadt (DE). **HEIL, Holger** [DE/DE]; Hallgartenstrasse 61, 60389 Frankfurt am Main (DE). **STOESSEL, Philipp** [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt am Main (DE).

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

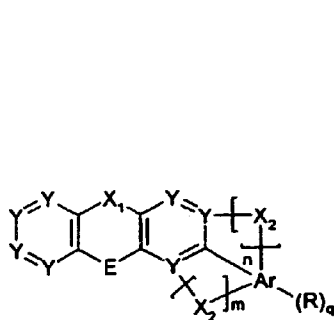
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,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

Veröffentlicht:

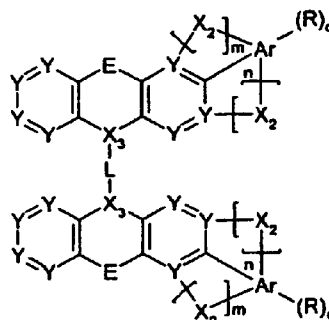
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN



Formel (1)



Formel (1')

(57) Abstract: The present invention describes indeno[1,2-b]carbazole derivatives having electron and hole transport properties, especially for use in the emission layer and/or charge transport layer of electroluminescent devices or as matrix material. The invention further provides a process for preparing the compounds of the invention, and electronic devices comprising them.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt Indeno[1,2-b]carbazol-Derivate mit elektronen- und lochtransportierenden Eigenschaften, insbesondere zur Verwendung in der Emissions- und/oder Ladungstransportschicht von Elektrolumineszenzvorrichtungen oder als Matrixmaterial. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen, enthaltend diese.

WO 2010/136109 A1

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

- Die vorliegende Erfindung beschreibt Indenocarbazol-Derivate mit elektronen- und lochtransportierenden Eigenschaften, insbesondere zur Verwendung in der Emissions- und/oder Ladungstransportschicht von Elektrolumineszenzvorrichtungen oder als Matrixmaterial. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen, enthaltend diese.
- Der allgemeine Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Allerdings zeigen diese Vorrichtungen noch Verbesserungsbedarf:
1. Die Effizienz bei fluoreszierenden sowie auch phosphoreszierenden OLEDs sollte verbessert werden.
 2. Die operative Lebensdauer ist insbesondere bei blauer Emission häufig immer noch vergleichsweise gering, so dass hier weiterer Verbesserungsbedarf besteht.
 3. Die Betriebsspannung, sowohl bei fluoreszierenden wie auch bei phosphoreszierenden OLEDs, sollte verringert werden, was zu einer Verbesserung der Leistungseffizienz führt. Das ist insbesondere für mobile Anwendungen von großer Bedeutung.
 4. Bei Lochtransportmaterialien gemäß dem Stand der Technik ist die Spannung abhängig von der Schichtdicke der Lochtransportschicht. In der Praxis wäre häufig eine dickere Schichtdicke der Lochtransportschicht wünschenswert, um die optische Auskopplung und die Produktionsausbeute zu verbessern. Dies lässt sich jedoch wegen des damit verbundenen Spannungsanstiegs mit Materialien gemäß dem Stand der Technik häufig nicht realisieren. Hier besteht daher weiterhin Verbesserungsbedarf.

- Gerade auch bei phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen sind noch Verbesserungen der oben genannten Eigenschaften wünschenswert. Insbesondere besteht Verbesserungsbedarf bei Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, die gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen.
- 5 Gerade die Eigenschaften der Matrixmaterialien sind häufig limitierend für die Lebensdauer und die Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.
- Gemäß dem Stand der Technik werden häufig Carbazolderivate, z. B.
- 10 Bis(carbazolyl)biphenyl, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Hier besteht noch Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer und die Glasübergangstemperatur der Materialien.
- Weiterhin werden Ketone (WO 2004/093207), Phosphinoxide und Sulfone (WO 2005/003253) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Insbesondere mit Ketonen werden niedrige Betriebs-
- 15 spannungen und lange Lebensdauern erzielt. Trotzdem besteht hier noch Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Effizienz und die
- 20 Kompatibilität mit Metallkomplexen, welche Ketoketonat-Liganden enthalten, beispielsweise Acetylacetonat.
- Weiterhin werden Metallkomplexe, beispielsweise BAIq_3 oder Bis[2-(2-benzothiazol)phenolat]-zink(II), als Matrixmaterialien für phosphores-
- 25 zierende Emitter verwendet. Hier besteht noch Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Betriebsspannung und die chemische Stabilität. Rein organische Verbindungen sind häufig stabiler als diese Metallkomplexe. So sind einige dieser Metallkomplexe hydrolyse-
- 30 empfindlich, was die Handhabung der Komplexe erschwert.
- Insbesondere besteht noch Verbesserungsbedarf bei Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, welche gleichzeitig zu hohen Effizienzen, langen Lebensdauern und geringen Betriebsspannungen führen und die
- 35 auch mit phosphoreszierenden Emittern, welche Ketoketonat-Liganden tragen, kompatibel sind.

Ebenso sind auch bei Elektronentransportmaterialien noch Verbesserungen der Eigenschaften wünschenswert, da gerade auch die Eigenschaften des Elektronentransportmaterials einen wesentlichen Einfluss auf die oben genannten Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ausüben. Insbesondere besteht Verbesserungsbedarf bei Elektronentransportmaterialien, welche gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen. Gerade auch die Eigenschaften des Elektronentransportmaterials sind häufig limitierend für die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

Dabei wäre es wünschenswert, Elektronentransportmaterialien zur Verfügung zu haben, welche zu einer besseren Elektroneninjektion in die emittierende Schicht führen, da eine elektronenreichere Emissionsschicht zu einer besseren Effizienz führt. Außerdem kann durch eine bessere Injektion die Betriebsspannung gesenkt werden. Hierfür sind daher weitere Verbesserungen des Elektronentransportmaterials erforderlich.

Elektrolumineszenzvorrichtungen, die AlQ_3 als Elektronenleiter verwenden, sind schon lange bekannt und wurden schon 1993 in US 4,539,507 beschrieben. AlQ_3 wird seither häufig als Elektronentransportmaterial verwendet, hat allerdings mehrere Nachteile: Es lässt sich nicht rückstandsfrei aufdampfen, da es sich bei der Sublimationstemperatur teilweise zersetzt, was insbesondere für Produktionsanlagen ein großes Problem darstellt. Dies hat zur Folge, dass die Aufdampfquellen immer wieder gereinigt oder gewechselt werden müssen. Des Weiteren gelangen Zersetzungsprodukte von AlQ_3 in die OLED, die dort zu einer verringerten Lebensdauer und reduzierten Quanten- und Leistungseffizienz beitragen. AlQ_3 hat außerdem eine niedrige Elektronenbeweglichkeit, was zu hohen Spannungen und damit zu einer niedrigeren Leistungseffizienz führt. Um Kurzschlüsse im Display zu vermeiden, würde man gern die Schichtdicke erhöhen; dies ist mit AlQ_3 wegen der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit und der daraus resultierenden Spannungserhöhung nicht möglich. Die Ladungsträgerbeweglichkeit anderer Elektronenleiter (US 4,539,507) ist ebenfalls zu gering, um dickere Schichten damit aufzubauen, wobei die

Lebensdauer der OLED noch schlechter ist als bei Verwendung von AlQ₃. Als ungünstig erweist sich auch die Eigenfarbe (im Feststoff gelb) von AlQ₃, die gerade bei blauen OLEDs durch Reabsorption und schwache Reemission zu Farbverschiebungen führen kann. Hier sind blaue OLEDs nur mit starken Effizienz- bzw. Farborteinbußen darstellbar.

5

Es besteht also weiterhin Bedarf an Elektronentransportmaterialien, die in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zu guten Effizienzen und gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen.

10

Indenofluorenamine finden aufgrund guter Lochbeweglichkeit als Ladungstransportmaterialien und -injektionsmaterialien Verwendung. EP 1860097, WO 2006/100896, DE 102006025846, WO 2006/122630 und WO 2008/006449 offenbaren Indenofluorendiamine zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen. Darin werden gute Lebensdauern beim Einsatz als Lochtransportmaterial zitiert, allerdings besteht hier immer noch Bedarf, die Betriebsspannung zu senken, um bessere Leistungseffizienzen zu erreichen, vor allem bei blauer Emission.

15

20

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit in der Bereitstellung solcher Verbindungen.

25

Es wurde überraschend gefunden, dass Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Indenocarbazolderivate und verwandete Verbindungen gemäß nachstehender Formel (1) enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen, insbesondere beim Einsatz als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden, aber auch, je nach Substitution, bei Verwendung als Elektronentransport- oder als Lochtransportverbindungen.

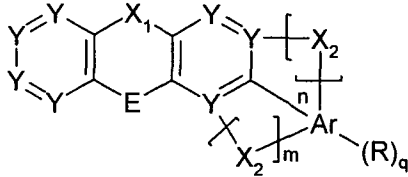
30

Die Erfindung stellt dazu eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) bzw. Formel (1') bereit,

35

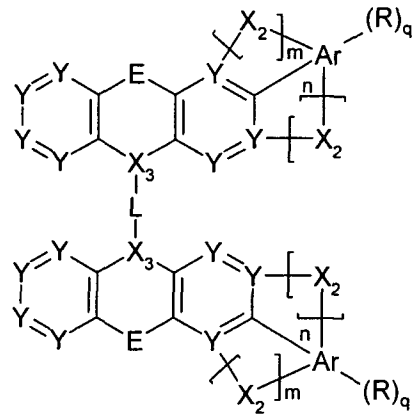
-5-

5



Formel (1)

10



Formel (1')

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- Y ist C, wenn an die Gruppe Y eine Gruppe X_2 gebunden ist, oder ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, wenn an die Gruppe Y keine Gruppe X_2 gebunden ist;
- E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Brücke, ausgewählt aus $N(R^1)$, $B(R^1)$, $C(R^1)_2$, O, $Si(R^1)_2$, $C=NR^1$, $C=C(R^1)_2$, S, S=O, SO_2 , $P(R^1)$ und $P(=O)R^1$;
- X_1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus $N(R^1)$, $B(R^1)$, O, $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, $C=NR^1$, $C=C(R^1)_2$, S, S=O, SO_2 , $P(R^1)$ und $P(=O)R^1$;
- X_2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus $N(R^1)$, $B(R^1)$, $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, C=O, $C=NR^1$, $C=C(R^1)_2$, S, S=O, SO_2 , CR^1-CR^1 , $P(R^1)$ und $P(=O)R^1$;
- X_3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus N, B, $C(R^1)$, $Si(R^1)$, P und $P(=O)$;
- L ist ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ring-system mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

- Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, bevorzugt eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;
- 5
- n, m sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass $n + m = 1$ oder 2 ist;
- q ist 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;
- 10
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)Ar_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, auch miteinander oder, wenn sie an Ar gebunden sind, mit Ar ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

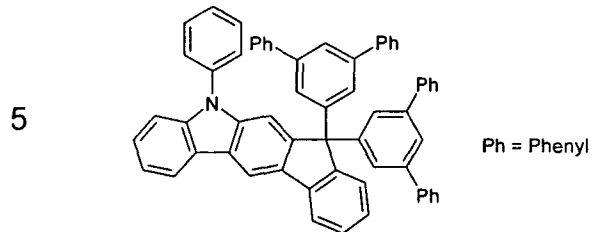
R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, CF₃, B(OR²)₂, Si(R²)₃, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², -O-, -S-, -COO- oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder Arylamine, oder substituierte oder unsubstituierte Carbazole, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen, das durch einen oder mehrere aromatische, heteroaromatische oder nicht-aromatische Reste R² substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R¹ auch miteinander, zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen oder eine Kombination dieser Gruppen;

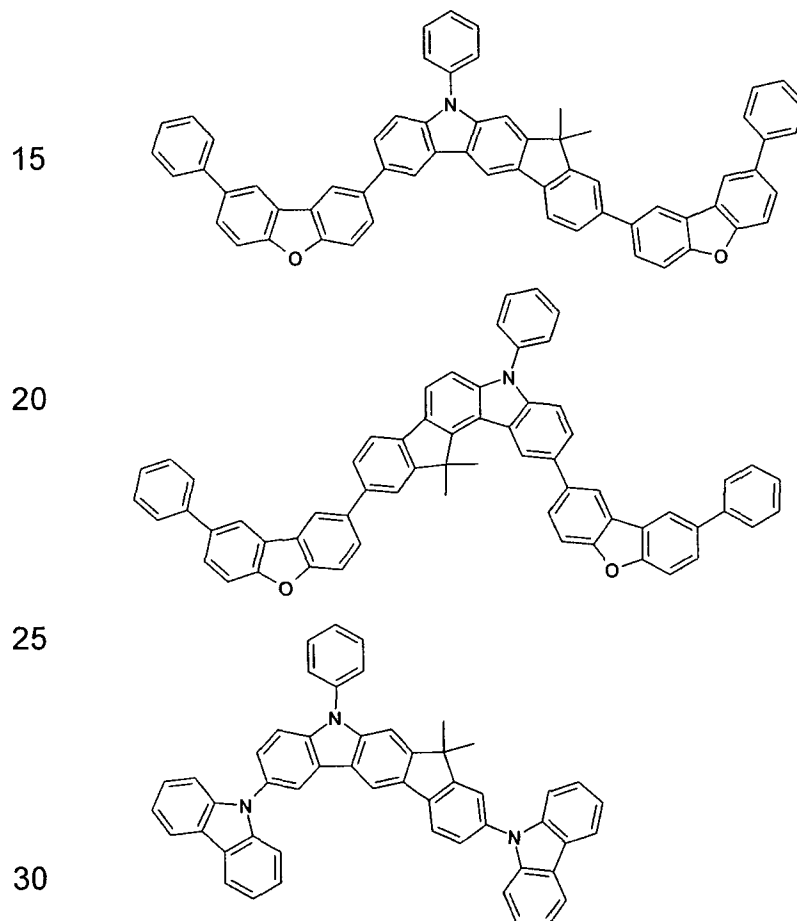
dabei sind Strukturen ausgeschlossen, in denen X₁ = X₂ = N(R¹) ist und gleichzeitig E für eine kovalente Einfachbindung und Y für CR bzw. C

-8-

steht; weiterhin ist die folgende Verbindung von der Erfindung ausgenommen:



Weiterhin sind bevorzugt die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:



Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer Alkylgruppe mit
 1 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen
 durch -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se,

35

C=NR², -O-, -S-, -COO- oder -CONR²- substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl und 2,2,2-Trifluorethyl verstanden. Unter
5 einer Alkenylgruppe im Sinne dieser Erfindung werden insbesondere Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl und Cyclooctenyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe im Sinne dieser Erfindung werden insbesondere Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter
10 einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome,
15 bevorzugt 6 bis 25 C-Atome, mehr bevorzugt 6 bis 20 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 39 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, bevorzugt 2 bis 25 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mehr bevorzugt 2 bis 20 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und
20 Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Triazin, Thiophen, oder eine polycyclische kondensierte
25 Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Benzanthracen, Chinolin, Isochinolin, Benzothiophen, Benzofuran und Indol etc., verstanden.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60
30 C-Atome, bevorzugt 6 bis 40 C-Atome, mehr bevorzugt 6 bis 24 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 79 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mehr bevorzugt 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, am meisten bevorzugt 2 bis 24 C-Atome und mindestens ein
35 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. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll darüber hinaus ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, 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, ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind und ebenso Biaryl- oder Oligoarylgruppen.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R 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, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benzanthracen, 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, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin,

Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin,
Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol,
1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-
Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin,
1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin,
5 Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Kombinationen dieser
Gruppen.

10 In einer Ausführungsform ist X_1 in der Verbindung der allgemeinen Formel
(1) bevorzugt ausgewählt aus $N(R^1)$, wobei R^1 ausgewählt ist aus einer
Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen, die jeweils durch
einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder einem aroma-
tischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen,
das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann.

15 X_2 ist in der Verbindung der allgemeinen Formel (1) bei jedem Auftreten
unabhängig voneinander bevorzugt ausgewählt aus $C(R^1)_2$, $N(R^1)$ oder S.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht X_1 in
der Verbindung der allgemeinen Formel (1) für $N(R^1)$, wobei R^1 ausgewählt
ist aus einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen, die
jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder
einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60
Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert
sein kann, und X_2 steht für $C(R^1)_2$.

25 X_3 ist in der Verbindung der allgemeinen Formel (1a) bei jedem Auftreten
unabhängig voneinander bevorzugt ausgewählt aus N oder $C(R^1)$,
besonders bevorzugt N.

30 E ist bei jedem Auftreten unabhängig voneinander bevorzugt ausgewählt
aus einer kovalenten Einfachbindung oder einer bivalenten Brücke, ausge-
wählt aus $N(R^1)$, $C(R^1)_2$ und O. Besonders bevorzugt ist E ausgewählt aus
einer kovalenten Einfachbindung, $N(R^1)$ oder $C(R^1)_2$. Ganz besonders
bevorzugt steht E für eine kovalente Einfachbindung.

35

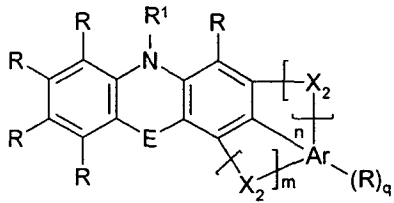
L steht bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann. Wie oben in der Definition bereits erwähnt, muss L nicht notwendigerweise nur aromatische Gruppen enthalten. So ist beispielsweise auch eine Gruppe L bevorzugt, die die
5 Formel Aryl-C(=O)-Aryl aufweist, wobei Aryl gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Aryl-, Biaryl-, Heteroaryl- oder Biheteroarylgruppe mit 5 bis 12 aromatischen Ringatomen steht, bevorzugt für eine Phenyl- oder Biphenylgruppe. Weiterhin bevorzugte Gruppen L sind Gruppen, die eine Kombination aus Phenylgruppen und Triazingruppen darstellen,
10 beispielsweise Phenyl-Triazin-Phenyl, wobei diese Gruppen auch durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können.

In der Verbindung der allgemeinen Formel (1) ist R bevorzugt ausgewählt aus H, D, $N(Ar)_2$, bevorzugt Diphenylamino, einem substituierten oder
15 unsubstituierten Arylamin, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 10 C-Atomen, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 Ringatomen. Dabei ist das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem vorzugsweise ausgewählt aus substituiertem oder unsubstituiertem Phenyl,
20 Naphthyl, Pyridin, Triazin, Pyrimidin, Benzimidazol, Thiophen, Triphenylamin oder Kombinationen dieser Gruppen.

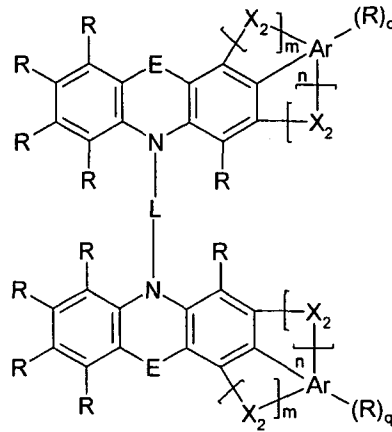
In der Verbindung der allgemeinen Formel (1) ist ferner bevorzugt, dass Ar
25 eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen bedeutet, bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl, Triazinyl, Pyridyl, Pyrimidyl oder Carbazol, besonders bevorzugt Phenyl.

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Verbindung ist durch nachstehende
30 Formel (2) bzw. Formel (2') dargestellt,

5



Formel (2)



Formel (2')

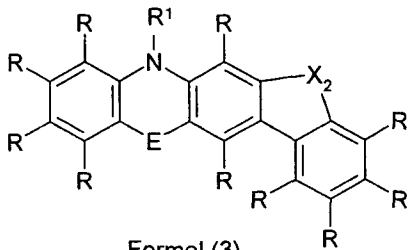
10

wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben.

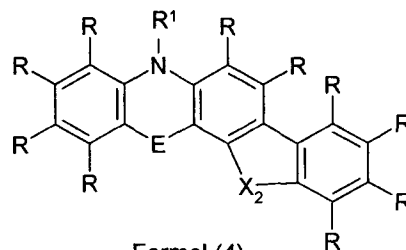
15

Weitere bevorzugte Verbindungen innerhalb der allgemeinen Formel (1) sind durch die nachstehenden Verbindungen der Formeln (3), (4), (3') und (4') dargestellt:

20

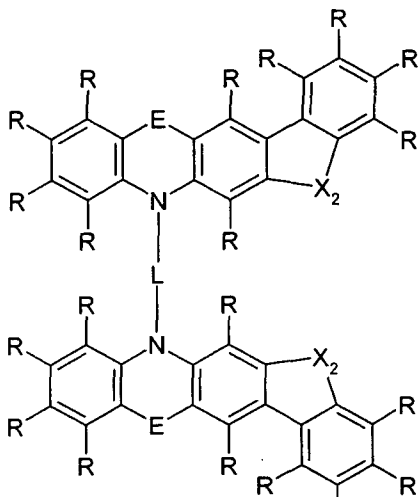


Formel (3)

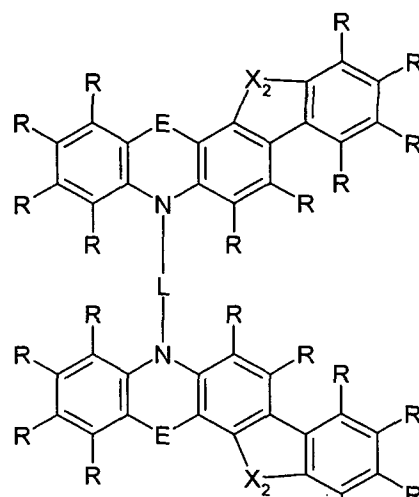


Formel (4)

25



Formel (3')



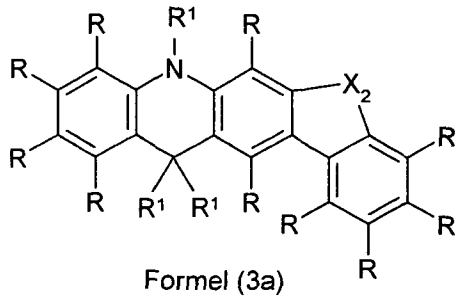
Formel (4')

35

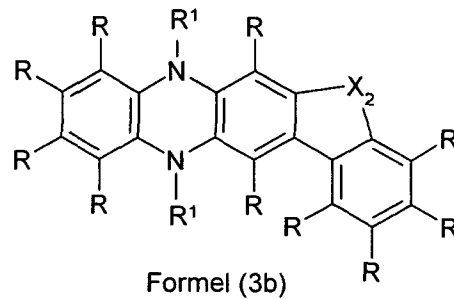
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben.

In noch einer weiteren Ausführungsform ist die Verbindung der Formel (1) ausgewählt aus den folgenden allgemeinen Strukturen:

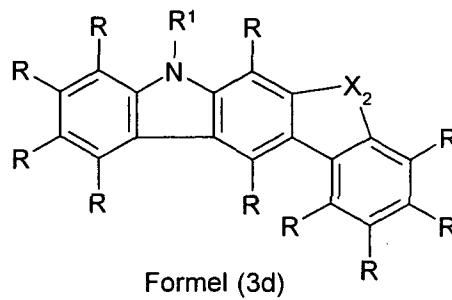
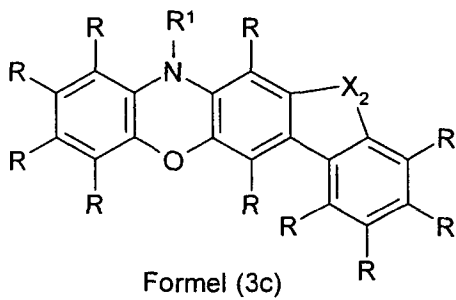
5



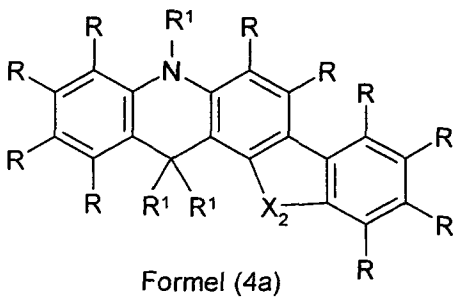
10



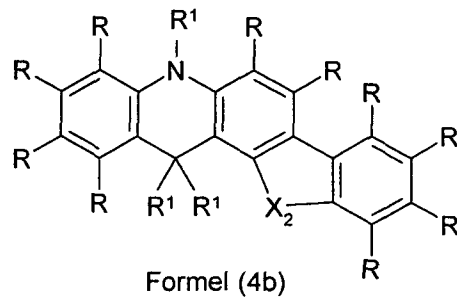
15



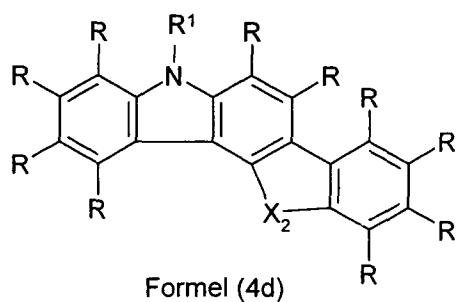
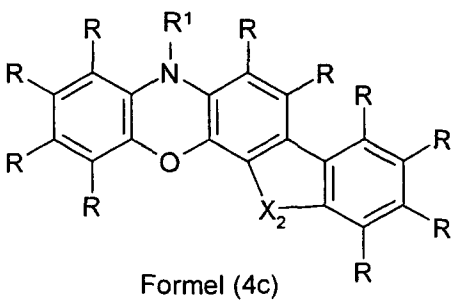
20



25



30



35

-15-

wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben und wobei X_2 vorzugsweise ausgewählt ist aus $C(R^1)_2$, $N(R^1)$ und S , mit der Maßgabe, dass X_2 in Formel (3d) und Formel (4d) nicht für $N(R^1)$ steht. R^1 ist dabei vorzugsweise bei jedem Auftreten unabhängig voneinander ausgewählt aus Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem Triazin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl, Anthracenyl und Carbazol. Weiterhin ist R^1 bevorzugt eine Gruppe Aryl-C(=O)-Aryl, wobei Aryl für eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen steht, bevorzugt für Phenyl. Dabei können auch zwei Reste R^1 , die an dasselbe C-Atom gebunden sind, zusammen mit dem Atom, an das sie gebunden sind, ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, beispielsweise ein Fluoren.

Entsprechende Ausführungsformen der Formel (1') lassen sich ganz analog konstruieren und sind ebenfalls bevorzugt.

15

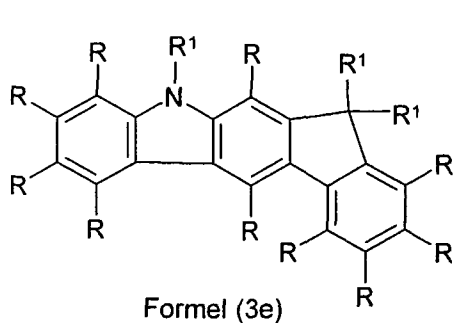
In Formel (3d) und (4d) enthält bevorzugt keiner der Reste R eine Carbazolgruppe bzw. eine Dibenzothiophengruppe.

Ganz besonders bevorzugt steht in den Formeln (3a) bis (3d) und (4a) bis (4d) X_2 für $C(R^1)_2$.

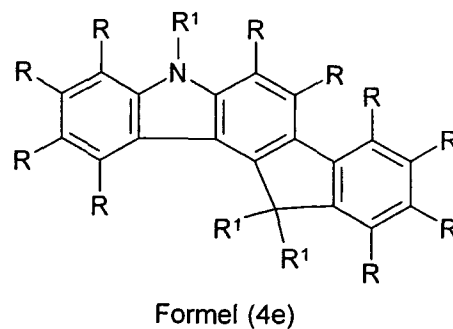
20

Insbesondere bevorzugt sind dabei die nachfolgenden Strukturen der Formel (3e) und (4e),

25



30



wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben. R^1 ist dabei vorzugsweise bei jedem Auftreten unabhängig voneinander ausgewählt aus Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem

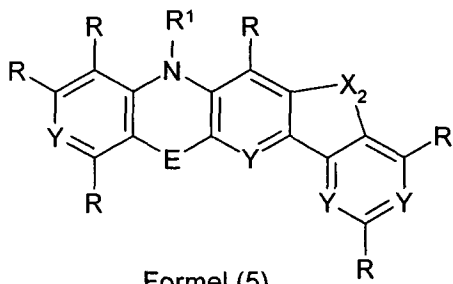
35

Triazin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl, Anthracenyl und Carbazol. Dabei können auch zwei Reste R^1 , die an dasselbe C-Atom gebunden sind, zusammen mit dem Atom, an das sie gebunden sind, ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, beispielsweise ein Fluoren.

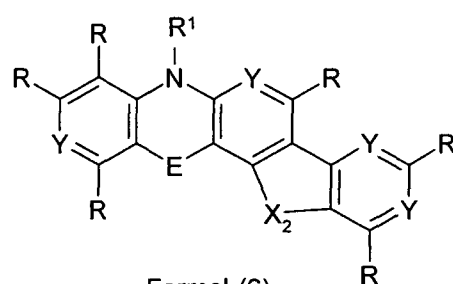
5

Weitere besonders bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (1) sind solche, welche wenigstens ein Stickstoff-Heteroatom aufweisen. Die bevorzugten Positionen für ein Stickstoffatom sind in den nachstehend gezeigten Strukturen mit einem Y dargestellt:

10



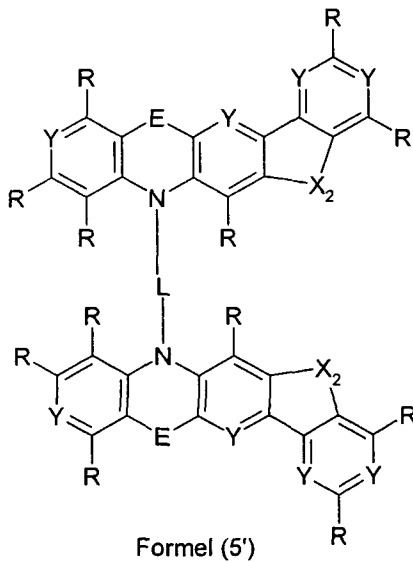
Formel (5)



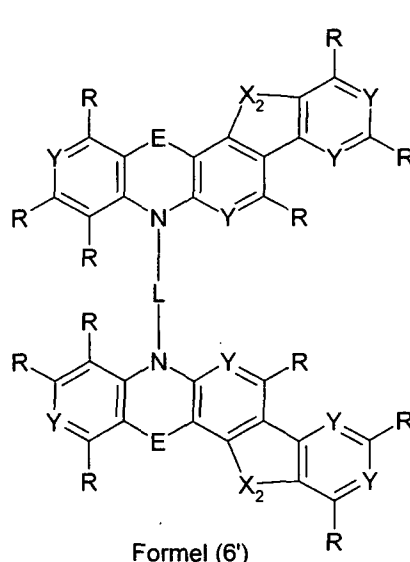
Formel (6)

15

20



Formel (5')



Formel (6')

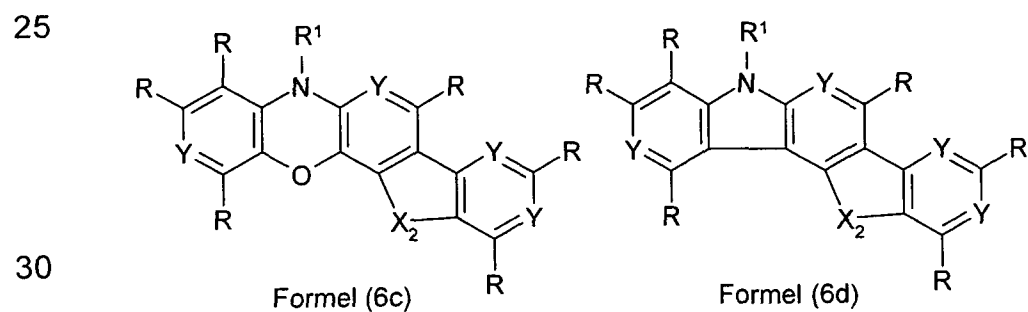
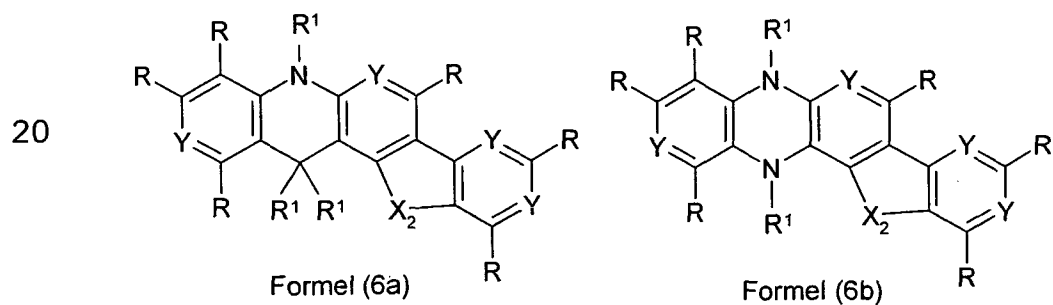
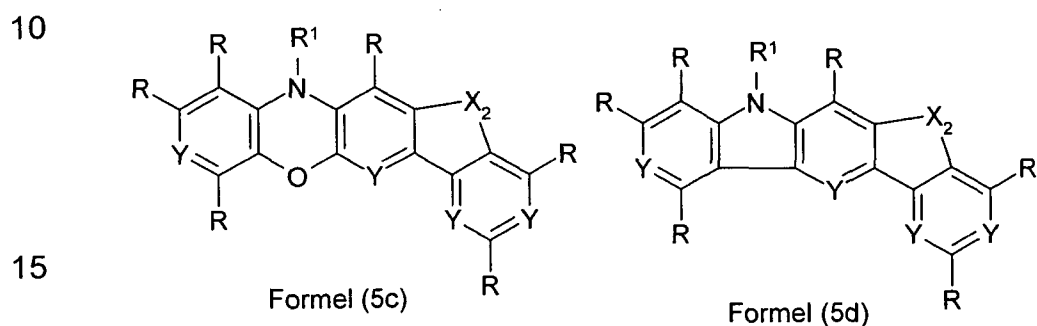
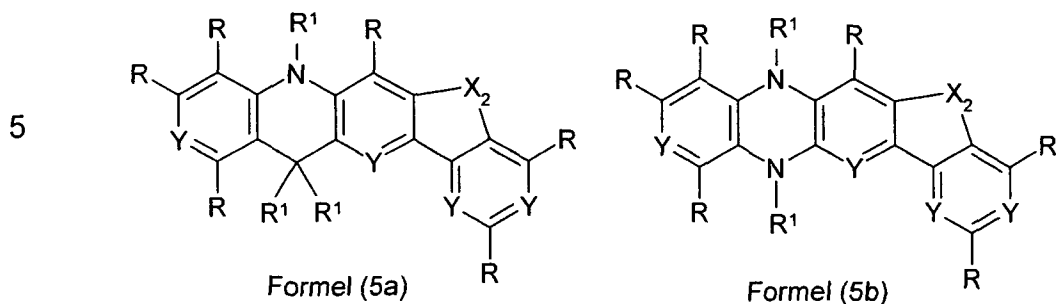
25

30

Dabei steht mindestens eine Gruppe Y für N und die restlichen Gruppen Y für CR. Ansonsten haben die verwendeten Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen.

35

Insbesondere bevorzugte Verbindungen sind auch die nachstehend gezeigten Strukturen der Formeln (5a) bis (5d) und (6a) bis (6d),



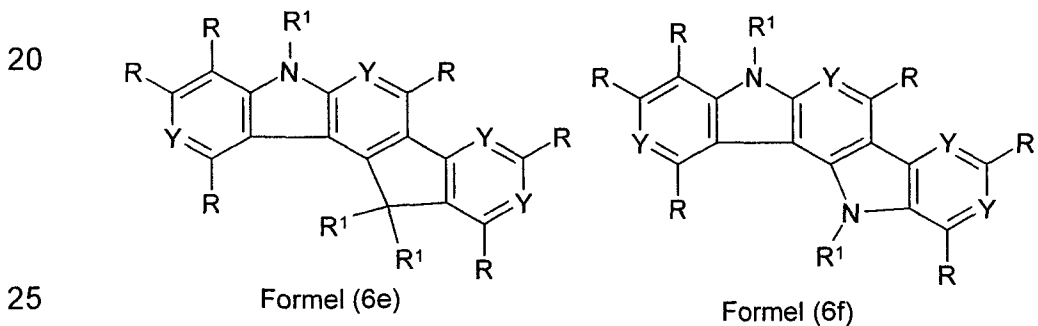
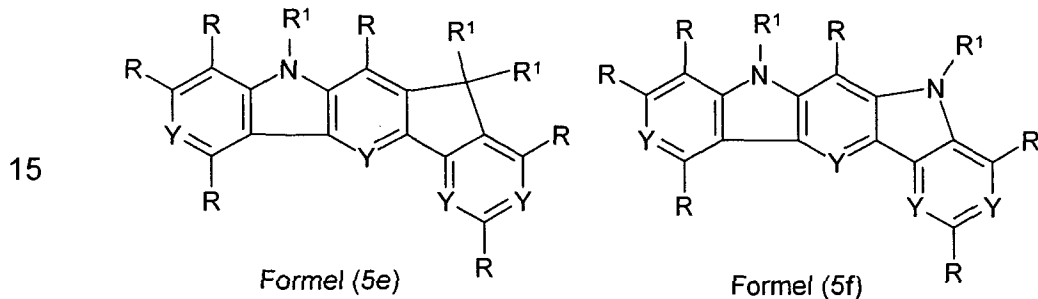
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben, mindestens ein Y ein Stickstoffatom darstellt und wobei X_2 vorzugsweise ausgewählt ist aus $C(R^1)_2$, $N(R^1)$ und S. R^1 ist

35

dabei vorzugsweise bei jedem Auftreten unabhängig voneinander ausgewählt aus Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem Triazin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl, Anthracenyl und Carbazol. Dabei können auch zwei Reste R^1 , die an dasselbe C-Atom gebunden sind, ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, beispielsweise ein Fluoren.

Entsprechende Ausführungsformen der Formel (1') lassen sich ganz analog konstruieren und sind ebenfalls bevorzugt.

Ebenfalls bevorzugt im Sinne der Erfindung sind folgende Strukturen,



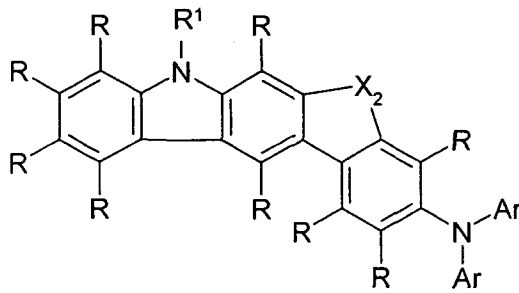
wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben. R^1 ist dabei vorzugsweise bei jedem Auftreten unabhängig voneinander ausgewählt aus Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem Triazin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl, Anthracenyl und Carbazol. Dabei können auch zwei Reste R^1 , die an dasselbe C-Atom gebunden sind, zusammen mit dem Atom, an das sie gebunden sind, ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, beispielsweise ein Fluoren.

35

Entsprechende Ausführungsformen der Formel (1') lassen sich ganz analog konstruieren und sind ebenfalls bevorzugt.

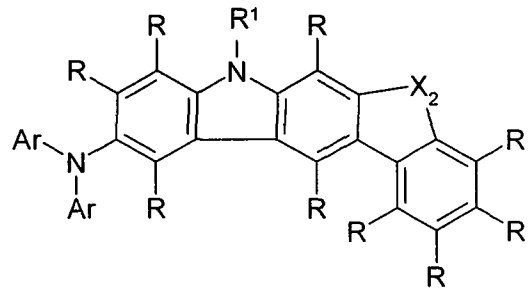
Weitere besonders bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (1) sind die folgenden Strukturen,

5



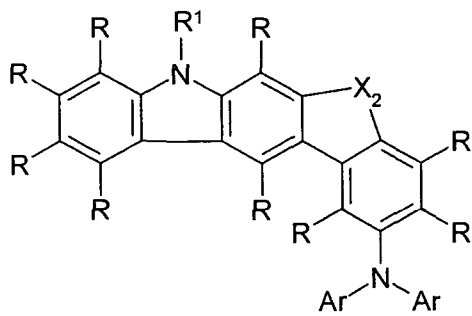
10

Formel (3g)

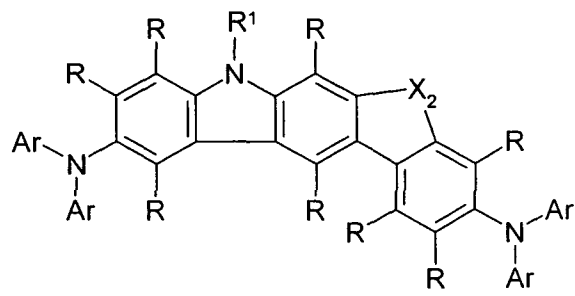


Formel (3h)

15



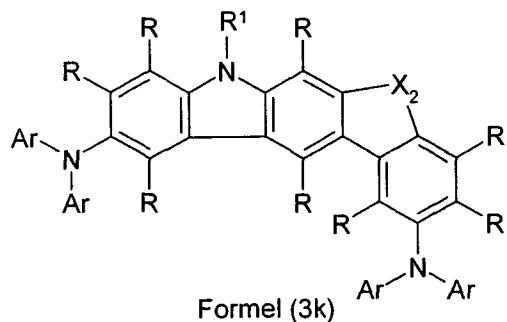
Formel (3i)



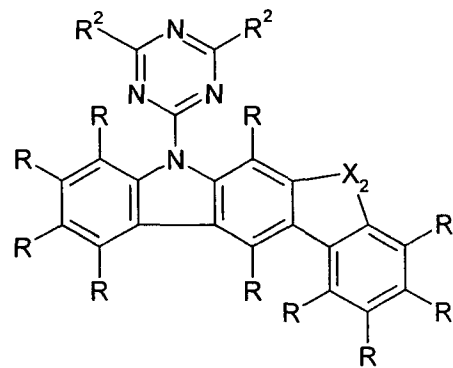
Formel (3j)

20

25



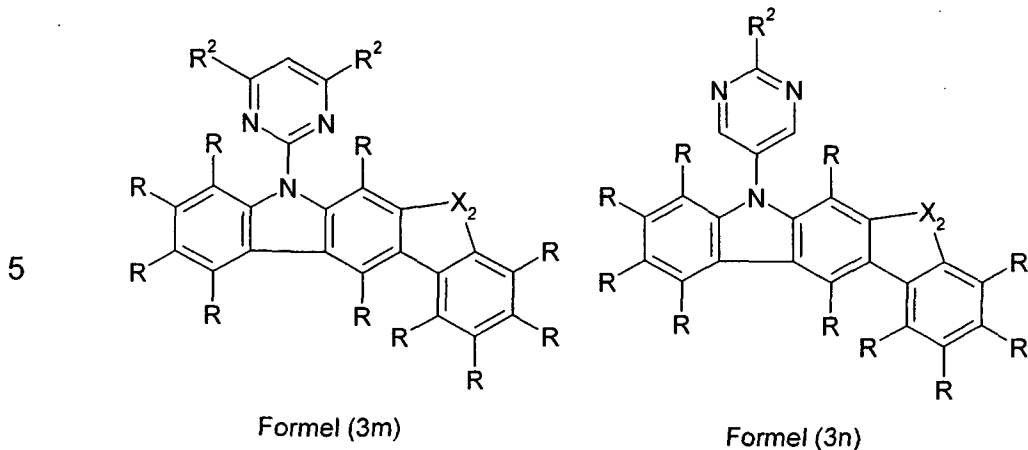
Formel (3k)



Formel (3l)

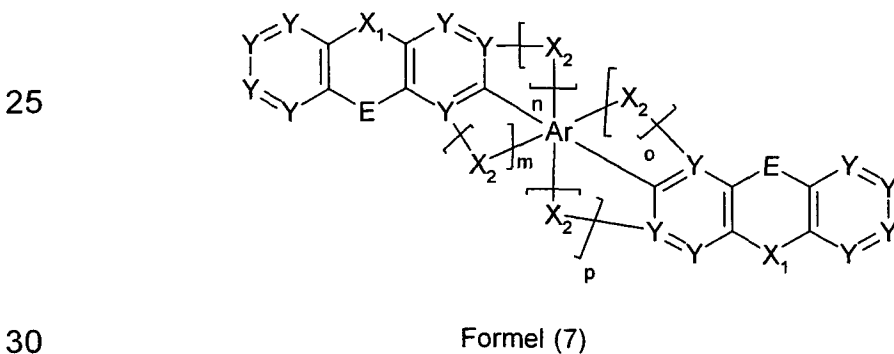
30

35



10 wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben. Dabei steht X_2 besonders bevorzugt für $C(R^1)_2$. R^1 ist dabei vorzugsweise bei jedem Auftreten unabhängig voneinander ausgewählt aus Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem Triazin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl, Anthracenyl und Carbazol. Dabei können auch zwei Reste R^1 , die an dasselbe C-Atom gebunden sind, zusammen mit dem Atom, an das sie gebunden sind, ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, beispielsweise ein Fluoren.

20 In noch einer weiteren Ausführungsform der Erfindung entspricht die erfindungsgemäße Verbindung der allgemeinen Formel (7),



30 wobei die Symbole und Indizes die für Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben, o und p jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 sind und $o + p = 1$ oder 2 ist.

35

In einer Ausführungsform ist X_1 bei jedem Auftreten unabhängig voneinander in der Verbindung der allgemeinen Formel (7) bevorzugt ausgewählt aus $N(R^1)$ oder $C(R^1)_2$, wobei R^1 ausgewählt ist aus einer mit R^2 substituierten oder unsubstituierten Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann.

X_2 ist in der Verbindung der allgemeinen Formel (7) bei jedem Auftreten unabhängig voneinander bevorzugt ausgewählt aus $C(R^1)_2$, $N(R^1)$ oder S.

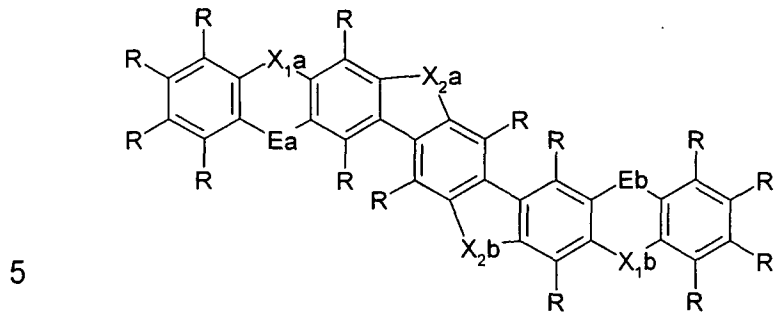
Besonders bevorzugt steht X_1 für $N(R^1)$ und X_2 steht für $C(R^1)_2$ oder X_1 steht für $C(R^1)_2$ und X_2 steht für $N(R^1)$.

In der Verbindung der allgemeinen Formel (7) ist R bevorzugt ausgewählt aus H, D, NAr_2 , einem substituierten oder unsubstituierten Arylamin, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 3 bis 10 C-Atomen, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann. Dabei ist das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem vorzugsweise ausgewählt aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl, Pyridin, Triazin, Pyrimidin, Pyrazin, Thiophen oder Triphenylamin, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

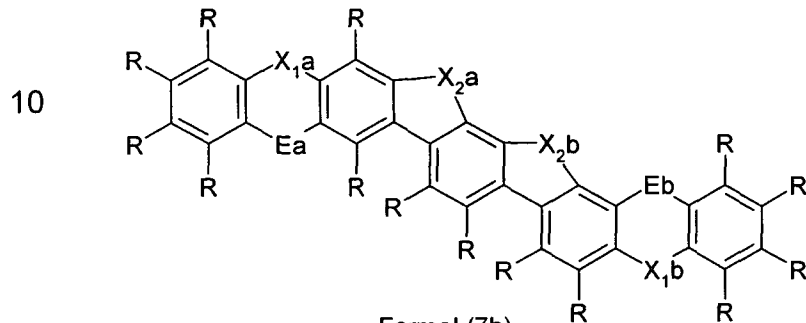
In der Verbindung der allgemeinen Formel (7) ist ferner bevorzugt, dass Ar für eine Aryl- oder Heteroarylgruppe, bevorzugt Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Terphenyl, Pyridinyl, Triazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Thiophenyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Carbazol, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann.

Bevorzugte Strukturen innerhalb der Verbindung der Formel (7) sind die Strukturen (7a) bis (7d),

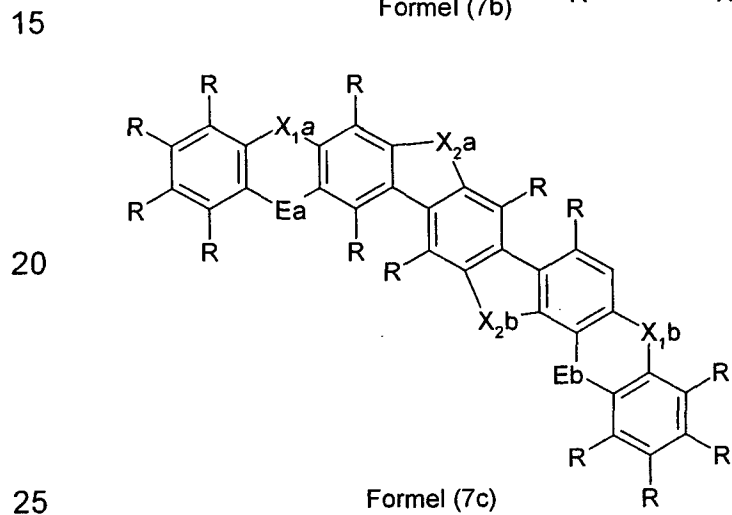
35



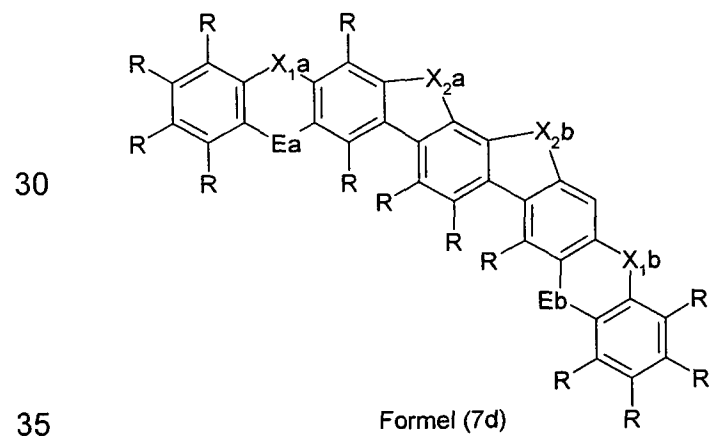
Formel (7a)



Formel (7b)



Formel (7c)



wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben, X_{1a} und X_{1b} bei jedem Auftreten jeweils unabhängig voneinander $C(R^1)_2$ oder $N(R^1)$ sind, Ea und Eb bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine kovalente Einfachbindung, $C(R^1)_2$, $N(R^1)$ oder O sind und X_{2a} und X_{2b} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $C(R^1)_2$, $N(R^1)$ oder S , besonders bevorzugt $C(R^1)_2$ und $N(R^1)$.

Dabei ergeben sich für die Substituenten X_{1a} , X_{1b} , Ea , Eb , X_{2a} und X_{2b} die in Tabelle 1 dargestellten Kombinationsmöglichkeiten:

Tabelle 1 („-“ bedeutet eine kovalente Einfachbindung):

X_{1a}	X_{1b}	Ea	Eb	X_{2a}	X_{2b}
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$

	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
5	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
10	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
15	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
20	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
25	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
30	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
35	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$

	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
5	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
10	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
15	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
20	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
25	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
30	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
35	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$

	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
5	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
10	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
15	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
20	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
25	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
30	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
35	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$

	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
5	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
10	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
15	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
20	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
25	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
30	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
35	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$

	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
5	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$
10	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
15	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
20	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
25	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
30	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$
	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
35	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$

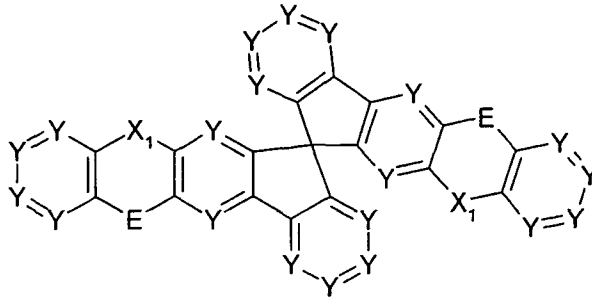
	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	-	O	N(R ¹)	N(R ¹)
	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	C(R ¹) ₂	-	N(R ¹)	N(R ¹)
	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	N(R ¹)	N(R ¹)
	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	C(R ¹) ₂	O	N(R ¹)	N(R ¹)
5	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	-	N(R ¹)	N(R ¹)
	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	N(R ¹)
	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	O	N(R ¹)	N(R ¹)
	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	O	-	N(R ¹)	N(R ¹)
	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	O	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	N(R ¹)
10	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	O	N(R ¹)	N(R ¹)	N(R ¹)
	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	-	-	N(R ¹)	N(R ¹)
	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	N(R ¹)
	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	N(R ¹)	N(R ¹)	N(R ¹)	N(R ¹)
	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	O	O	N(R ¹)	N(R ¹)
15	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	-	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	N(R ¹)
	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	-	N(R ¹)	N(R ¹)	N(R ¹)
	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	-	O	N(R ¹)	N(R ¹)
	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	-	N(R ¹)	N(R ¹)
	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	N(R ¹)	N(R ¹)
20	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	O	N(R ¹)	N(R ¹)
	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	N(R ¹)	-	N(R ¹)	N(R ¹)
	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	N(R ¹)	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	N(R ¹)
	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	N(R ¹)	O	N(R ¹)	N(R ¹)
	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	O	-	N(R ¹)	N(R ¹)
25	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	O	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	N(R ¹)
	C(R ¹) ₂	N(R ¹)	O	N(R ¹)	N(R ¹)	N(R ¹)

In noch einer weiteren Ausführungsform der Erfindung entspricht die erfindungsgemäße Verbindung der allgemeinen Formel (8),

30

35

5



Formel (8)

10

wobei die verwendeten Symbole die oben angegebenen Bedeutungen haben.

15

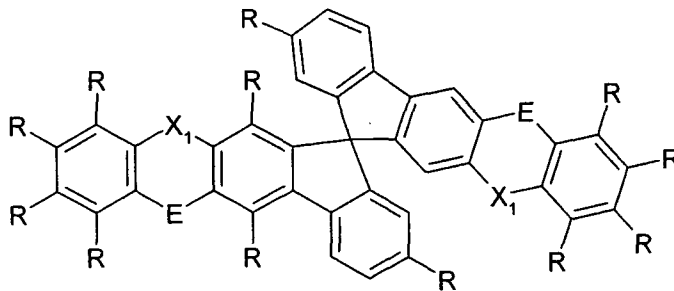
In einer bevorzugten Ausführungsform der Formel (8) steht X₁ für N(R¹). In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Formel (8) steht E für eine Einfachbindung, N(R¹) oder C(R¹)₂, besonders bevorzugt für eine Einfachbindung. Ganz besonders bevorzugt steht X₁ für N(R¹)₂ und E steht für eine Einfachbindung.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Formel (8) stehen maximal ein oder zwei Gruppen Y für N und die restlichen Gruppen Y stehen für CR. Ganz besonders bevorzugt stehen alle Gruppen Y für CR.

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (8) sind die Verbindungen der folgenden Formel (8a),

25



30

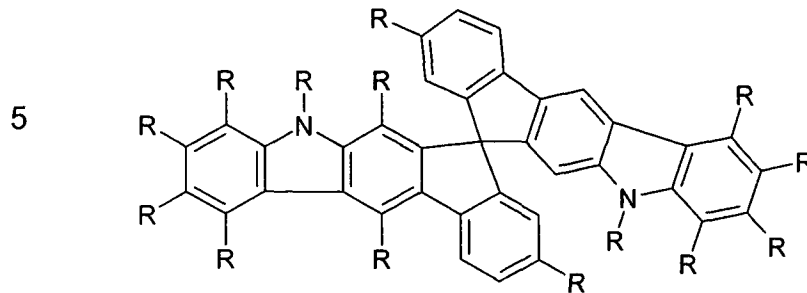
Formel (8a)

35

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

-31-

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (8) sind die Verbindungen der folgenden Formel (8b),



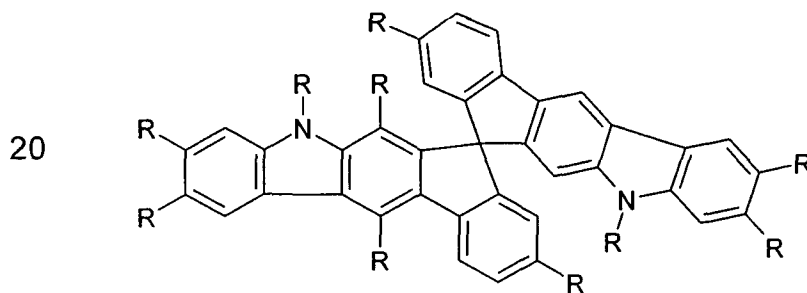
Formel (8b)

10

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

15

Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (8) sind die Verbindungen der folgenden Formel (8c),



Formel (8c)

25

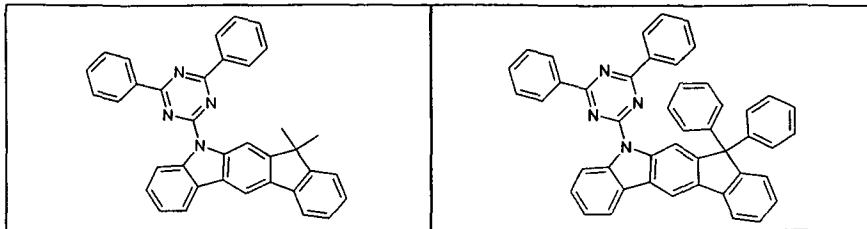
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

30

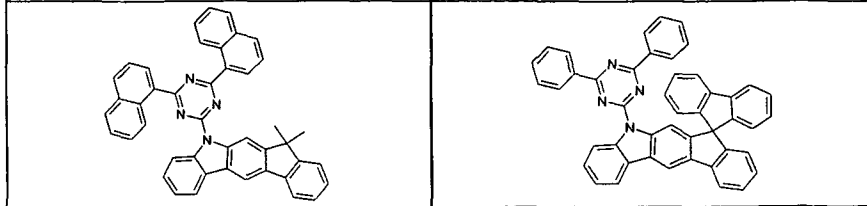
Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (1) sind beispielsweise die nachstehend gezeigten Strukturen.

35

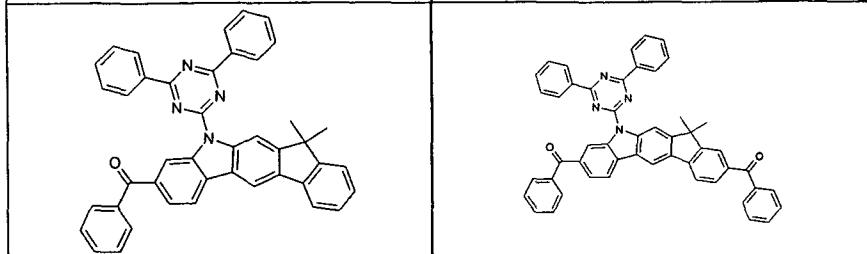
5



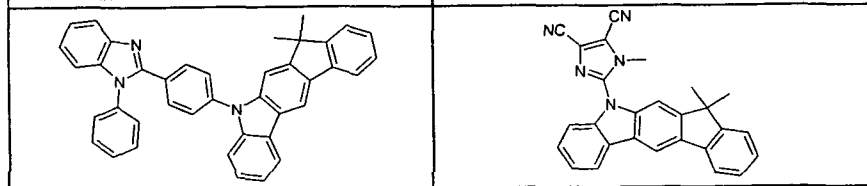
10



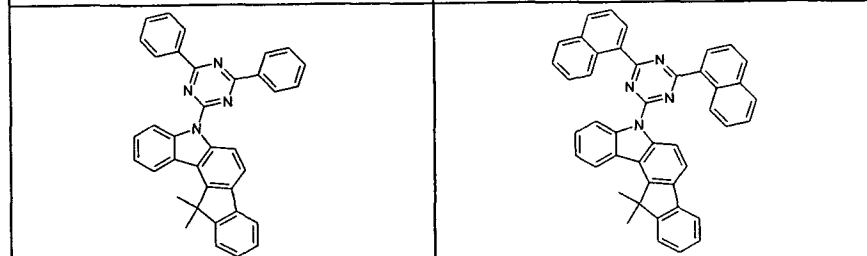
15



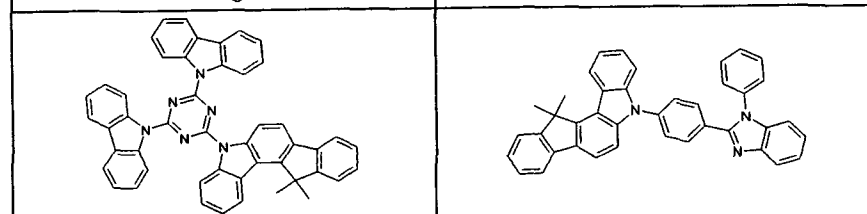
20



25



30



35

5

10

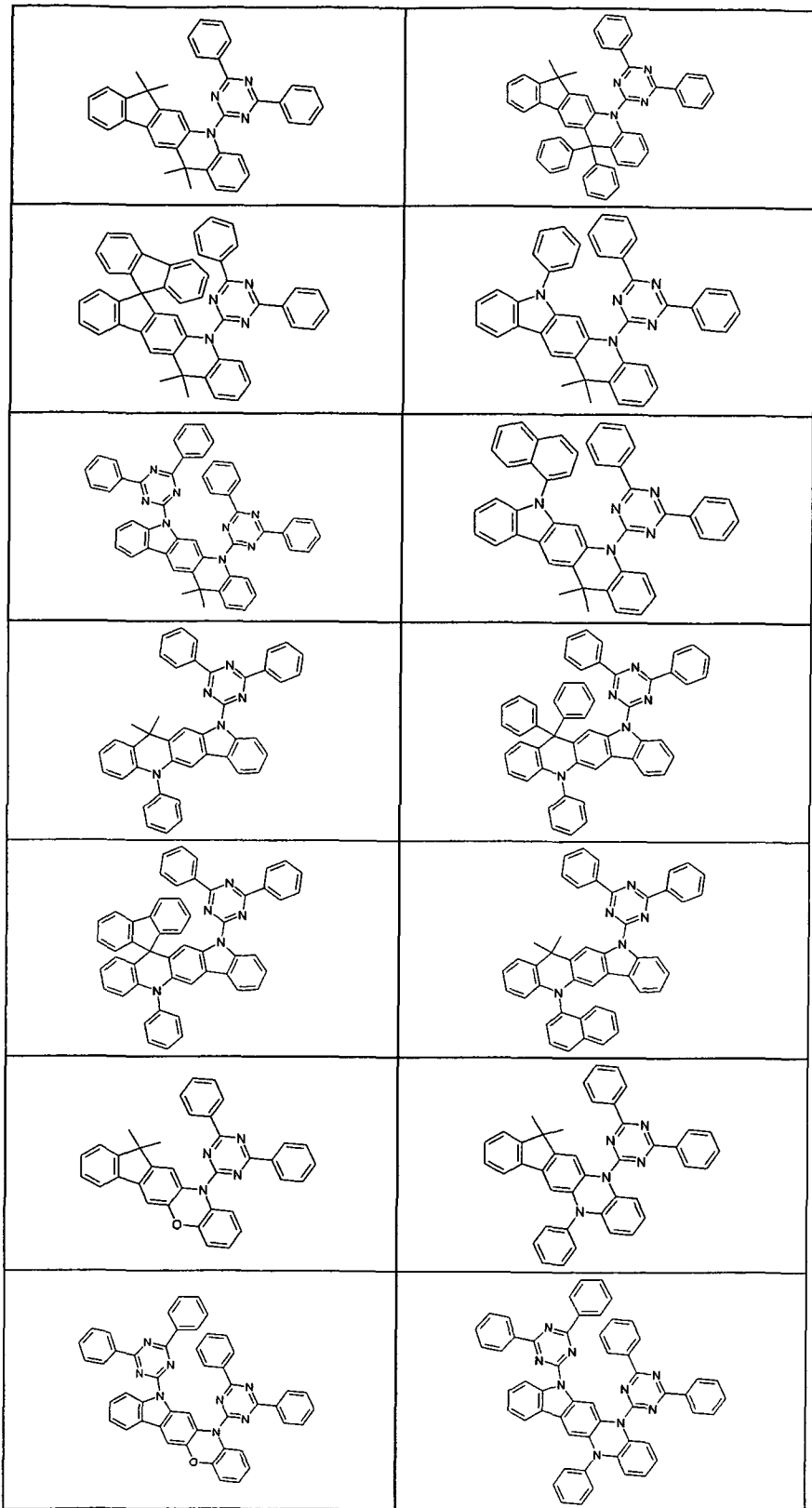
15

20

25

30

35



5

10

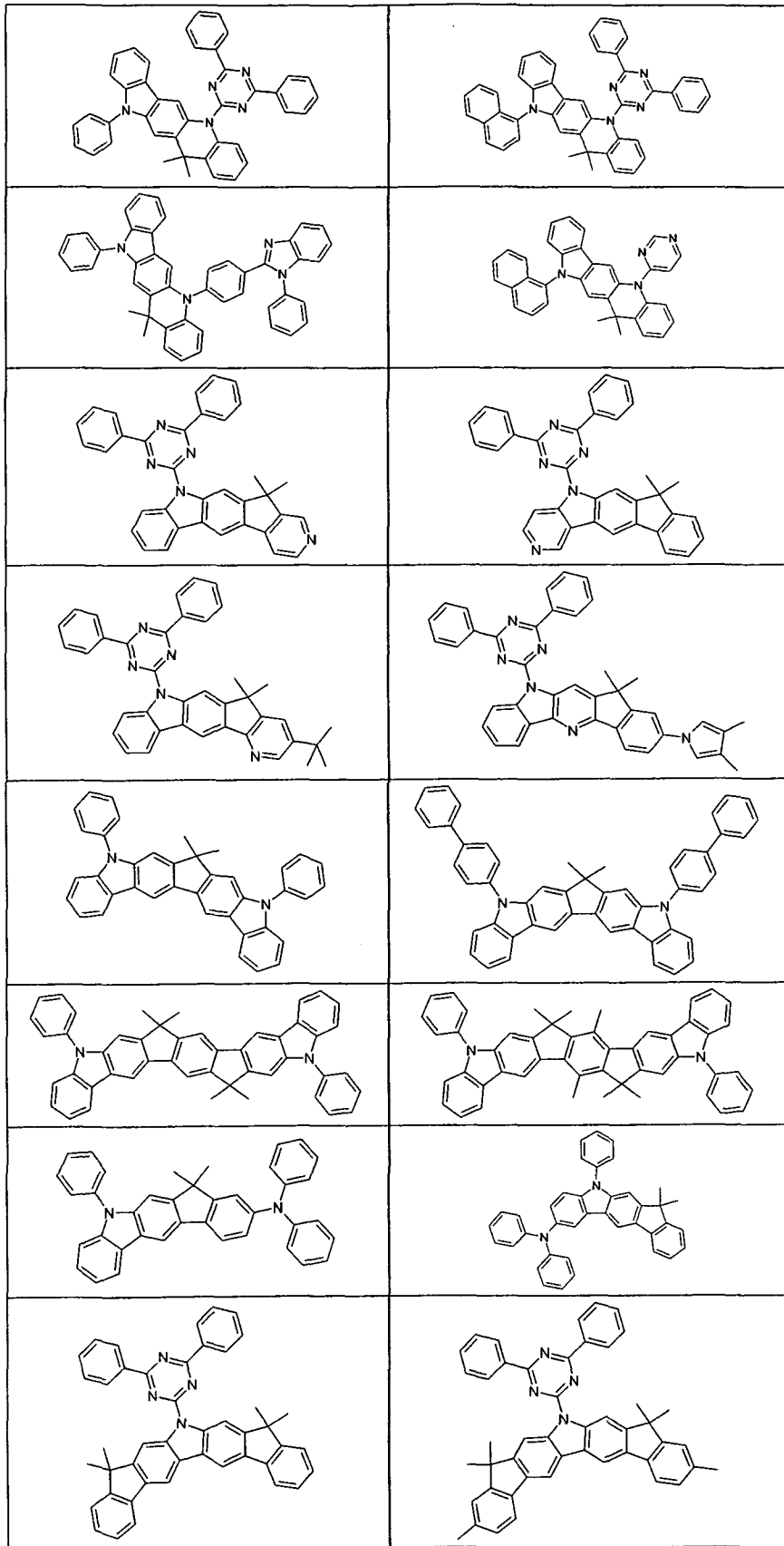
15

20

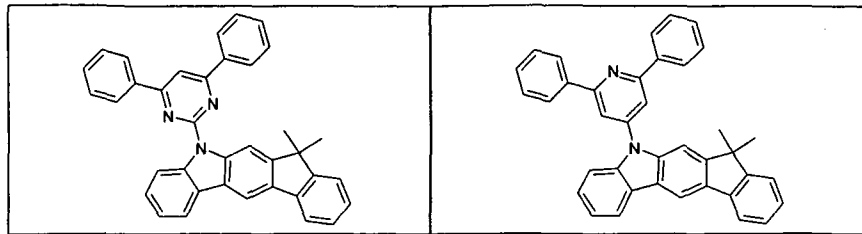
25

30

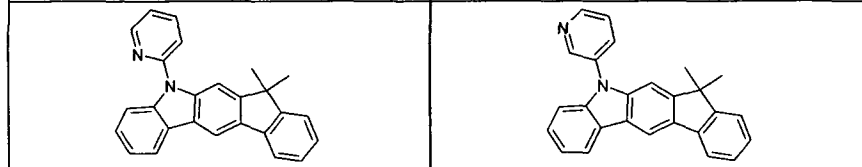
35



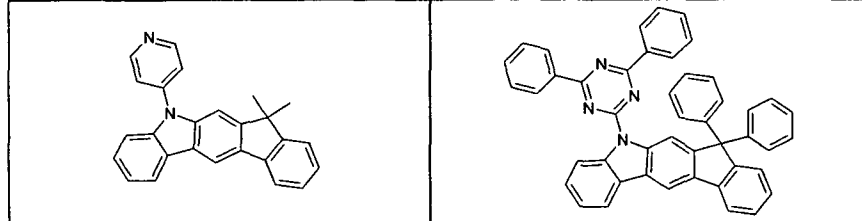
5



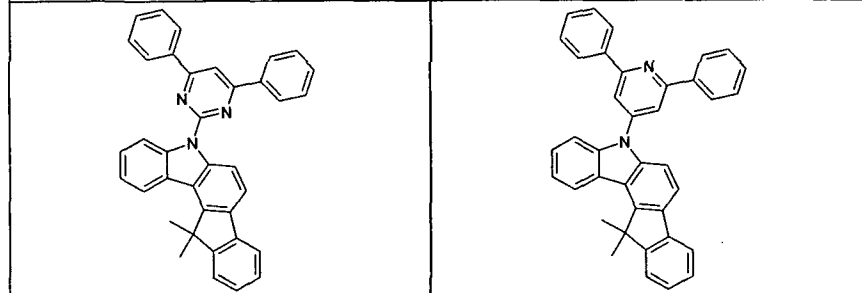
10



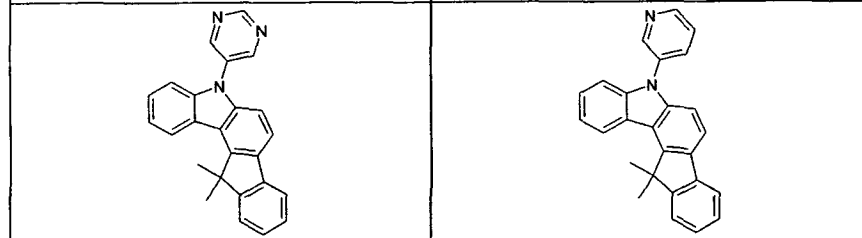
15



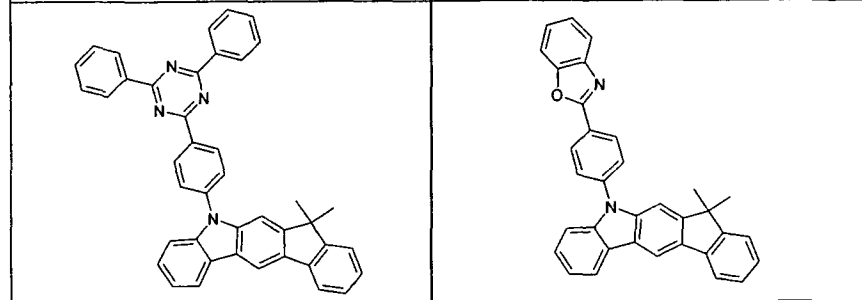
20



25

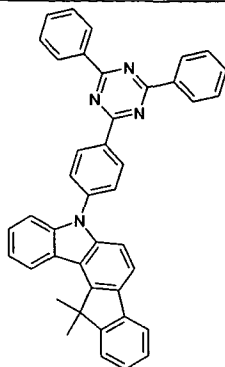
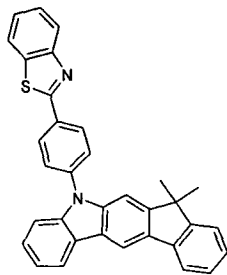


30

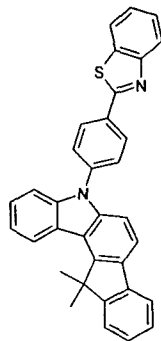
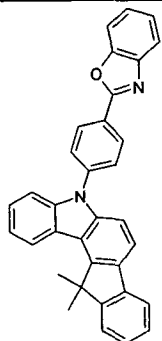


35

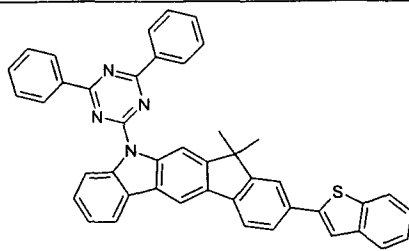
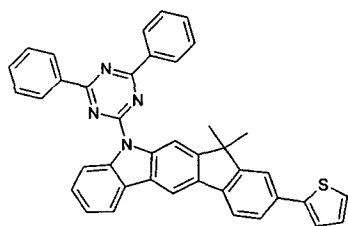
5



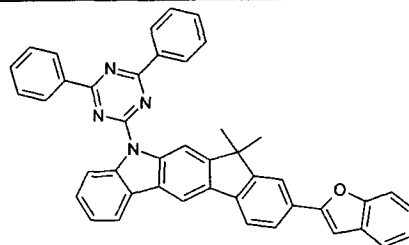
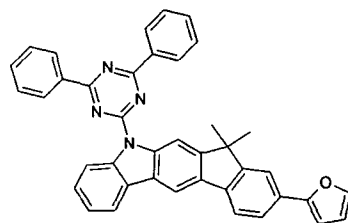
10



15

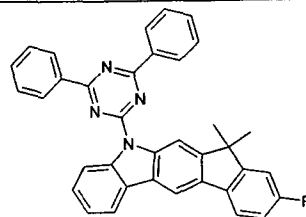
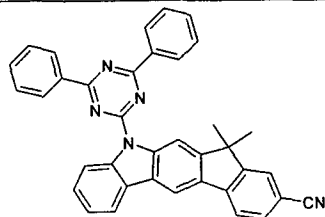


20

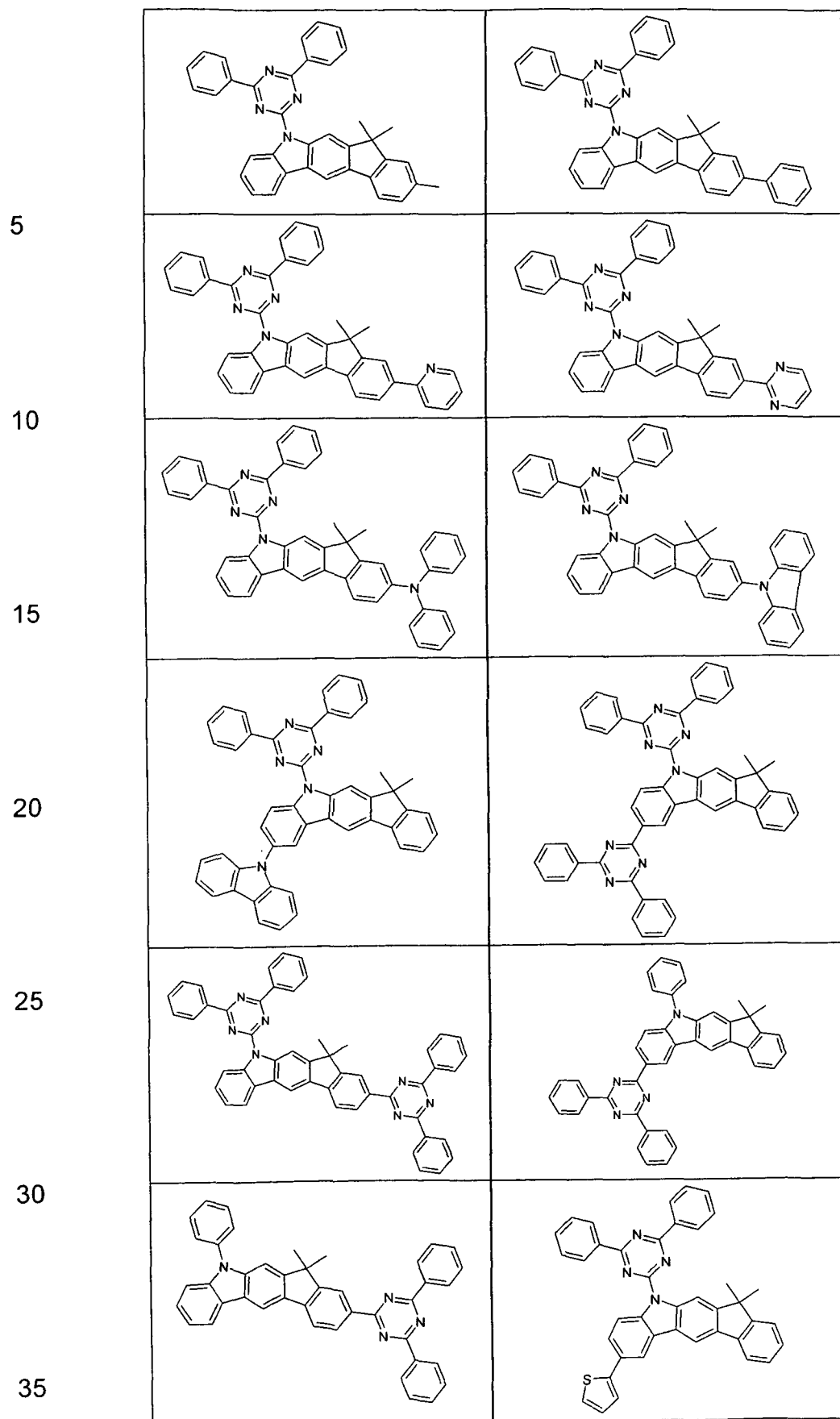


25

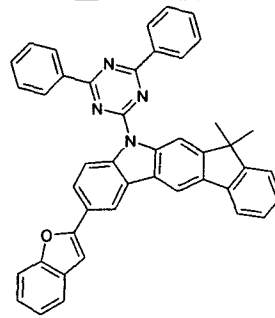
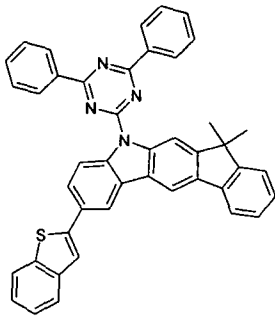
30



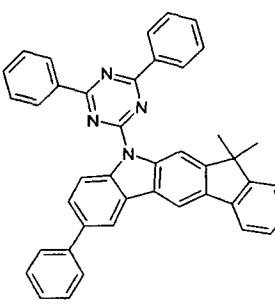
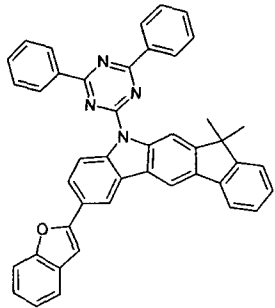
35



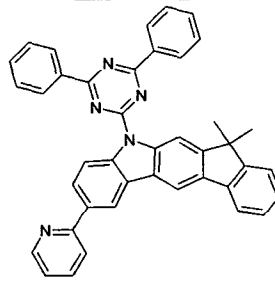
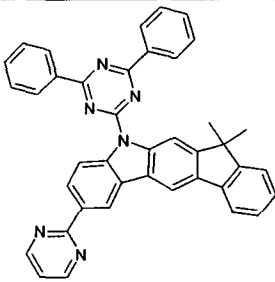
5



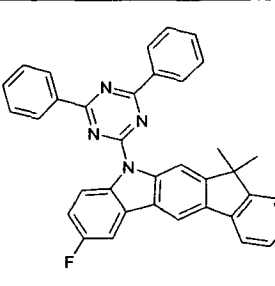
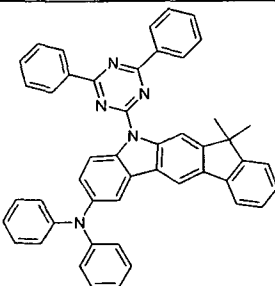
10



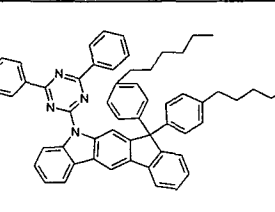
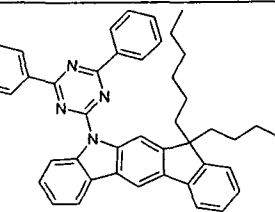
15



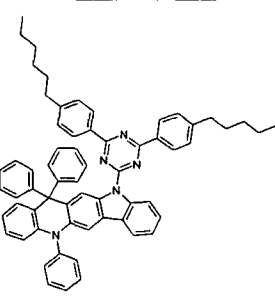
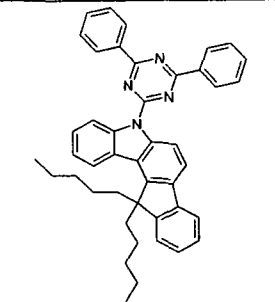
20



25

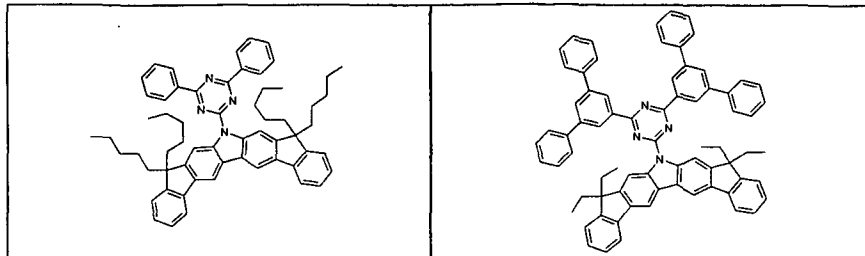


30

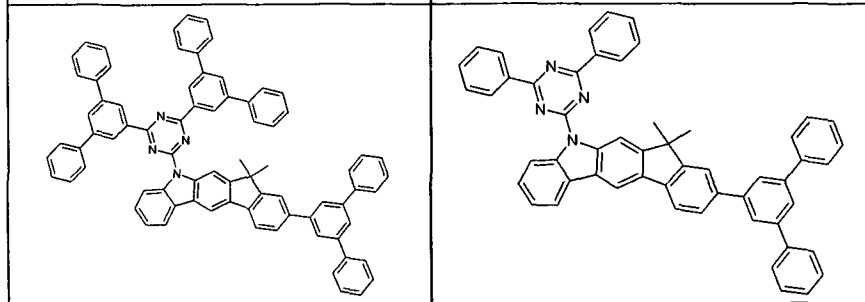


35

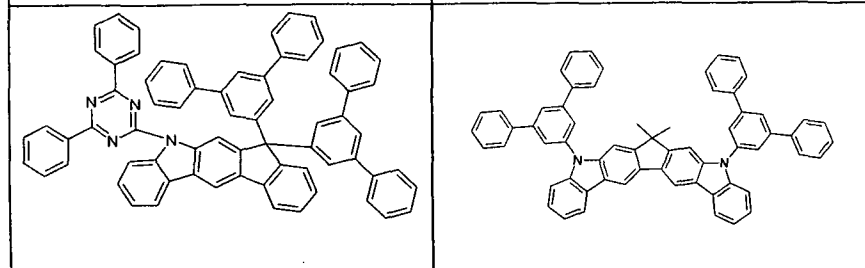
5



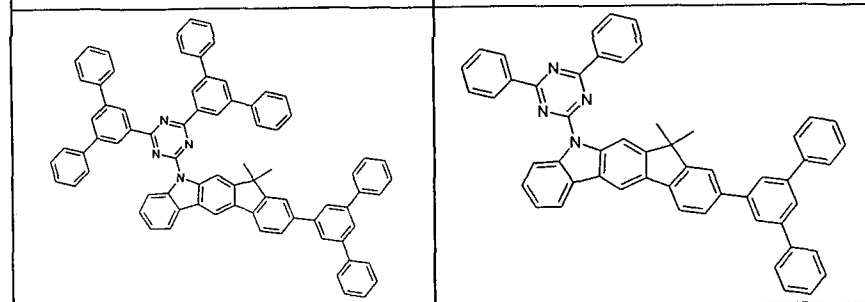
10



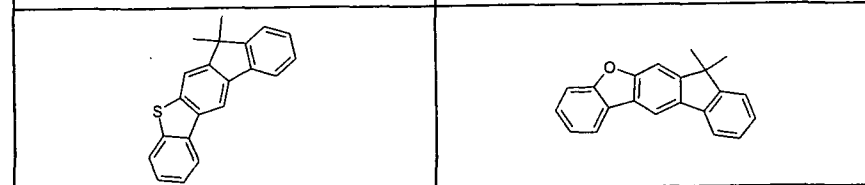
15



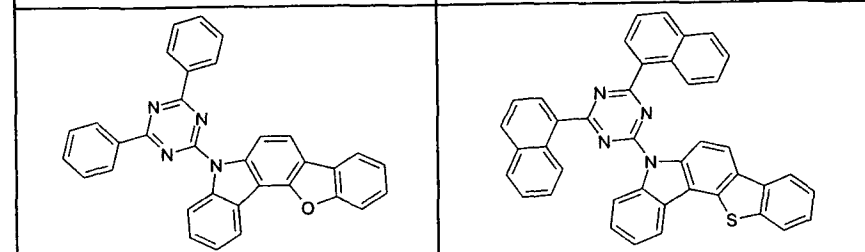
20



25

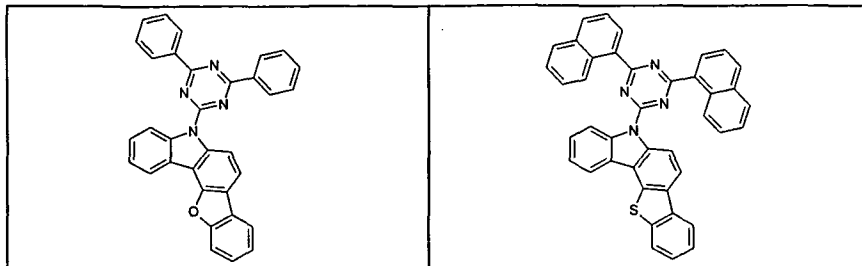


30

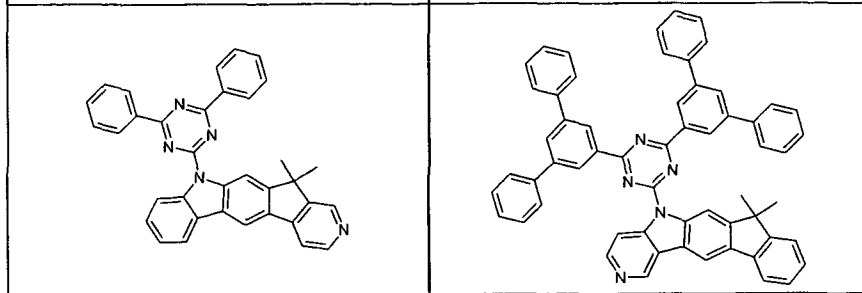


35

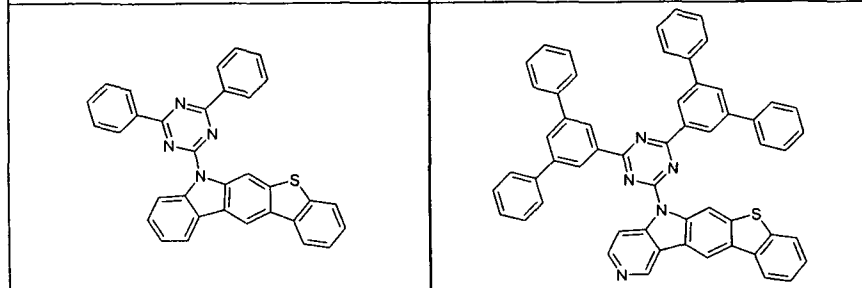
5



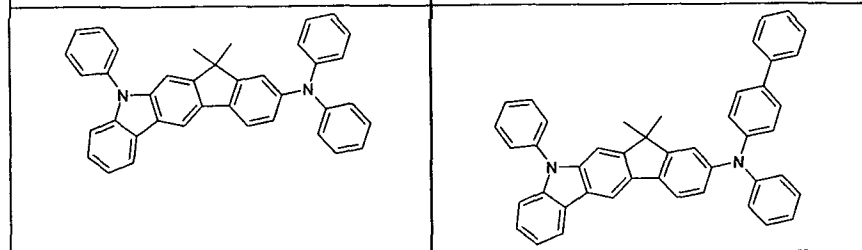
10



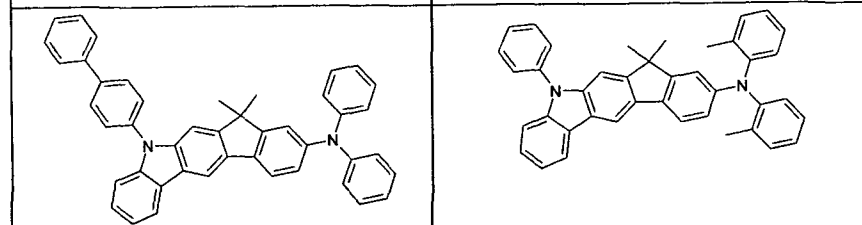
15



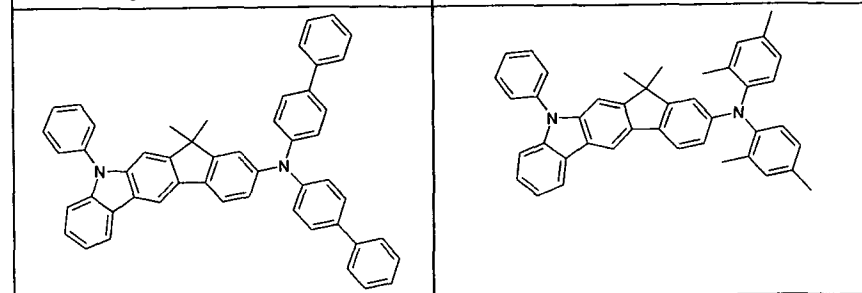
20



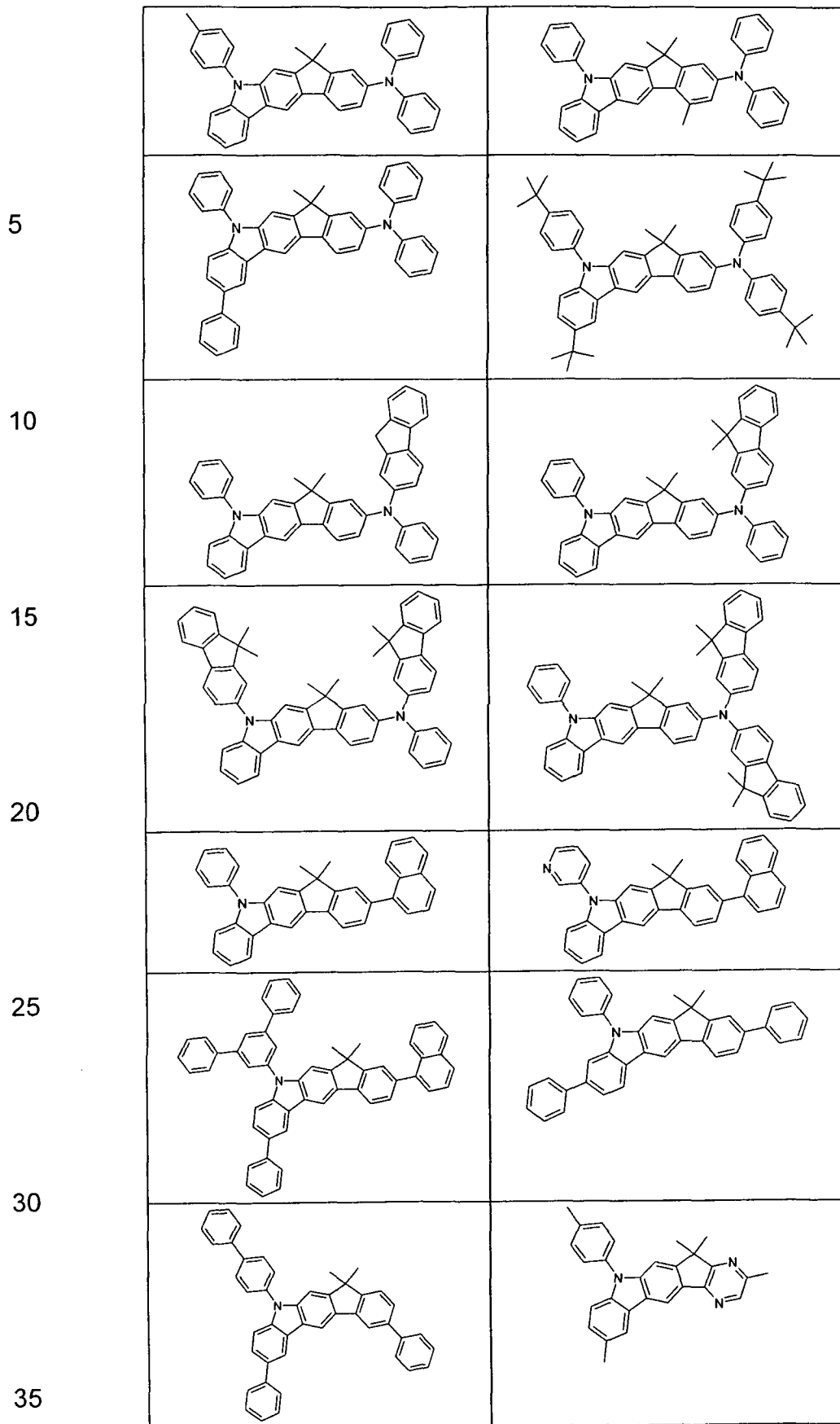
25



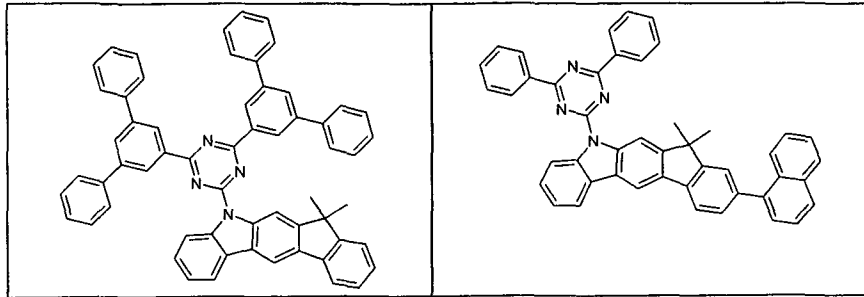
30



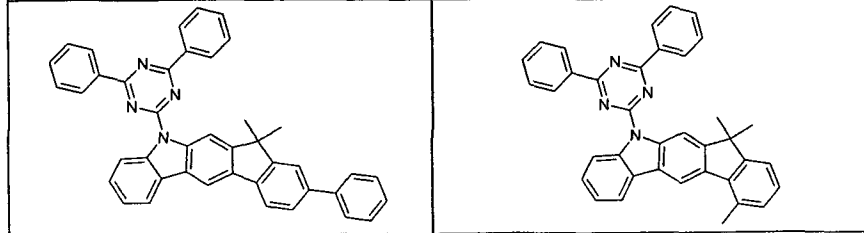
35



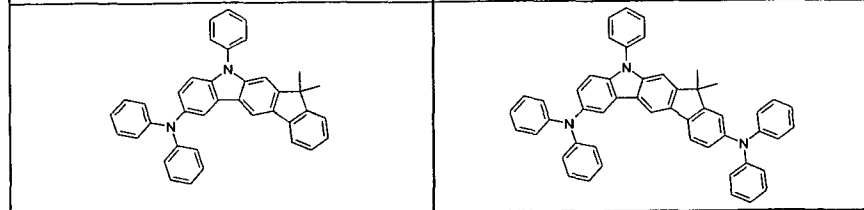
5



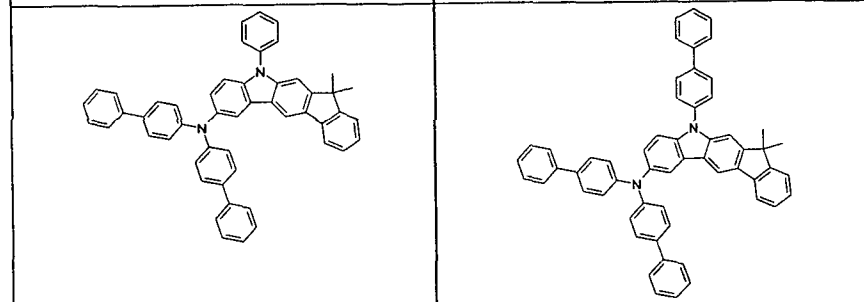
10



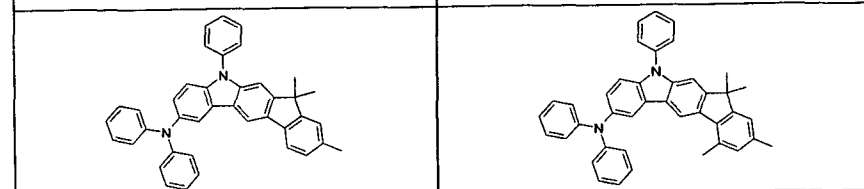
15



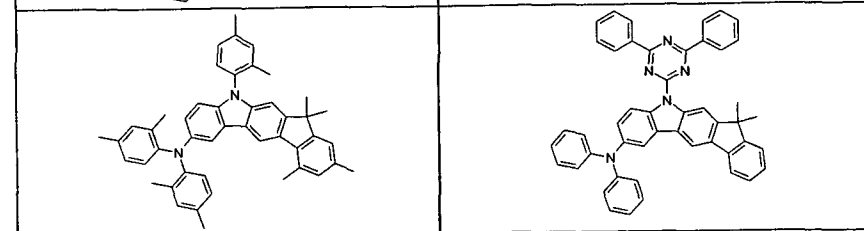
20



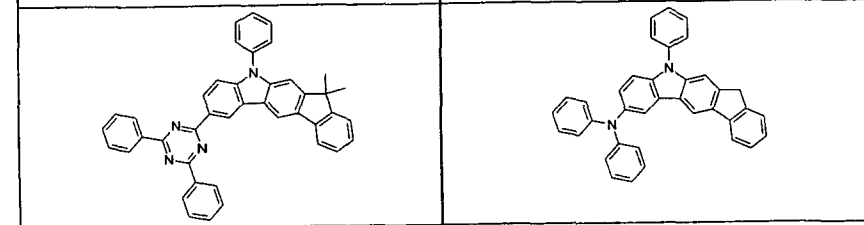
25



30

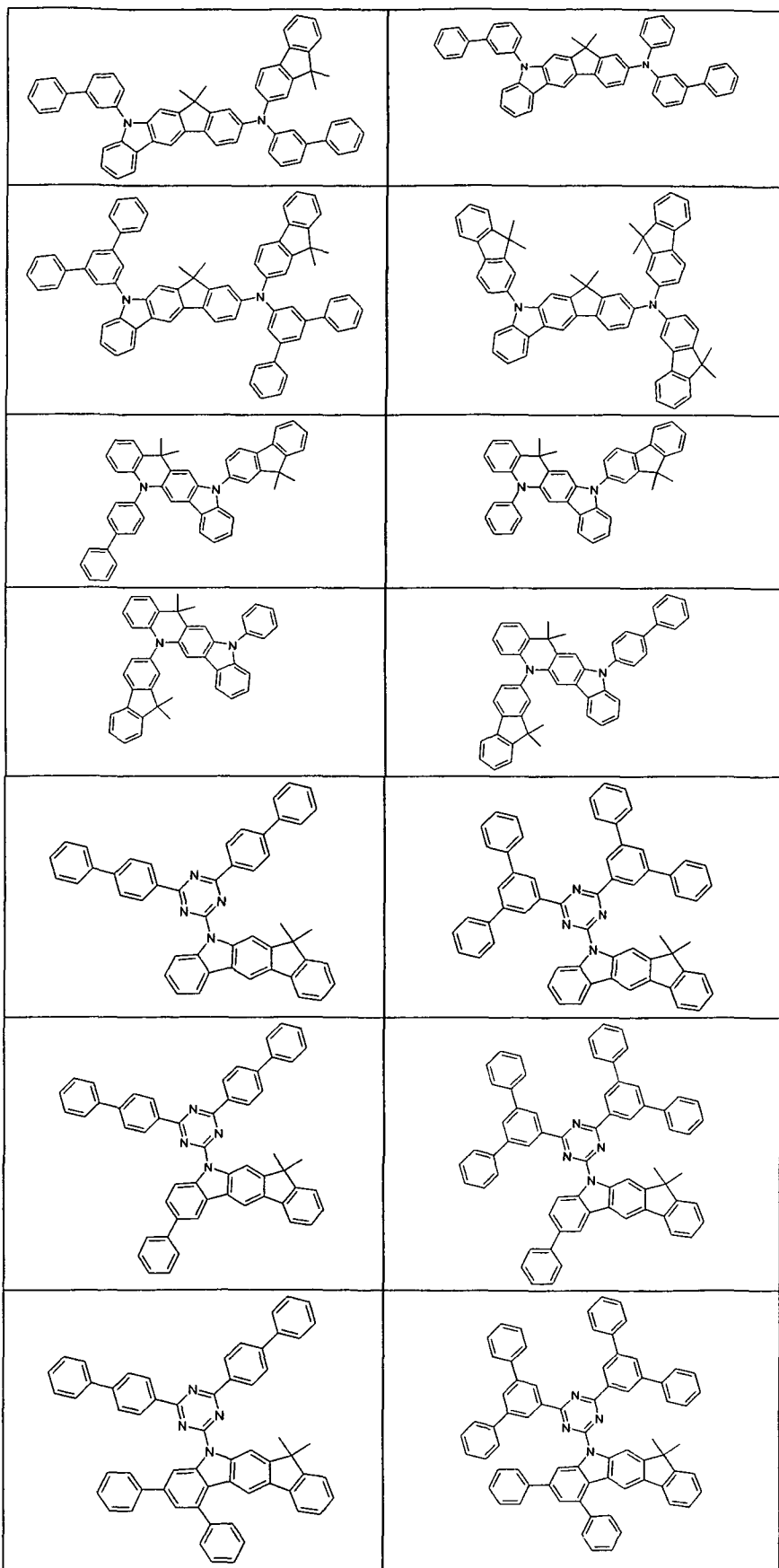


35



5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		

5



10

15

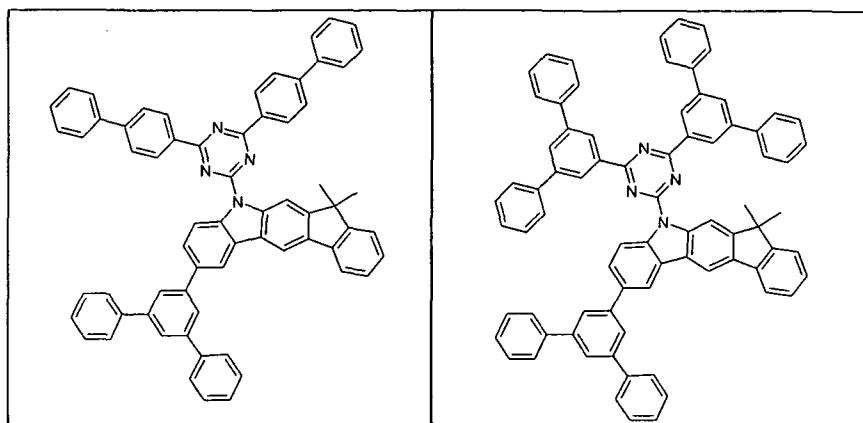
20

25

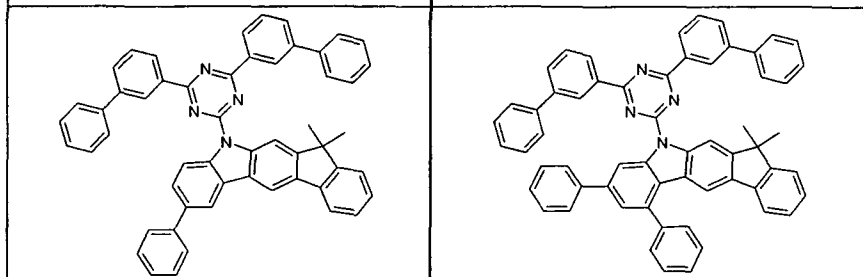
30

35

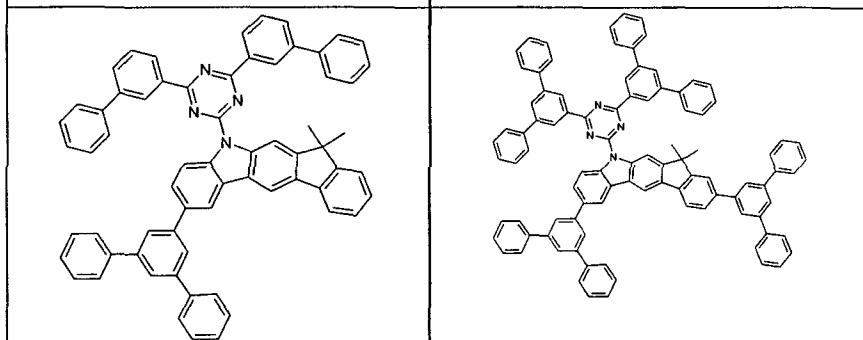
5



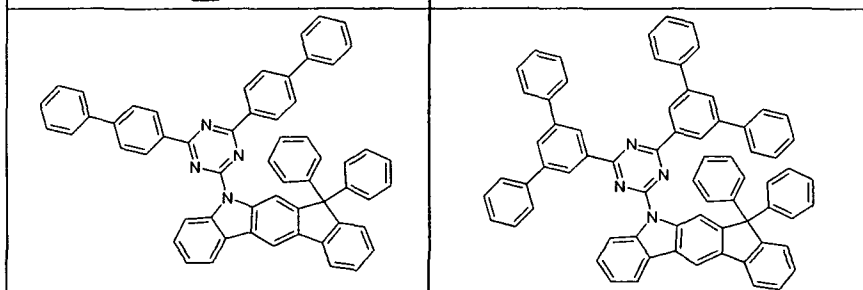
10



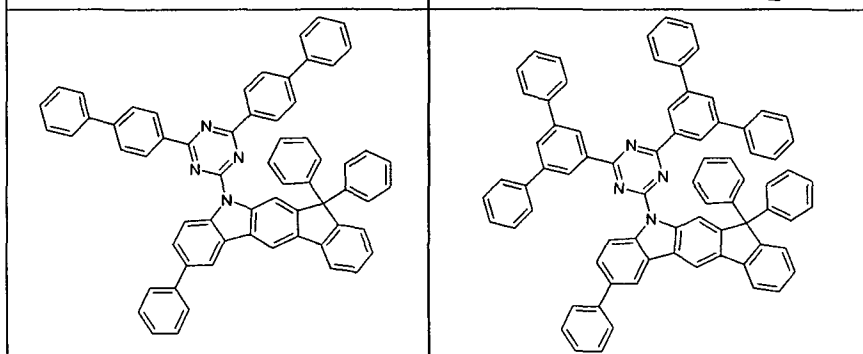
15



20



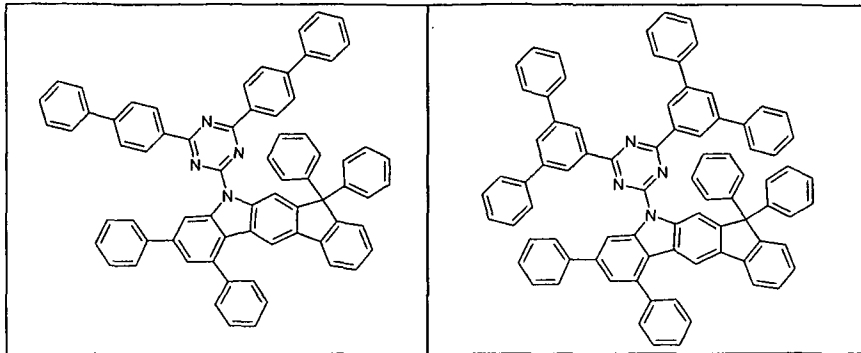
25



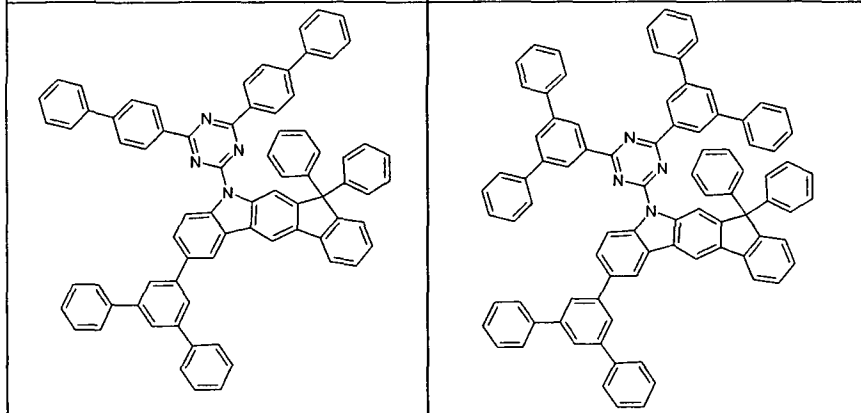
30

35

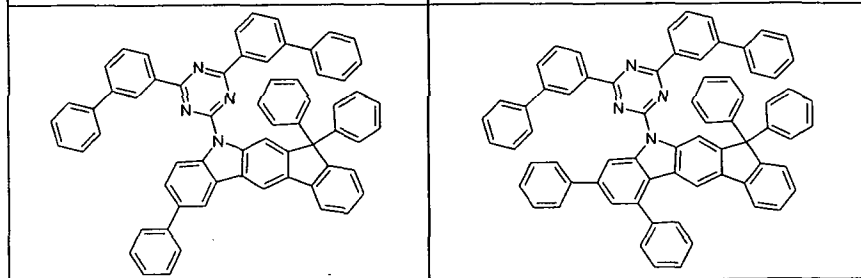
5



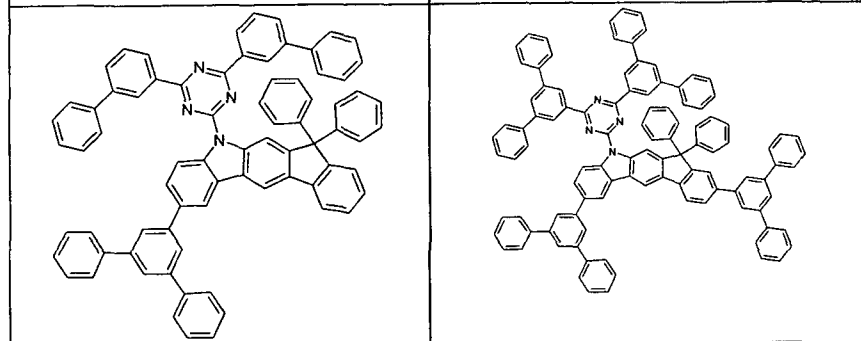
10



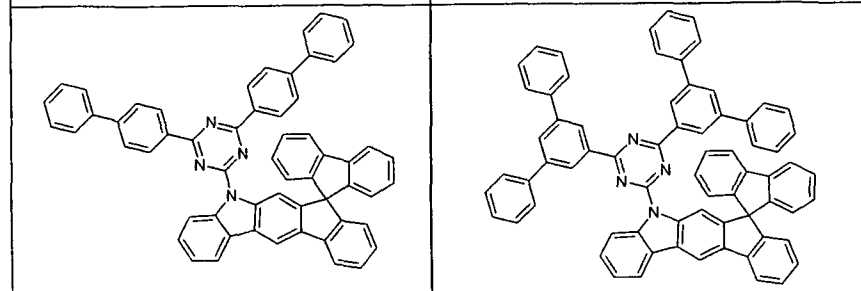
15



20



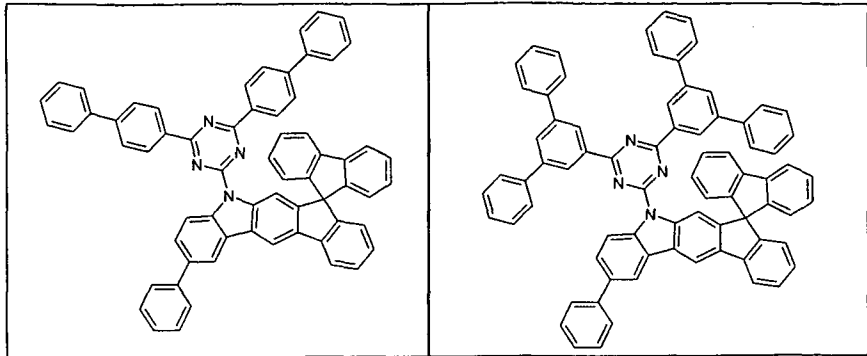
25



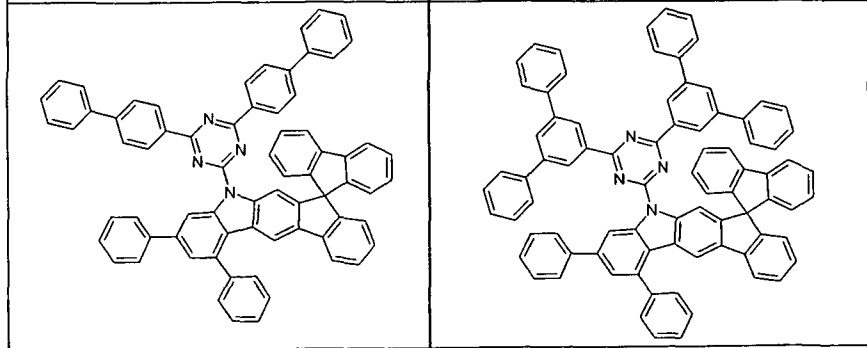
30

35

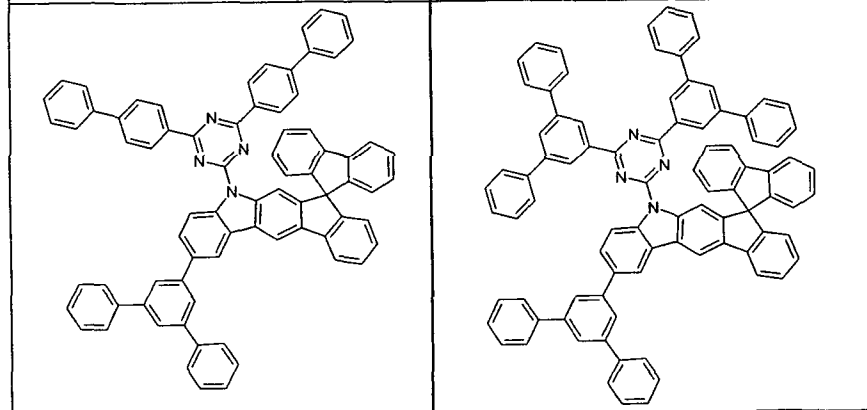
5



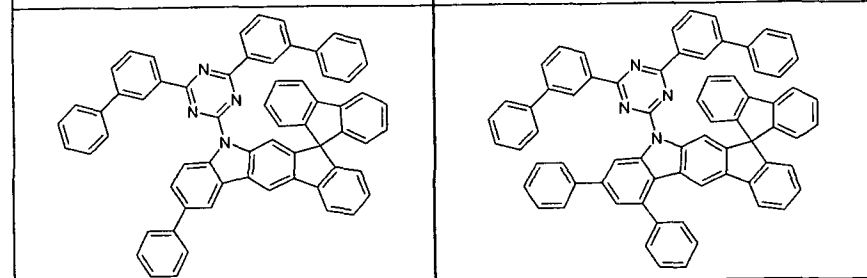
10



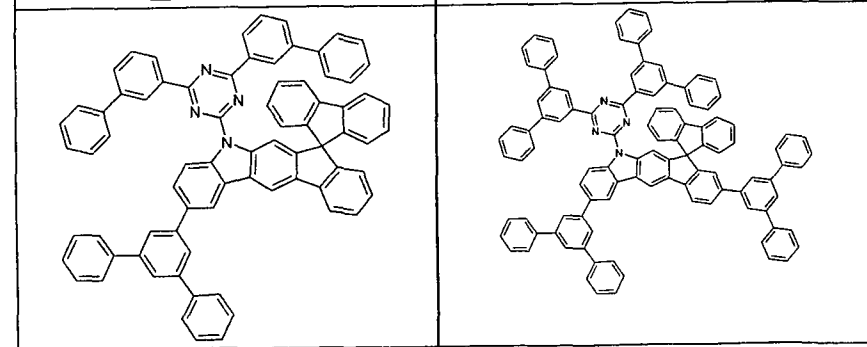
15



20

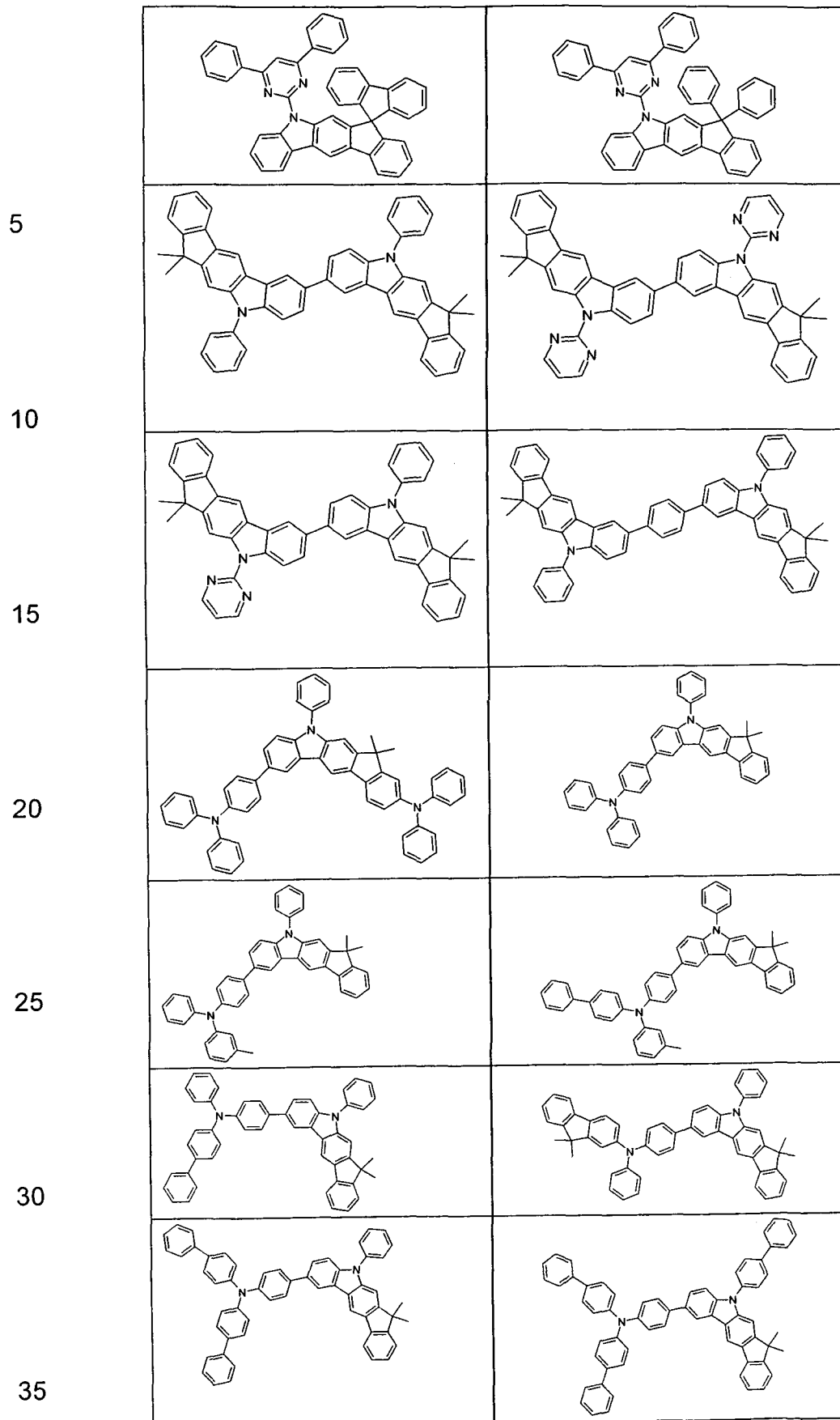


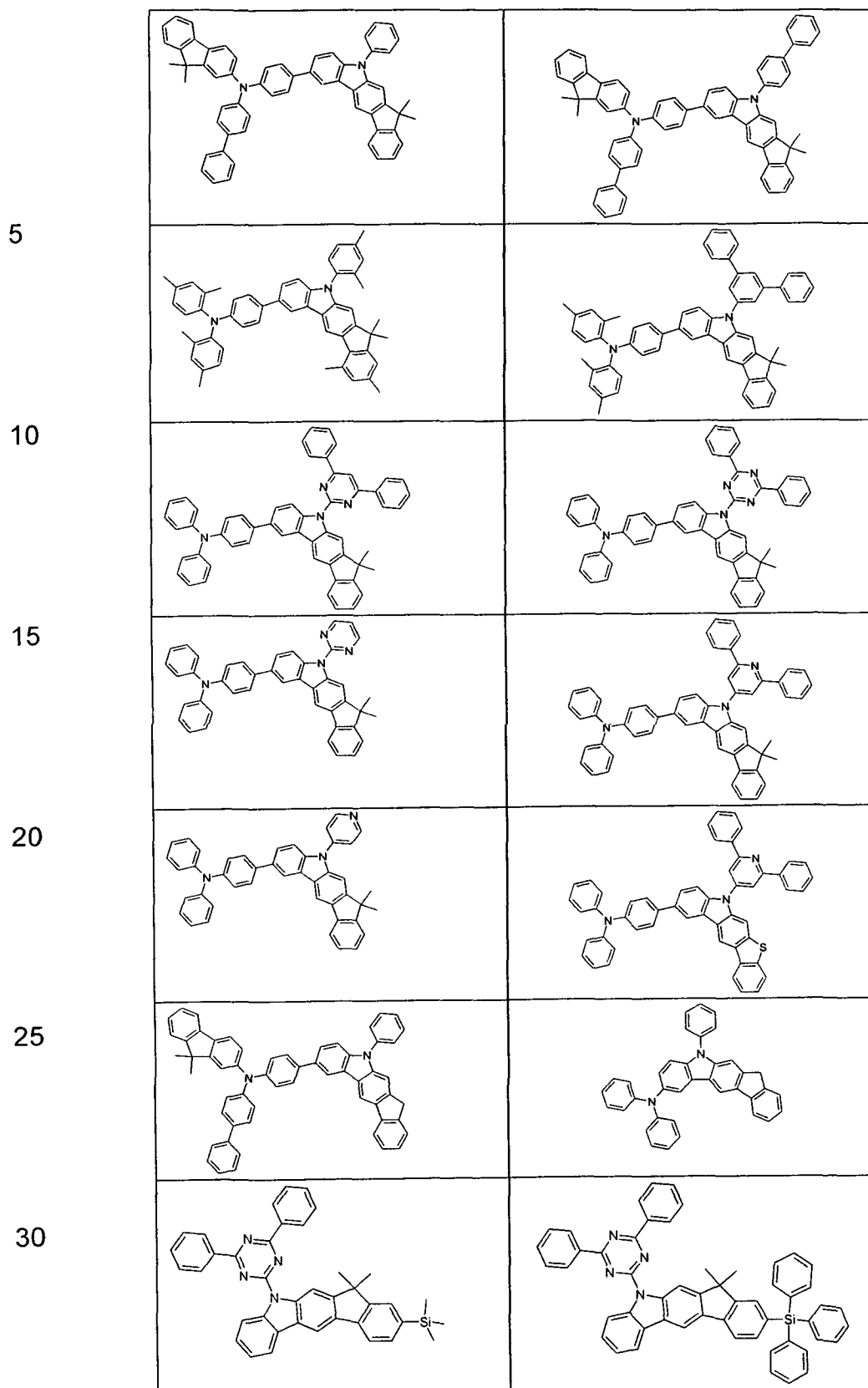
25



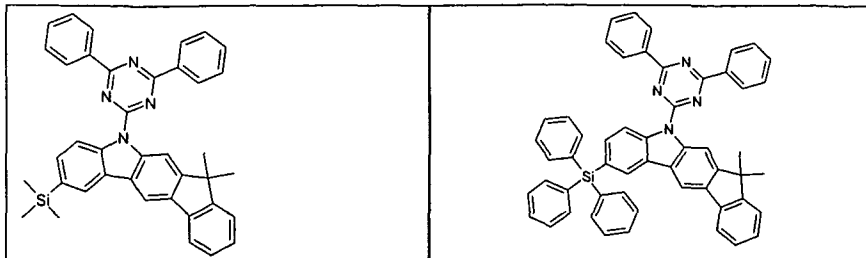
30

35

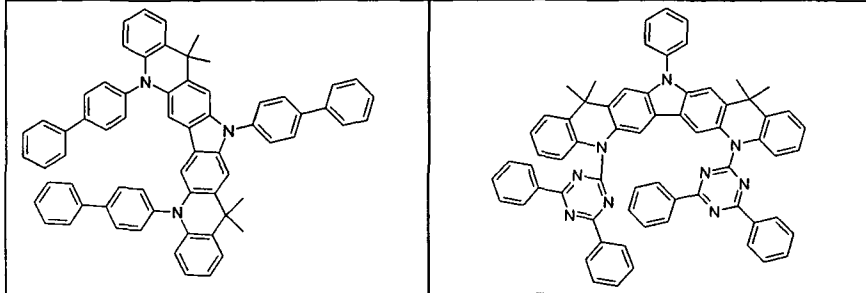




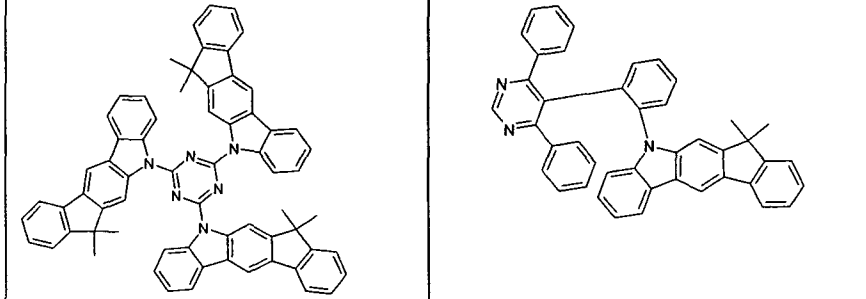
5



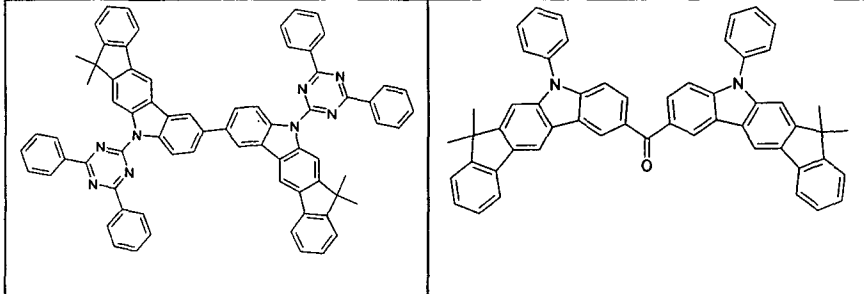
10



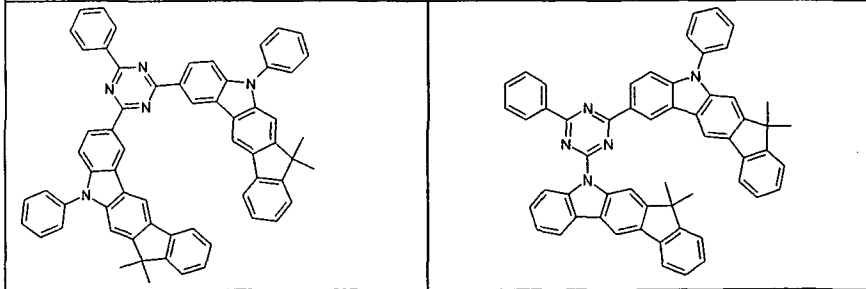
15



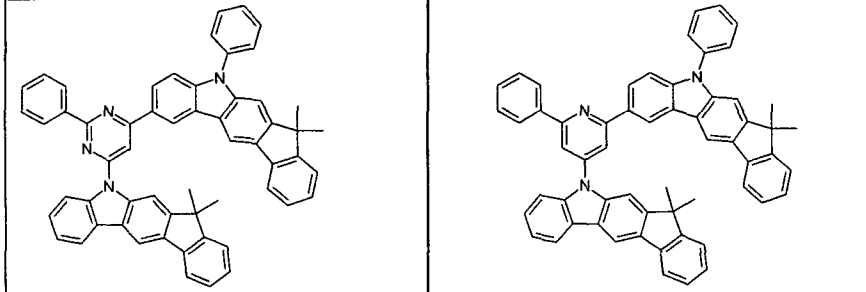
20



25

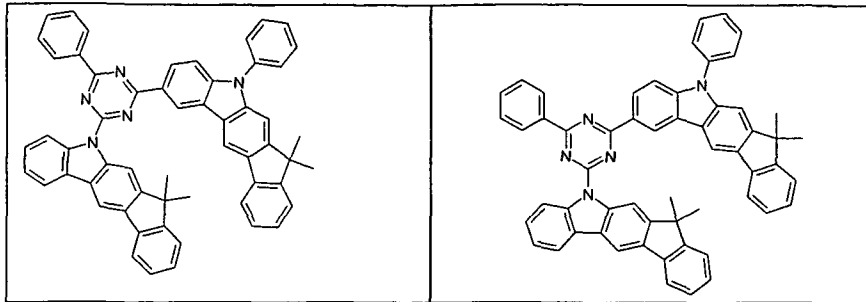


30

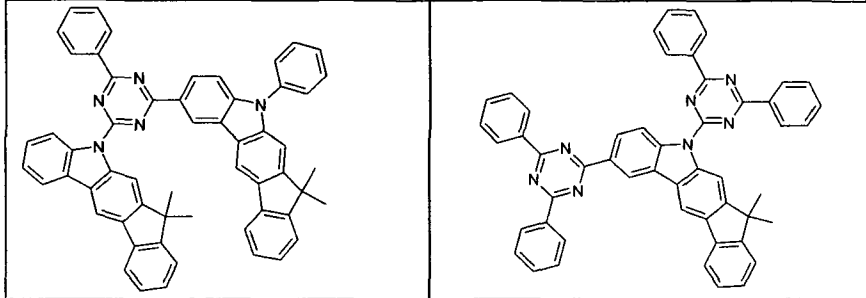


35

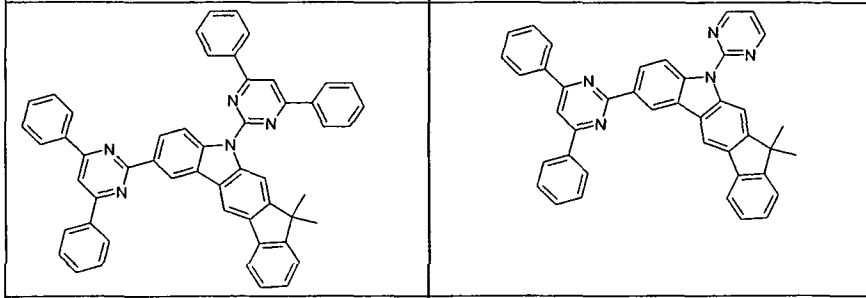
5



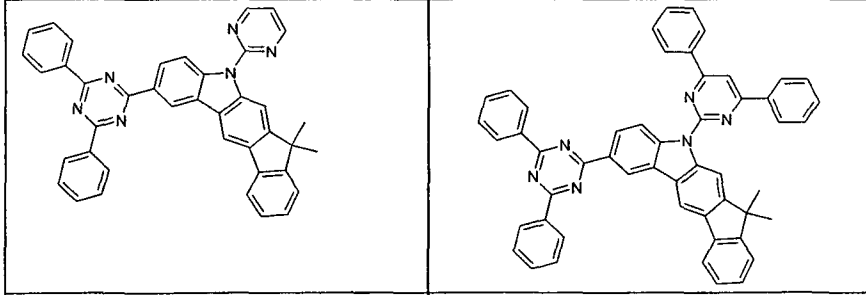
10



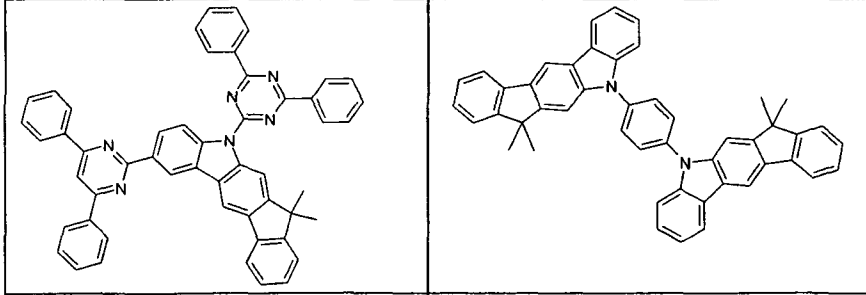
15



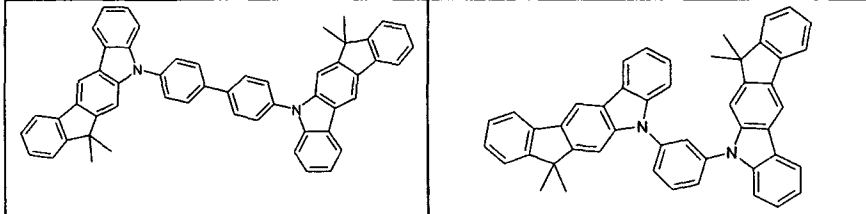
20



25

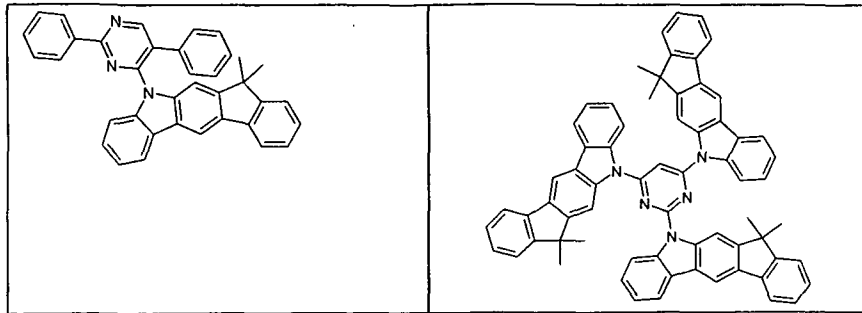


30

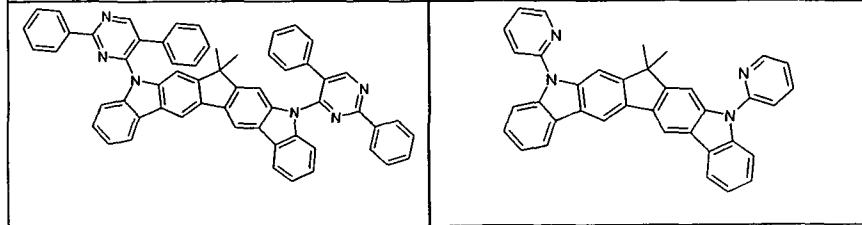


35

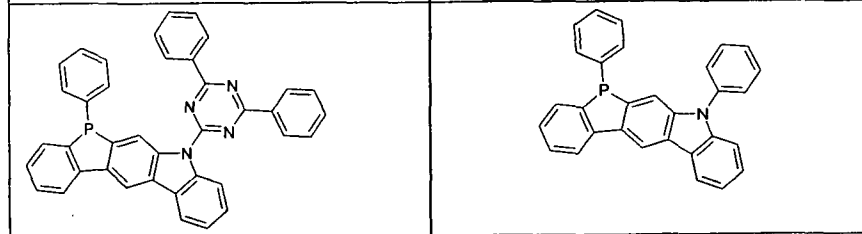
5



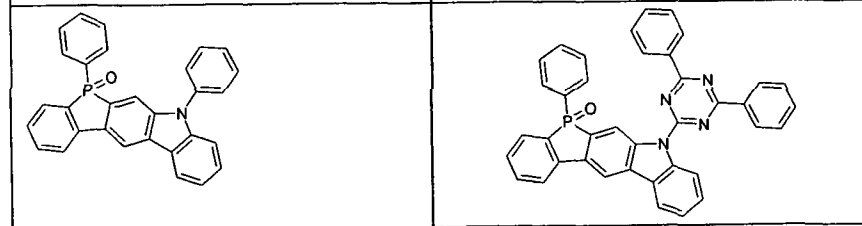
10



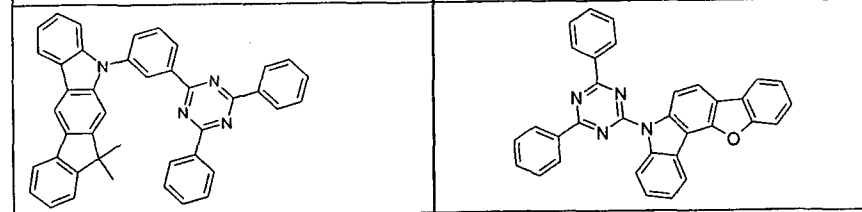
15



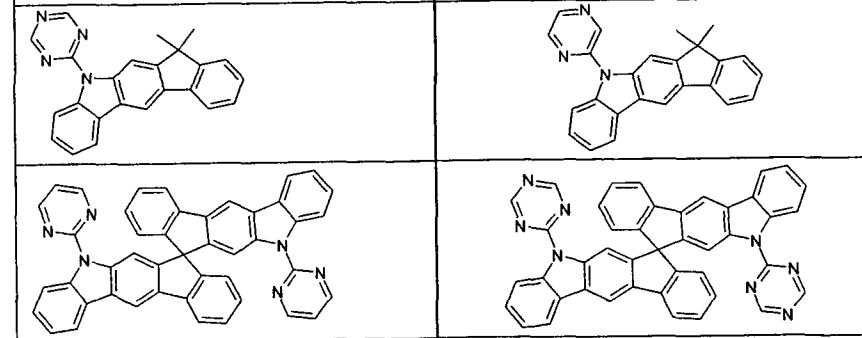
20



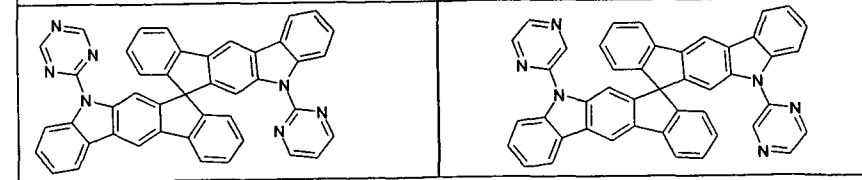
25



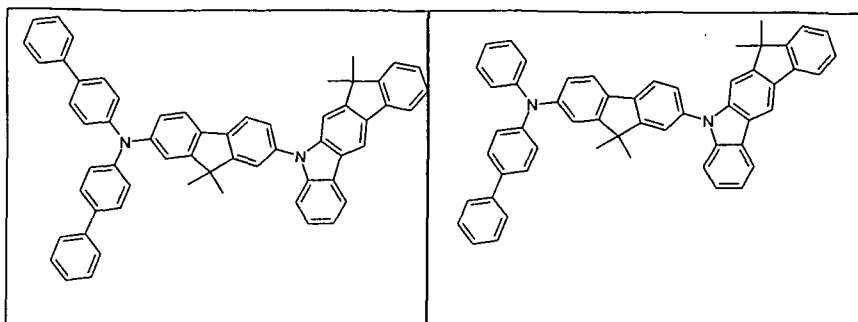
30



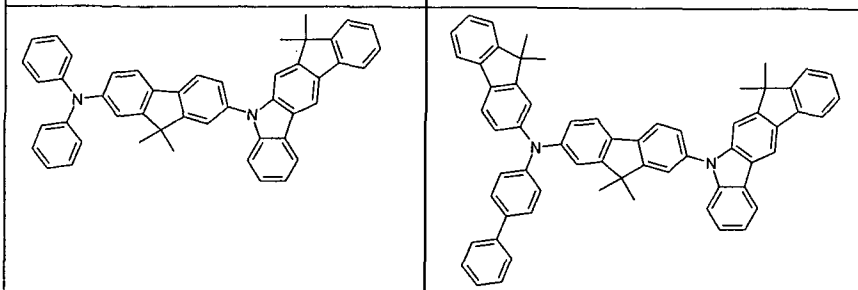
35



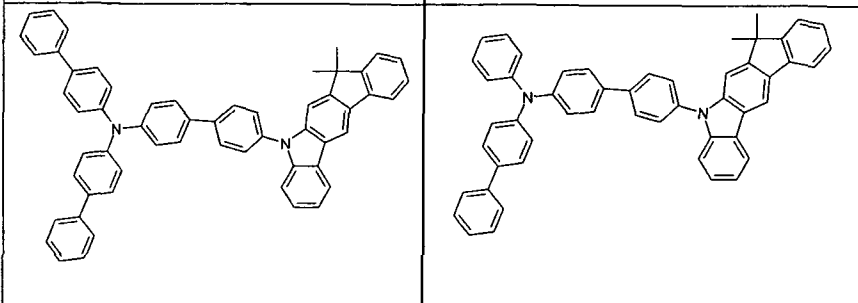
5



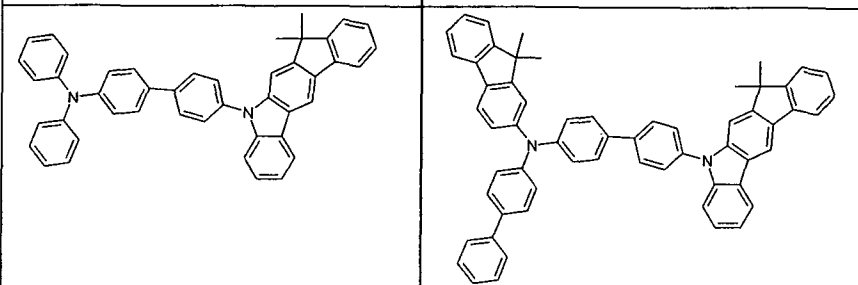
10



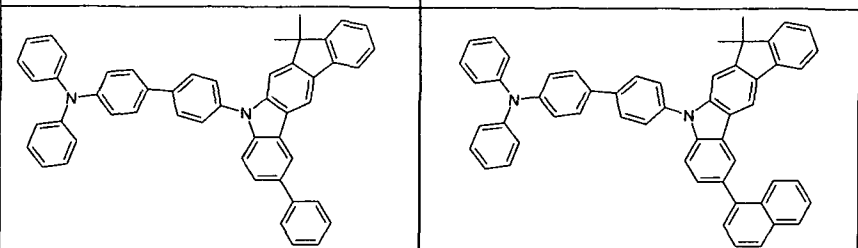
15



20



25

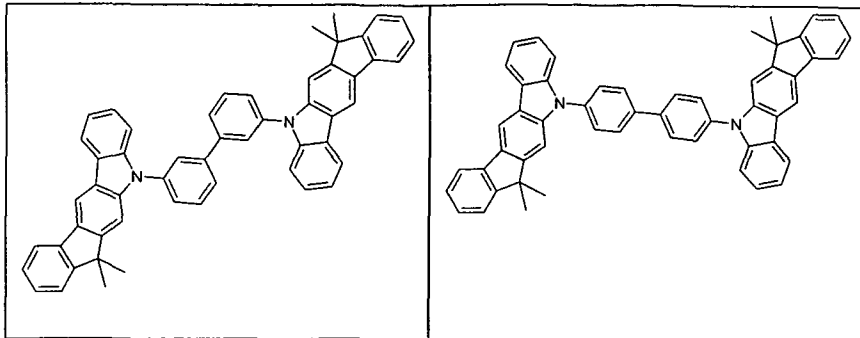


30

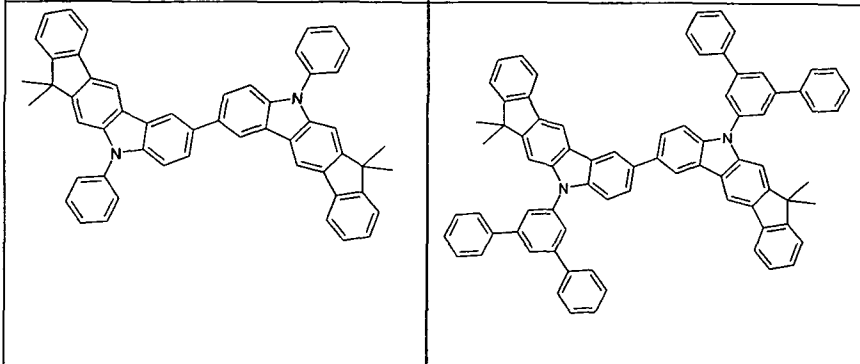
35

-54-

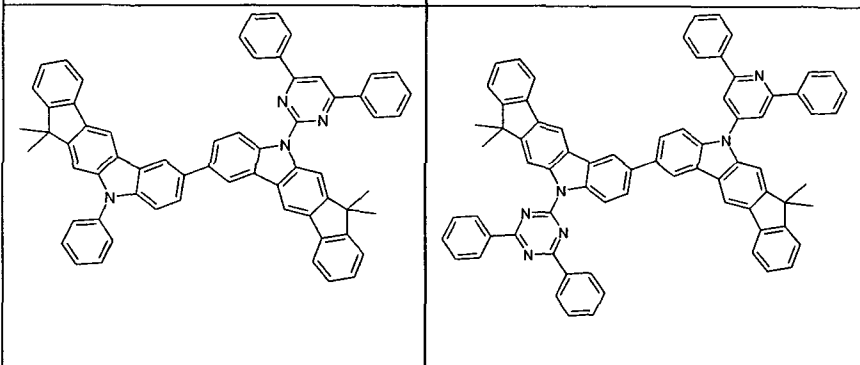
5



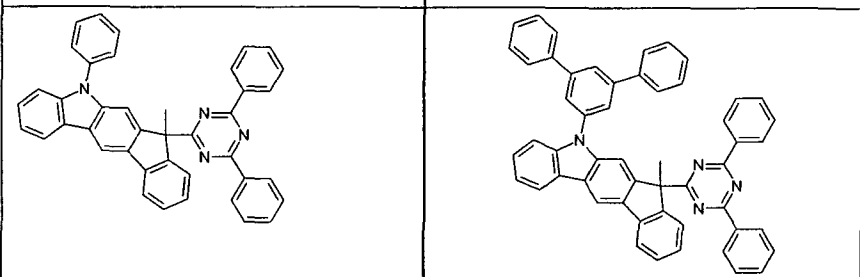
10



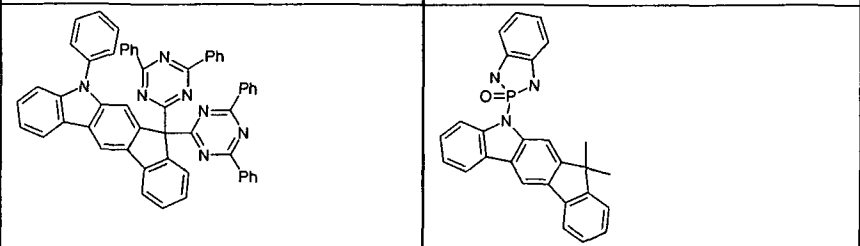
15



20



25



30

35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Bromierung, Suzuki-Kupplung,

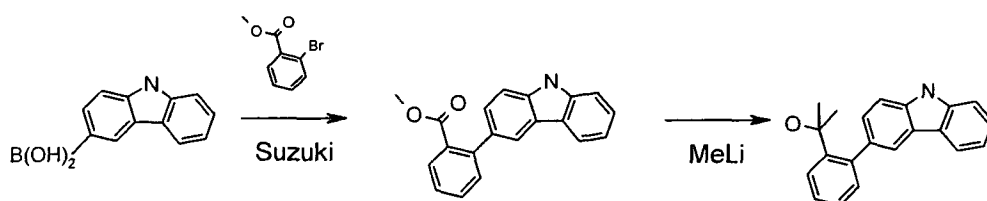
-55-

Hartwig-Buchwald-Kupplung, etc., dargestellt werden. Die Synthese einer Verbindung der Formel (1) mit einem Stickstoffatom als Brückenatom ist allgemein in den folgenden Schemata 1 bis 6 dargestellt.

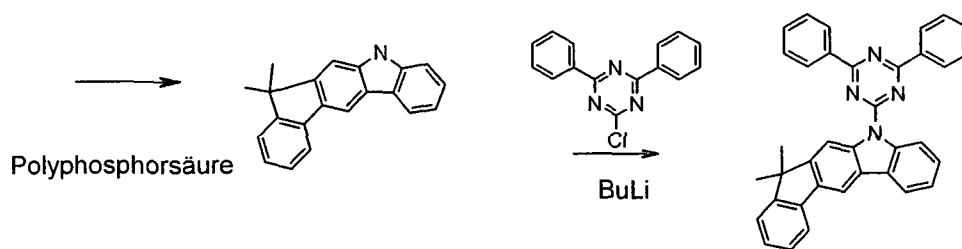
5 Als Ausgangspunkt können z. B. (9-Phenyl-9H-carbazol-3-yl)boronsäure (*Synlett*, **2006**, 17, 2841-2845), p-Aminodiphenyl (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(32), 10512-10514) und 2-Brom-9,9-dimethylfluoren (*Synlett* **2006**, 5, 737-740) dienen.

10 Schema 1:

10

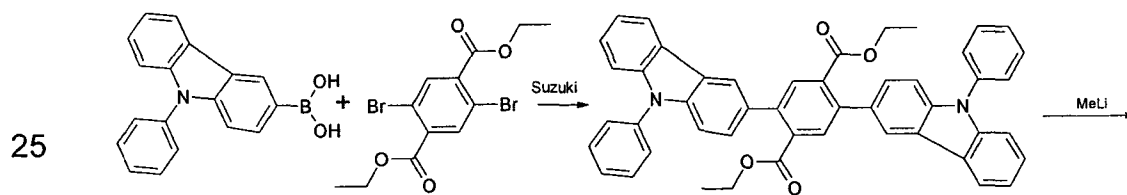


15

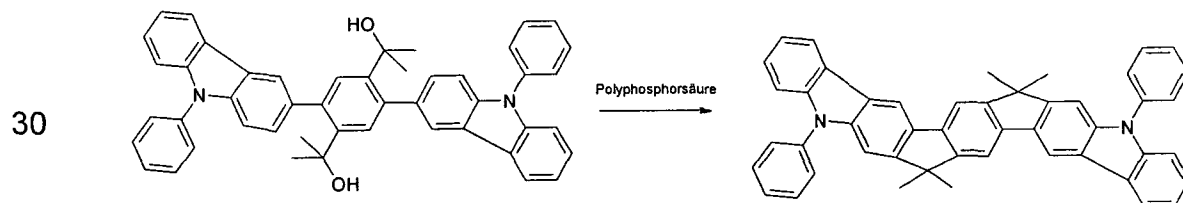


20

25 Schema 2:



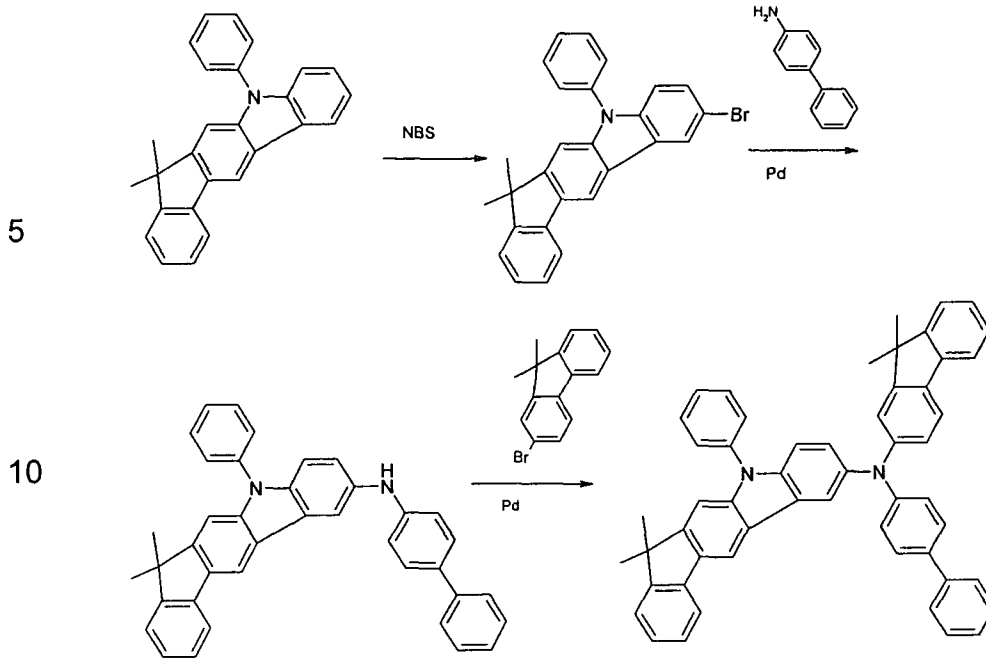
25



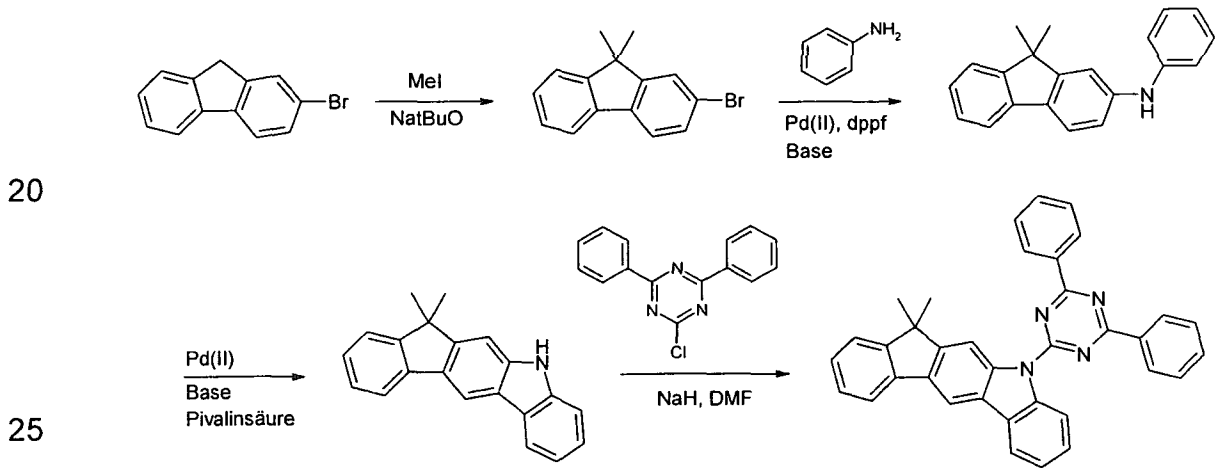
30

35

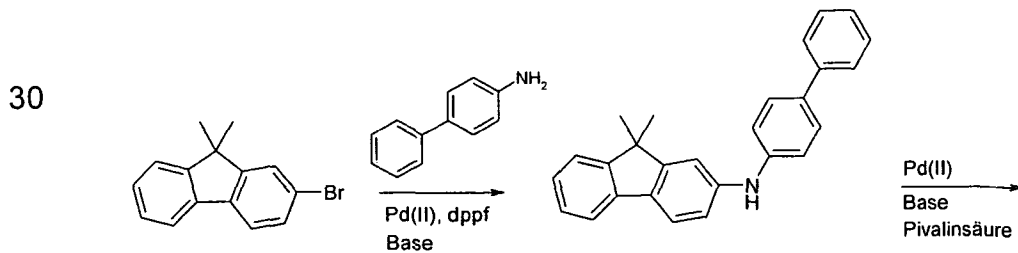
Schema 3:

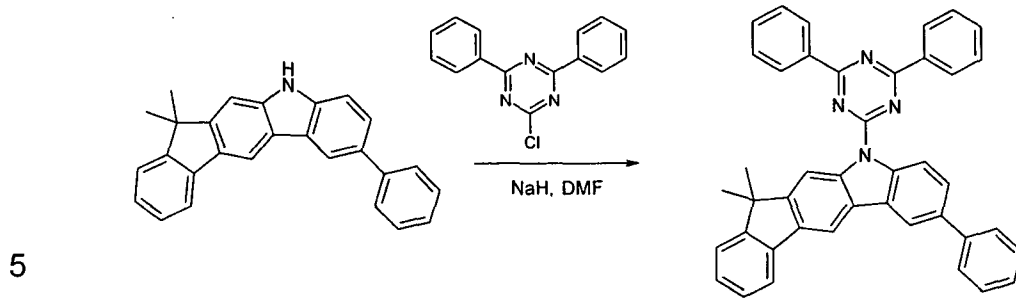


Schema 4:

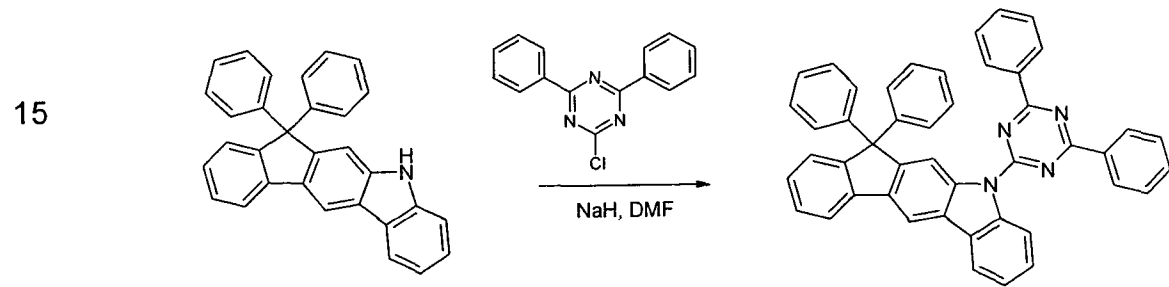
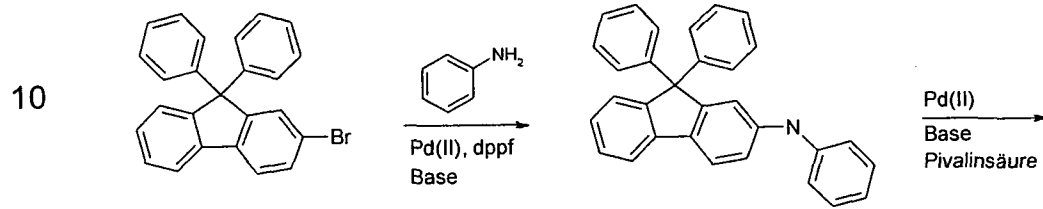


Schema 5:





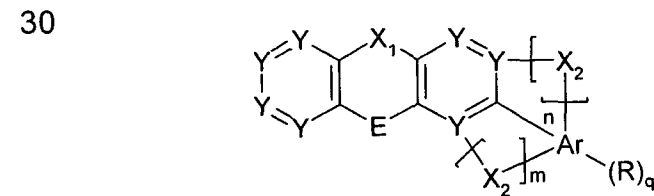
Schema 6:



20 Analog zu den in den Schemata 1 bis 6 gezeigten Synthesen können die erfindungsgemäßen Beispiolverbindungen auch unter Variation der Substituenten synthetisiert werden. Beispielsweise kann anstelle des Triazinsubstituenten als Substituent am Stickstoff Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Anthracenyl und dergleichen verwendet werden.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (1)

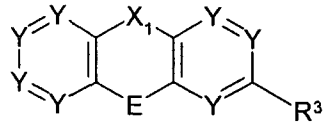


Formel (1)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben, gekennzeichnet durch die Schritte:

a) Umsetzung einer Verbindung der Formel (I)

5



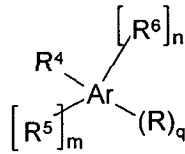
Formel (I)

10

wobei R^3 eine reaktive Abgangsgruppe ist, vorzugsweise ausgewählt aus Brom, Iod, Chlor, Boronsäure, Boronsäureester, Tosylat oder Triflat,

mit einer Verbindung der Formel (II)

15



20

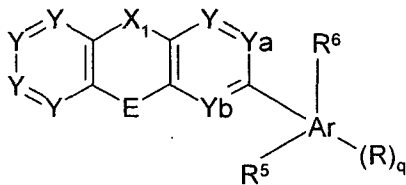
Formel (II)

wobei R^4 eine reaktive Abgangsgruppe ist, vorzugsweise ausgewählt aus Brom, Iod, Chlor, Boronsäure, Boronsäureester, Tosylat oder Triflat, oder eine funktionelle reaktive Gruppe, beispielsweise ein Amin, R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander zur Bildung einer Brücke X_2 geeignet sind, n und m jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 sind, wobei $n + m$ größer oder gleich 1 ist,

25

zur Bildung einer Verbindung der Formel (III)

30



35

Formel (III)

- b) Bilden der Brücke X_2 durch eine geeignete Ringschlussreaktion zwischen Y_a und/oder Y_b mit R^5 und/oder R^6 und gegebenenfalls nachfolgende Substitution an X_1 und/oder X_2 , wobei die Verbindung der Formel (1) gebildet wird.

5

Die Verbindung gemäß Formel (1) kann in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt werden. Die genaue Verwendung der Verbindungen hängt dabei von der genauen Struktur und den Substituenten ab.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer Verbindung gemäß Formel (1) in einer elektronischen Vorrichtung.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) in einer emittierenden Schicht, bevorzugt in Mischung mit mindestens einer weiteren Verbindung eingesetzt. Es ist bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß Formel (1) in der Mischung das Matrixmaterial ist.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der Formel (1) daher als Matrixmaterial (Hostmaterial) für Dotanden, vorzugsweise phosphoreszierende Dotanden, eingesetzt. Hierbei ist es besonders bevorzugt, dass die Verbindungen der Formel (1) als Matrixmaterial für Dotanden in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt werden.

25

30

Eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung ist eine Vorrichtung, welche Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, welche zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist, enthält. Zusätzlich können noch eine oder mehrere Elektronentransportschichten und eine oder mehrere Lochtransportschichten enthalten sein. Eine erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält mindestens eine Schicht zwischen der Anode und der Kathode, die eine Verbindung der Formel (1) beispielsweise als Matrixmaterial, Lochtransportmaterial

35

oder Elektronentransportmaterial enthält. Vorzugsweise enthält das Matrixmaterial eine emittierende Verbindung. In diesem Fall ist die Schicht eine emittierende Schicht, die mindestens einen Emitter, vorzugsweise einen phosphoreszierenden Emitter, und mindestens eine Verbindung der oben aufgeführten Formel (1) enthält.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung auch mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) und mindestens einen Emitter, vorzugsweise einen phosphoreszierenden Emitter, enthält.

10

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher auch Mischungen aus einer oder mehreren Verbindungen gemäß Formel (1) als Matrixmaterial mit einem oder mehreren Dotanden, insbesondere emittierenden Verbindungen.

15

Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial und dem Emitter, die in der emittierenden Schicht eingesetzt wird, enthält bevorzugt zwischen 99 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

20

25

Bevorzugt ist weiterhin auch die Verwendung mehrerer Matrixmaterialien als Mischung, wobei ein Matrixmaterial ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel (1). Weitere geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit Verbindungen der Formel (1) eingesetzt werden können, sind beispielsweise Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008033943.1, Triarylamine, z. B. NPB, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in

30

35

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, Azacarbazole, z. B.
gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare
Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß
5 WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß
WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754, WO
2008/056746 oder WO 2010/015306, oder Zinkkomplexe, z. B. gemäß
EP 652273 oder WO 2009/062578.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die
erfindungsgemäße Verbindung zusammen mit zwei phosphoreszierenden
Emittlern eingesetzt. Dabei dient der kürzerwellig emittierende Emitter als
Co-Matrix für den längerwellig emittierenden Emitter. So kann beispiels-
weise die erfindungsgemäße Verbindung zusammen mit einem grün
15 phosphoreszierenden und einem rot phosphoreszierenden Emitter einge-
setzt werden.

Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz
aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden,
20 also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplett-
zustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Über-
gangsmetallkomplexe und lumineszierenden Lanthanidkomplexe, insbe-
sondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende
Verbindungen angesehen werden.

25 Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettmitter) eignen sich
insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugs-
weise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein
Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84,
30 besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten, insbesondere ein
Metall mit dieser Ordnungszahl. Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-
emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium,
Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold
oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die
35 Iridium, Platin oder Kupfer enthalten.

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742 und WO 2009/146770 entnommen werden. Weiterhin eignen sich die Komplexe gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 102008036247.6, DE 102008048336.2, DE 102008057050.8, DE 102008057051.6, DE 102009007038.9, DE 102009011223.5 und DE 102009013041.1. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) als Elektronentransportmaterial eingesetzt. Besonders bevorzugte Verbindungen sind in diesem Fall Verbindungen der Formel (1), die eine elektronenarme heteroaromatische Gruppe aufweisen, beispielsweise Triazin oder Pyrimidin. Elektronenarme heteroaromatische Gruppen sind beispielsweise 5-Ring-Heteroaromaten, welche mindestens 2 Heteroatome enthalten, oder 6-Ring-Heteroaromaten.

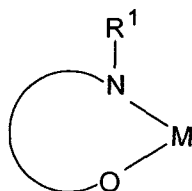
Werden die Verbindungen der Formel (1) als Elektronentransportmaterial in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt, so können sie auch erfindungsgemäß in Kombination mit einer organischen Alkalimetallverbindung eingesetzt werden. Dabei bedeutet „in Kombination mit einer organischen Alkalimetallverbindung“, dass die Verbindungen der Formel (1) und die Alkalimetallverbindung entweder als Mischung in einer Schicht oder separat in zwei aufeinander folgenden Schichten vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die Verbindungen der Formel (1) und die organische Alkalimetallverbindung als Mischung in einer Schicht vor.

Unter einer organischen Alkalimetallverbindung im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, welche mindestens ein Alkalimetall, also Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium, enthält und welche weiterhin mindestens einen organischen Liganden enthält.

5 Geeignete organische Alkalimetallverbindungen sind beispielsweise die in WO 2007/050301, WO 2007/050334 und EP 1144543 offenbarten Verbindungen. Diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

10 Bevorzugte organische Alkalimetallverbindungen sind die Verbindungen der folgenden Formel A,



Formel A

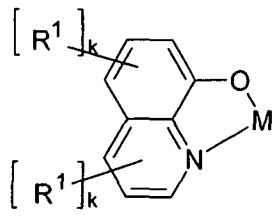
15 wobei R¹ dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, die gebogene Linie zwei oder drei Atome und Bindungen darstellt, welche erforderlich sind, um mit M einen 5- oder 6-gliedrigen Ring zu ergänzen, wobei diese Atome auch durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein können, und M ein Alkalimetall, ausgewählt aus Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium, darstellt.

20 Dabei ist es möglich, dass der Komplex gemäß Formel A in monomerer Form vorliegt, wie oben abgebildet, oder dass er in Form von Aggregaten vorliegt, beispielsweise aus zwei Alkalimetallionen und zwei Liganden, vier Alkalimetallionen und vier Liganden, sechs Alkalimetallionen und sechs Liganden oder andere Aggregate.

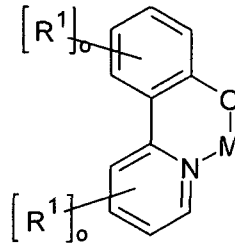
30

Bevorzugte Verbindungen der Formel A sind die Verbindungen der folgenden Formeln B und C,

35



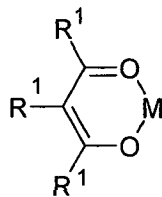
Formel B



Formel C

wobei k gleich 0, 1, 2 oder 3 ist und o gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist und die übrigen verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen haben.

Weitere bevorzugte organische Alkalimetallverbindungen sind die Verbindungen gemäß der folgenden Formel D,



Formel D

wobei die verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

Bevorzugt ist das Alkalimetall gewählt aus Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt Lithium und Natrium, ganz besonders bevorzugt Lithium.

Besonders bevorzugt ist eine Verbindung der Formel B, insbesondere mit M = Lithium. Ganz besonders bevorzugt ist weiterhin der Index k = 0. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich also um unsubstituiertes Lithiumchinolinat.

Ganz besonders bevorzugt enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine Mischung aus einer Verbindung der Formel (1) mit einer elektronenarmen heteroaromatischen Gruppe und einer organischen

Alkalimetallverbindung der Formel B, bevorzugt mit M = Lithium, insbesondere unsubstituiertes Lithiumchinolinat.

Beispiele für geeignete organische Alkalimetallverbindungen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Strukturen.

5

10

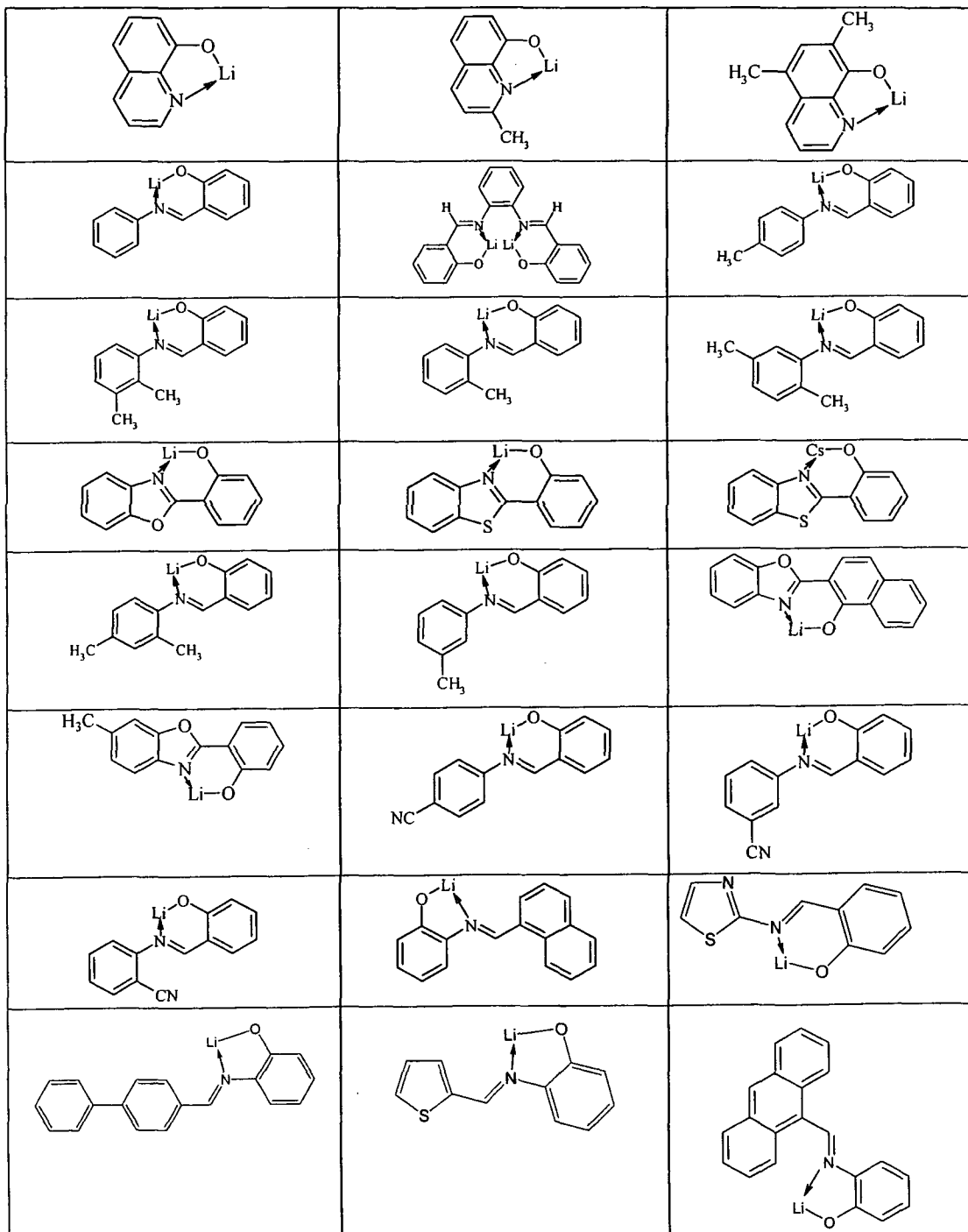
15

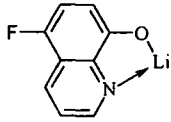
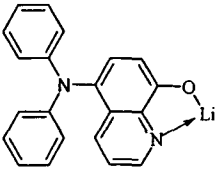
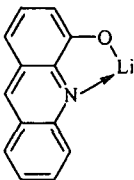
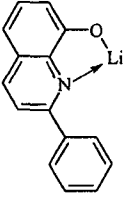
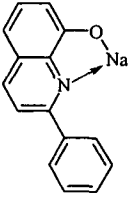
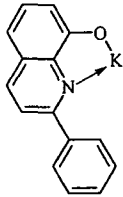
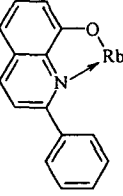
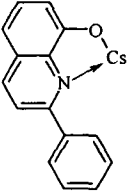
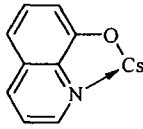
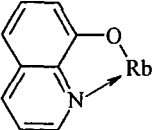
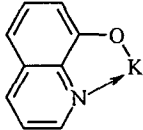
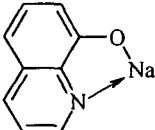
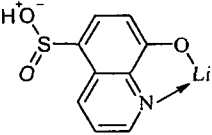
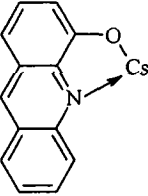
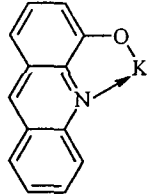
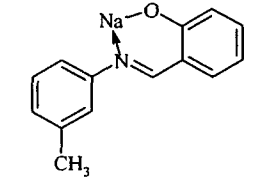
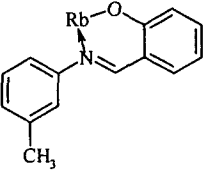
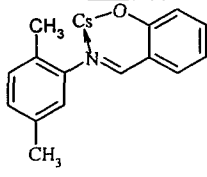
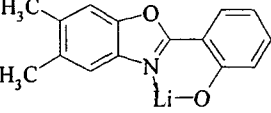
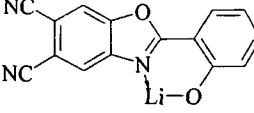
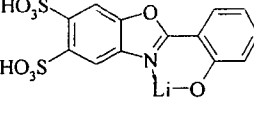
20

25

30

35



			
5			
10			
15			
20			
25			
25			

Wenn die Verbindung der Formel (1) und die organische Alkalimetall-
 30 Verbindung in einer Mischung vorliegen, beträgt das Verhältnis der
 Verbindung der Formel (1) zur organischen Alkalimetallverbindung
 bevorzugt 20:80 bis 80:20, besonders bevorzugt 30:70 bis 70:30, ganz
 besonders bevorzugt 30:70 bis 50:50, insbesondere 30:70 bis 45:55.

35 Wenn die Verbindung der Formel (1) und die organische Alkalimetall-
 Verbindung in einer Mischung vorliegen, beträgt die Schichtdicke dieser

Elektronentransportschicht bevorzugt zwischen 3 und 150 nm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 100 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 60 nm, insbesondere zwischen 15 und 40 nm.

5 Wenn die Verbindung der Formel (1) und die organische Alkalimetall-
verbindung in zwei aufeinanderfolgenden Schichten vorliegen, so beträgt
die Schichtdicke der Schicht, welche die Verbindung der Formel (1)
enthält, bevorzugt zwischen 3 und 150 nm, besonders bevorzugt zwischen
5 und 100 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 60 nm, insbe-
sondere zwischen 15 und 40 nm. Die Schichtdicke der Schicht, welche die
10 organische Alkalimetallverbindung enthält und welche zwischen der
Schicht mit der Verbindung gemäß Formel (1) und der Kathode
angeordnet ist, beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 20 nm, besonders
bevorzugt zwischen 1 und 10 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 1
und 5 nm, insbesondere zwischen 1,5 und 3 nm.

15 Es ist weiterhin insbesondere bevorzugt, dass die Verbindung gemäß
Formel (1) als Lochtransportmaterial und/oder als Lochinjektionsmaterial
eingesetzt werden. Dies gilt insbesondere dann, wenn mindestens ein R
für ein substituiertes oder unsubstituiertes Arylamin steht und/oder wenn
20 X_1 und/oder X_2 für $N(R^1)$ steht. 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 Lochinjektions-
25 schicht und der Emissionsschicht liegt. Wenn die Verbindung gemäß
Formel (1) als Lochtransport- bzw. als Lochinjektionsmaterial verwendet
wird, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-
Verbindungen dotiert ist, beispielsweise mit F_4 -TCNQ (Tetrafluorotetra-
cyano-chinodimethan) oder mit Verbindungen, wie sie in EP 1476881 oder
30 EP 1596445 beschrieben werden.

Wird die Verbindung gemäß Formel (1) als Lochtransportmaterial in einer
Lochtransportschicht eingesetzt, kann auch ein Anteil von 100 %
bevorzugt sein, also die Verwendung dieser Verbindung als Reinmaterial.

35

Insbesondere bevorzugt ist auch die Verwendung der Verbindung gemäß Formel (1) in einer Lochtransport- oder -injektionsschicht in Kombination mit einer Schicht, welche ein Hexaazatriphenylenderivat enthält, insbesondere Hexacyanohexaazatriphenylen (z. B. gemäß EP 1175470). So ist beispielsweise eine Kombination bevorzugt, die folgendermaßen aussieht:

5 Anode – Hexaazatriphenylenderivat – Lochtransportschicht, wobei die Lochtransportschicht eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1) enthält. Ebenso ist es in diesem Aufbau möglich, mehrere aufeinander folgende Lochtransportschichten zu verwenden, wobei wenigstens eine Lochtransportschicht wenigstens eine Verbindung gemäß Formel (1)

10 enthält. Eine weitere bevorzugte Kombination sieht folgendermaßen aus: Anode – Lochtransportschicht – Hexaazatriphenylenderivat – Lochtransportschicht, wobei wenigstens eine der beiden Lochtransportschichten eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1) enthält. Ebenso ist es in diesem Aufbau möglich, dass statt einer Lochtransportschicht mehrere aufeinander folgende Lochtransportschichten verwendet werden, wobei wenigstens eine Lochtransportschicht wenigstens eine

15 Verbindung gemäß Formel (1) enthält.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1), wie oben definiert.

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Photorezeptoren, organischen Laserdioden (O-Laser) oder optisch gepumpten Lasern.

25

30

Es ist im Rahmen der Erfindung bevorzugt, dass in der elektronischen Vorrichtung die erfindungsgemäße Verbindung gemäß Formel (1) als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt werden und dass die Verbindungen

35

gemäß Formel (1) in diesen Schichten gegebenenfalls durch Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert sein können. Dabei gelten insbesondere auch die oben aufgeführten Bevorzugungen.

5 Es ist im Rahmen der Erfindung ferner bevorzugt, dass in der elektronischen Vorrichtung die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht und/oder als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht und/oder als Matrixmaterial, insbesondere als Triplett-Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht eingesetzt werden. Dabei
10 gelten insbesondere auch die oben aufgeführten Bevorzugungen.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind organische elektronische Vorrichtungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) wie oben definiert, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens
15 eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht, die eine emittierende Schicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) wie oben definiert enthält.

20 Weiterhin bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere emittierende Verbindungen in derselben Schicht oder in unterschiedlichen Schichten verwendet werden. Besonders bevorzugt weisen diese Verbindungen insgesamt mehrere
25 Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. außer der Verbindung gemäß Formel (1) wird noch mindestens eine weitere emittierende Verbindung verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren kann und die gelbes, orange oder
30 rotes Licht emittiert. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wovon mindestens eine dieser Schichten eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält und wobei die Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). Ebenso können für weiß emittierende OLEDs Breitbandemitter verwendet
35 werden.

Als Kathode 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.). Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere
5 Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Mg/Ag, Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Ebenso bevorzugt sind Metalllegierungen, insbesondere Legierungen aus einem Alkalimetall oder Erdalkalimetall und Silber, besonders bevorzugt eine
10 Legierung aus Mg und Ag. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in
15 Frage (z. B. LiF, Li₂O, CsF, Cs₂CO₃, BaF₂, MgO, NaF, etc.). Auch organische Metallverbindungen, wie z. B. Lithiumchinolinat, können verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

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

Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese
35 können beispielsweise sein: Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht,

Elektronenblockierschicht, Exzitonenblockierschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht, Elektroneninjectionsschicht und/oder eine Ladungserzeugungsschicht (Charge-Generation Layer). Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

5

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

10

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

15

20

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck, LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck) oder Nozzle-Printing, hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen gemäß Formel (1) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

25

30

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch als Hybrid-system hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten

35

aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) und einen phosphoreszierenden Dotanden aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen. Ebenso kann die emittierende Schicht enthaltend eine
5 Verbindung gemäß Formel (1) und einen phosphoreszierenden Dotanden im Vakuum aufgedampft werden und eine oder mehrere andere Schichten können aus Lösung aufgebracht werden. Alternativ oder ergänzend ist es beispielsweise auch möglich, eine emittierende Schicht aus Lösung aufzubringen und darauf eine Elektronentransportschicht enthaltend eine
10 Verbindung gemäß Formel (1), ggf. in Kombination mit einer organischen Alkalimetallverbindung, im Vakuum aufzudampfen.

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen
15 enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen, enthaltend mindestens einen phosphoreszierenden Emitter und
20 mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1).

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter in einer organischen Elektrolumineszenz-
25 vorrichtung.

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

35

1. Die Leistungseffizienz entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik.
2. Die Stabilität entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, was sich vor allem in einer deutlich höheren Lebensdauer zeigt.
3. Die erfindungsgemäßen organische Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen gleichzeitig eine verringerte Betriebsspannung auf.
4. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine sehr hohe Effizienz auf. Die verbesserte Effizienz ist möglicherweise auf eine verbesserte Elektroneninjektion aus der Elektronentransportschicht in die emittierende Schicht zurückzuführen.
5. Überraschenderweise wurde zudem bei Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (1) in Aufdampfverfahren gefunden, dass die Kristallinität der erfindungsgemäßen Verbindungen verbessert ist. Während die Verbindungen gemäß dem Stand der Technik beim Aufdampfen an der Aufdampfquelle kristallisieren und so bei längerer Aufdampfung, wie sie in der technischen Massenproduktion erfolgt, zu einem Verstopfen der Quelle führt, wird dieses Phänomen bei den erfindungsgemäßen Verbindungen überhaupt nicht oder nur in minimalem Ausmaß beobachtet. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich daher besser für die Verwendung in der Massenproduktion als die Verbindungen gemäß dem Stand der Technik.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Bezug auf OLEDs und die entsprechenden Displays und Beleuchtungselemente abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es 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 Dünnschicht-

transistoren (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 auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen.

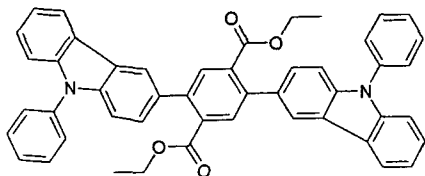
Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

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

Beispiele

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) können nach dem Fachmann allgemein bekannten Syntheseschritten dargestellt werden. Als Ausgangspunkt können z.B. die (9-Phenyl-9H-carbazol-3yl)boronsäure: *Synlett*, **2006**, 17, 2841-2845, p-Aminodiphenyl: *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(32), 10512-10514, 2-Bromo-9,9-dimethylfluoren: *Synlett* **2006**, 5, 737-740, dienen:

Beispiel 1: Synthese von 2,5-Bis-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-terephthalsäurediethylester:

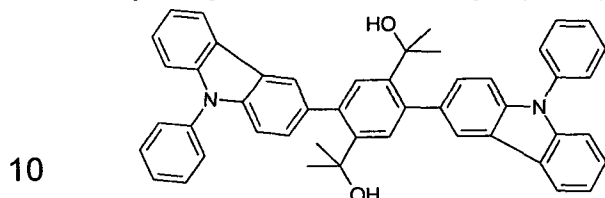


Eine gut gerührte Suspension von 18,6 g (49,1 mmol) 2,5-Dibromterephthalsäurediethylester, 38 g (102 mmol) (9-Phenyl-9H-carbazol-3yl)boronsäure, 51 g (221 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 380 ml Toluol, 190 ml Dioxan und 480 ml Wasser wird mit 913 mg (3 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0,5 mmol) Palladium(II)-acetat versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach

-75-

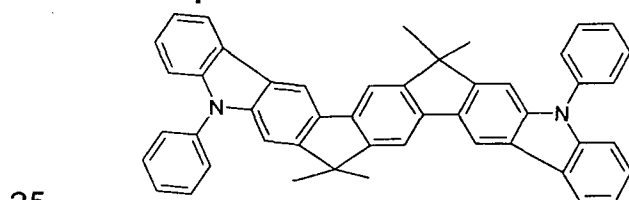
Abkühlen auf Raumtemperatur (RT) wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, dreimal mit 50 ml Toluol, dreimal mit 50 ml Ethanol: Wasser (1:1, v:v), dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen und dreimal aus DMF (ca. 10 ml / g) umkristallisiert. Ausbeute: 22,6 g (32mmol), 63.0 %.

5 **Beispiel 2: Synthese von 2-[4-(1-Hydroxy-1-methyl-ethyl)-2,5-bis-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-phenyl]-propan-2-ol:**



15 6,8 g (9,67 mmol) 2,5-Bis-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-terephthalsäure-diethylester werden in 40 mL THF gelöst, bei -75 °C mit 40 ml (42 mmol) einer 2 M Lösung von Methyllithium in Diethylether versetzt und 3 h bei -75 °C gerührt. Nach Erwärmen auf RT wird mit NH₄Cl-Lösung hydrolysiert, mit Essigsäurethylester extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende farblose Feststoff wird zweimal aus Toluol/EtOH umkristallisiert. Es verbleiben 4,2 g (6,2 mmol), 62 % des Diols in Form farbloser Kristalle.

20 **Beispiel 3:**

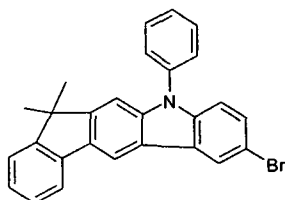


30 3,38 g (5 mmol) 2-[4-(1-Hydroxy-1-methyl-ethyl)-2,5-bis-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-phenyl]-propan-2-ol werden in 30 mL Dichlormethan gelöst, auf 5 °C abgekühlt und mit einer Mischung aus 4 g Polyphosphorsäure in 3 ml Methansulfonsäure versetzt. Nach 30 min bei 5 °C werden 50 ml EtOH zugegeben und das Gemisch für 1 h zum Sieden erhitzt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit EtOH und Heptan gewaschen und einmal aus Chlorbenzol umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff (2 g, 4 mmol), 75 %, der nach RP-HPLC eine Reinheit von > 99.9 % aufweist.

35

Beispiel 4: Synthese von 7-Bromo-12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren:

5



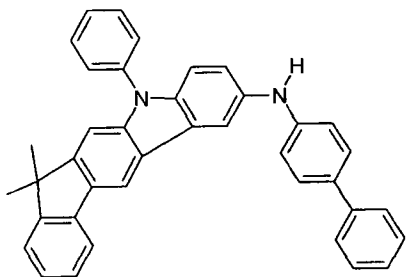
10

15

Zur einer Lösung von 19,3 g (54 mmol) 12,12-Dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluorene in 80 ml Chloroform wird bei RT in einer Schutzgasatmosphäre und unter Lichtausschluss 9.51 g (54 mmol) N-Bromsuccinimid innerhalb 15 min zugegeben. Die Mischung wird für 6 h gerührt, anschließend wird 80 ml ges. Na_2CO_3 Lsg zugegeben und die organische Phase abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 20 g (45 mmol), 85 %.

Beispiel 5: Synthese von Biphenyl-4-yl-(12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-7-yl)-amin:

20



25

30

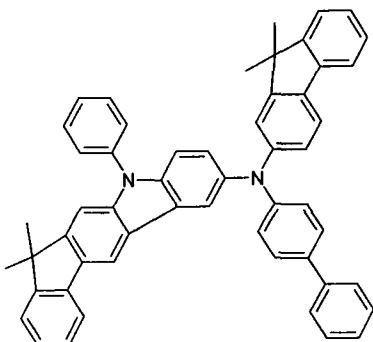
35

Eine entgaste Lösung von 175 g (400 mmol) 7-Bromo-12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren und 67,7g (401,8 mmol) p-Aminodiphenyl in 1000 ml Toluol wird 1 h lang mit N_2 gesättigt. Danach wird die Lösung mit 2,47 g (4,45mmol) 1,1-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen und 1 g (4,45 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ versetzt und anschließend 50,01 g (521,25 mmol) NaO^tBu im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird 1000 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4 x 250 mL H_2O gewaschen, dann mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation aus Dioxan als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 182 g (347 mmol), 87 %.

Beispiel 6: Synthese von Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-(12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-7-yl)-amin

5

10



15

20

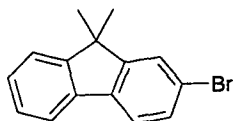
Eine Suspension von 26,3 g (50 mmol) Biphenyl-4-yl-(12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-7-yl)-amin, 13,3 g (49 mmol) 2-Bromo-9,9-dimethylfluoren und 7,7 g (80 mmol) Natrium-tert-butanolat in 500 ml Toluol wird mit 190 μ l (1 mmol) Chlor-di-tert-butylphosphin und dann mit 112 mg (0,5 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 60 °C wird mit 500 ml Wasser versetzt, die organische Phase wird abgetrennt, über Kieselgel filtriert, unter vermindertem Druck bei 80 °C fast bis zur Trockne eingengt und dann mit 300 ml Ethanol versetzt. Nach Erkalten wird der Feststoff abgesaugt. Danach wird fünfmal aus Dioxan umkristallisiert. Ausbeute: 31,5 g (43 mmol), 88 %, Reinheit 99,9 %ig (HPLC).

25

Beispiel 7: 10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

Schritt a): Synthese von Brom-9,9-dimethyl-9H-fluoren

30

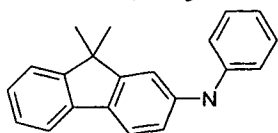


35

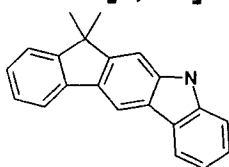
29,5 g (120,4 mmol) 2-Bromfluoren werden in 220 ml getrocknetem DMSO gelöst. 34,7 g Natrium-tert-butylat (361 mmol) werden zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Schutzatmosphäre auf eine Temperatur von 65 °C erhitzt. Anschließend werden 22,5 ml Mel (361 mmol) bei dieser Temperatur zugetropft und für weitere 4 h gerührt. Nach dieser Zeit

-78-

erfolgt die Zugabe von 60 ml einer Mischung aus 120 ml Ammoniak (konz.) / Wasser (1/1, v/v). Der Ansatz wird auf eine Temperatur von 65°C erhitzt und 1 Stunde intensiv nachgerührt. Nach der Abkühlung auf RT wird das Gemisch zwischen Essigester und Wasser verteilt, die wässrige Phase zweimal mit Wasser extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Der verbleibende Rückstand wird eingeeengt. Die Ausbeute beträgt 30,7 g (112 mmol, 93%).

Schritt b): Synthese von (9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenyl-amin

50 g Brom-9,9-dimethyl-9H-fluoren (183 mmol), 20 ml Anilin (220 mmol), 1,5 g DPPF (2,7 mmol), 0,5 g Palladium(II)acetat und 45 g Natrium-tert-butylat (486 mmol) werden in 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 Heptan/Essigester umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 31,2 g (110 mmol, 52%).

Schritt c): Synthese von 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

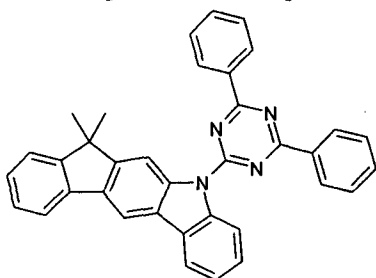
10 g (9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenyl-amin (35 mmol), 0,4 g Palladium(II)acetat (1,78 mmol) und 0,5 g Kaliumcarbonat (3,62 mmol) werden in 35 ml Pivalinsäure versetzt und das Gemisch bei 120 °C für 9 h gerührt. Nach dieser Zeit erfolgt die Zugabe von 0,4 g Palladium(II)acetat (1,78 mmol) und das Gemisch wird weiter bei 120 °C für 9 h gerührt. Dann werden 200 ml Dichlormethan und 0,1 M Na₂CO₃-Lösung zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organische

-79-

Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 5 g (5 mmol, 50%).

Schritt d): Synthese von 10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

5



10

15

20

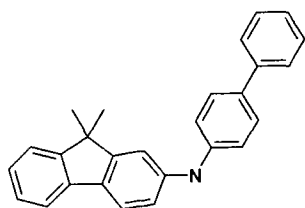
8 g (28,2 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-fluoren werden in 225 ml Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 1,5 g NaH, 60%ig in Mineralöl, (37,5 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]-triazin (8,5 g, 31,75 mmol) in 75 mL Dimethylformamid 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 Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert. Die Ausbeute beträgt 12 g (23 mmol, 83%).

Beispiel 9: Synthese von 10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-7-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

25

Schritt a): Synthese von Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin

30

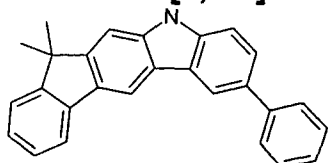


35

50 g Brom-9,9-dimethyl-9H-fluoren (183 mmol), 38 g p-Phenylanilin (220 mmol), 1,5 g DPPF (2,7 mmol), 0,5 g Palladium(II)acetat und 45 g Natrium-tert-butylat (486 mmol) werden in 1,5 l Toluol 18 h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit

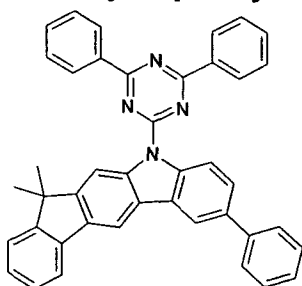
Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand wird aus Heptan/Essigester umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 33 g (91,5 mmol, 50%).

Schritt b): Synthese von 12,12-Dimethyl-7-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



20 g Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amine (55,3 mmol), 1,2 g Palladium(II)acetat (5,5 mmol) und 0,8 g Kaliumcarbonat (5,5 mmol) werden in 50 ml Pivalinsäure versetzt und das Gemisch bei 120 °C für 9 h gerührt. Nach dieser Zeit erfolgt die Zugabe 1,2 g Palladium(II)acetat (5,5 mmol) und das Gemisch wird weiter bei 120 °C für 9 h gerührt. Dann werden 300 ml Dichlormethan und 0,1 M Na_2CO_3 -Lösung zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organische Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 10 g (27,7 mmol, 50%).

Schritt c): Synthese von 10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-7-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

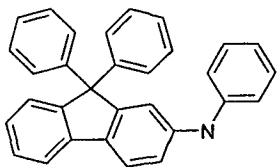


10 g (27,7 mmol) 12,12-Dimethyl-7-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 275 ml Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 1,45 g NaH, 60%ig in Mineralöl, (36 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin (8,2 g, 30,5 mmol) in 75 ml Dimethylformamid 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 Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert. Die Ausbeute beträgt 14,7 g (24,9 mmol, 90%).

5 **Beispiel 10: Synthese von 10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-diphenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren**

10 **Schritt a): Synthese von (9,9-Diphenyl-9H-fluoren-2-yl)-phenyl-amin**



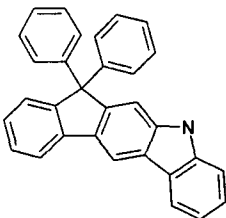
10

40 g Brom-9,9-diphenyl-9H-fluoren (100,7 mmol), 12 ml Anilin (121 mmol), 0,85 g DPPF (1,5 mmol), 0,3 g Palladium(II)acetat und 25 g Natrium-tert-butylat (262 mmol) werden in 1,5 l Toluol 18 h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand wird aus Heptan/Essigester umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 26,8 g (65 mmol, 65%).

15

20

25 **Schritt b): Synthese von 12,12-Diphenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren**



25

15 g (9,9-Diphenyl-9H-fluoren-2-yl)-phenyl-amin (36,6 mmol), 0,9 g Palladium(II)acetat (3,66 mmol) und 0,5 g Kaliumcarbonat (3,66 mmol) werden mit 50 ml Pivalinsäure versetzt und das Gemisch bei 120 °C für 9 h gerührt. Nach dieser Zeit erfolgt die Zugabe 0,9 g Palladium(II)acetat (3,66 mmol) und das Gemisch wird weiter bei 120 °C für 9 h gerührt. Dann werden 200 ml Dichlormethan und 0,1 M Na_2CO_3 -Lösung zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organische

30

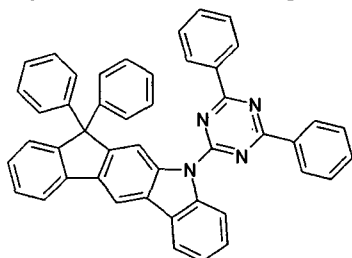
35

-82-

Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 6 g (14,6 mmol, 40%).

Schritt c): Synthese von 10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-diphenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

5



10

6 g (14,6 mmol) 12,12-Diphenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-fluoren werden in 100 ml Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 0,76 g NaH, 60%ig in Mineralöl, (19 mmol) versetzt. Nach 1 Stunde bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin (4,3 g, 16 mmol) in 50 mL Dimethylformamid 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 Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert. Die Ausbeute beträgt 8,1 g (12,7 mmol, 87%).

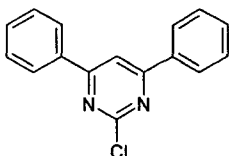
15

20

Beispiel 11: 10-(4,6-Diphenyl-pyrimidin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

25

Schritt a): 2-Chlor-4,6-diphenyl-pyrimidin



30

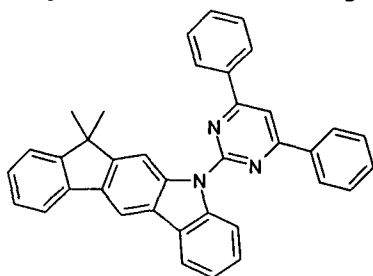
75 g (0,41 mmol) 1,3,5-Trichlorpyrimidin, 100 g (0,82 mol) Phenylboronsäure und 625 ml 4M NaHCO_3 -Lösung werden in 2,5 L Ethylenglycoldimethylether suspendiert. Zu dieser Suspension werden 2,3 g (10,23 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 10,35 g (34 mmol) $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ gegeben, die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Essigester und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet und ein-

35

rotiert. Der verbleibende Rückstand wird aus Heptan/Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 43 g (0,15 mol, 38%).

Schritt b): 10-(4,6-Diphenyl-pyrimidin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

5



10

4,2 g NaH 60%ig in Mineralöl (0,106 mol) werden in 300 mL Dimethylformamid unter Schutzatmosphäre gelöst. 30 g 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren (0,106 mol) werden in 250 mL DMF gelöst und zu der Reaktionsmischung zugetropft. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3]pyrimidin (34,5 g, 0,122 mol) in 200 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol / n-Heptan umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 23 g (43 %).

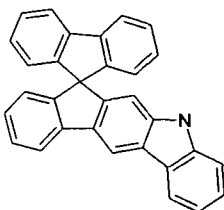
15

20

Beispiel 12: 10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-12,12-spirofluoren

25

Schritt a): 10,12-Dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-12,12-spirofluoren



30

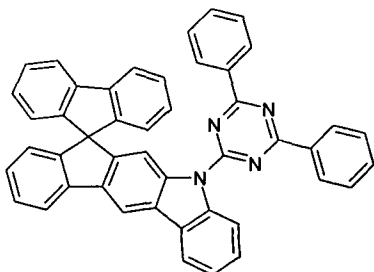
50 g 2-Brom-9,9'-spirobifluoren (126 mmol), 14 mL Anilin (154 mmol), 1,1 g (2 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) Komplex mit DCM, 0,4 g Palladium(II)acetat (1,78 mmol) und 31 g

35

Natrium-tert-butylat (323 mmol) werden in 1L Toluol 18 h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand 2-Aminophenyl-9,9'-spirobifluoren wird aus Heptan/Essigester umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 50 g (114 mmol, 93%).

30 g 2-Aminophenyl-9,9'-spirobifluoren (73,6 mmol), 1,6 g Palladium(II)-acetat (7,4 mmol) und 1,6 g Kaliumcarbonat (11,4 mmol) werden mit 300 mL Pivalinsäure versetzt und das Gemisch unter Luft bei 120 °C für 9 h gerührt. Nach dieser Zeit erfolgt die Zugabe von 1,6 g Palladium(II)acetat (7,4 mmol) und das Gemisch wird weiter bei 120 °C für 9 h gerührt. Dann werden 200 mL Dichlormethan und 0,1 M Na_2CO_3 -Lösung zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 11,9 g (29,4 mmol, 40%).

Schritt b): 10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-12,12-spirofluoren



10 g (25 mmol) 10,12-Dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-12,12-spirofluoren werden in 100 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 1,38 g NaH 60%ig in Mineralöl (34,5 mmol) versetzt. Nach 1h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin (7,3 g, 27 mmol) in 100 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 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 Na_2SO_4 getrocknet und

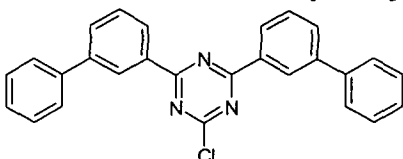
eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 12g (76 %).

5

Beispiel 13: 10-(4,6-Bis-biphenyl-3-yl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

Schritt a): 2,4-Bis-biphenyl-3-yl-6-chloro-[1,3,5]triazin

10



15

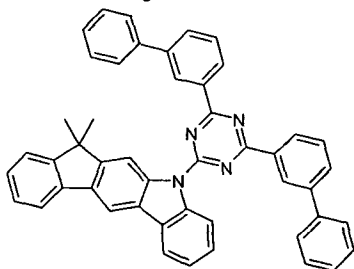
5,2 g Magnesium (0,215 mol) werden in einem 500 mL Vierhalskolben vorgelegt, und eine Lösung aus 50 g Brombiphenyl (214 mmol) in 200 ml THF wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. In einem zweiten Kolben wird Cyanchlorid (17,2 g, 93 mmol) in 150 ml THF vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur dann das abgekühlte Grignard Reagenz zugetropft und 12 h bei RT gerührt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit 150 ml HCl versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird aus EtOH umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 32,8 g (78 mmol, 84%).

20

25

Schritt b): 10-(4,6-Bis-biphenyl-3-yl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

30



35

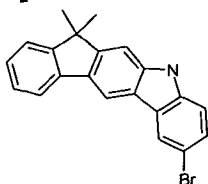
18,6 g (64,6 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 400 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 3,1 g NaH 60%ig in Mineralöl (77,5 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2,4-Bis-biphenyl-3-yl-6-chlor-

-86-

[1,3,5]triazine (32,6 g, 64,6 mmol) in 100 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 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 eingeeignet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Ausbeute: 41,5 g (61 mmol), 80 % der Theorie.

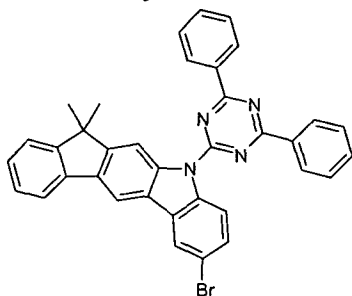
Beispiel 14: 10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12,12',12'-tetramethyl-10,12-dihydro-12'H-[7,10']bi[10-aza-indeno[2,1-b]fluorenyl]

Schritt a): 7-Brom-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



66,5 g (234,6 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 1000 mL Acetonitril vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei -15 °C eine Lösung aus 41,7 g (234,6 mmol) NBS in 500 ml CH₃CN zu, lässt auf RT kommen und rührt 4 h 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 abgesaugt. Ausbeute: 47,5 g (131 mmol), 55,9 % der Theorie, Reinheit nach ¹H-NMR ca. 97 %.

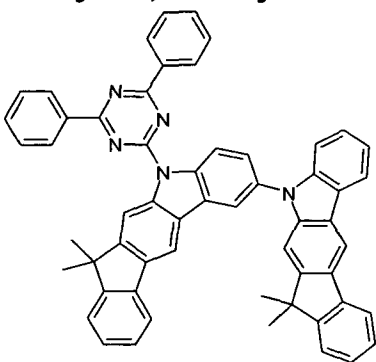
Schritt b): 7-Brom-10-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



-87-

25,5 g (70,4 mmol) 7-Brom-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 400 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 3,1 g NaH 60%ig in Mineralöl (78 mol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]-triazin (22,6 g, 84,5 mmol) in 100 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 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 Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 40 g (67 mmol), 95 % der Theorie.

Schritt c): 10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12,12',12'-tetramethyl-10,12-dihydro-12'H-[7,10']bi[10-aza-indeno[2,1-b]fluorenyl]



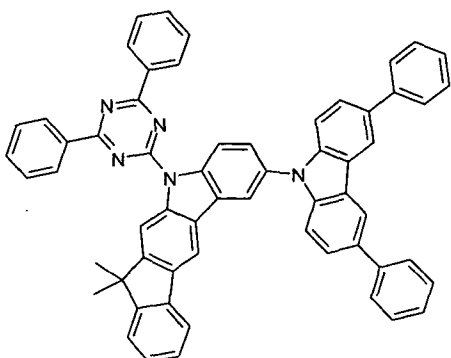
25 g (42,12 mmol) 7-Brom-10-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 13,3 g (47 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren und 29,2 g Rb₂CO₃ werden in 250 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,95 g (4,2 mmol) Pd(OAc)₂ und 12,6 ml eine 1M Tri-tert-butylphosphinlösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Ausbeute: 25 g (31 mmol), 75 % der Theorie.

Beispiel 15: 7-(3,6-Diphenyl-carbazol-9-yl)-10-(4,6-diphenyl-[1,3,5]-triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

35

-88-

5



10

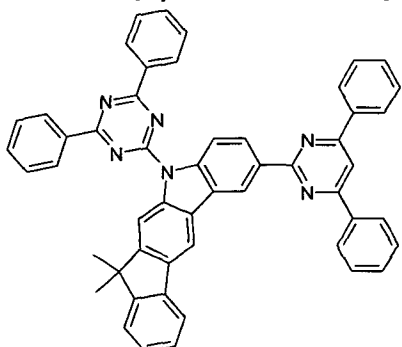
15

20 g (33,7 mmol) 7-Brom-10-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 12 g (37,6 mmol), 3,6-Diphenyl-9H-carbazol und 23,34 g Rb_2CO_3 werden in 200 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,76 g (3,4 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 10,1 ml eine 1M Tri-tert-butylphosphin Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99,9%. Ausbeute: 20 g (24 mmol), 72 % der Theorie.

20

Beispiel 16: 7-(4,6-Diphenyl-pyrimidin-2-yl)-10-(4,6-diphenyl-[1,3,5]-triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

25



30

35

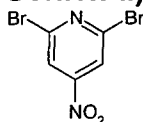
40 g (67,4 mmol) 7-Brom-10-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 17,1 g (67,4 mmol) Bis(pinacolato)diboran und 19,8 g Kaliumacetat werden in 700 ml Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 2,8 g (3,4 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) Komplex mit DCM gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt dreimal mit 200 mL

Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. 30 g (46,8 mmol) 10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 11,2 g (42,15 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-pyrimidin und 9,9 g Natriumcarbonat werden
5 in 300 ml Dioxan, 300 ml Toluol und 100 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 2,7 g (2,3 mmol Pd(PPh₃)₄) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert,
10 aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Ausbeute: 18 g, 59% der Theorie.

Beispiel 17: 10-(2,6-Diphenyl-pyridin-4-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

15

Schritt a): 2,6-Dibrom-4-nitropyridin



Eine Lösung von 50 g (211 mmol) 2,6-Dibrompyridin in 250 ml Trifluoressigsäure wird auf 90 °C erwärmt, 53 ml (515 mmol) einer 33% Wasserstoffperoxidlösung wird tropfenweise zugegeben. Nach 3 h wird die Reaktionsmischung abgekühlt und auf 200 ml Eiswasser gegossen. Das Filtrat wird dreimal mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen
20 Phasen werden viermal mit einer 0,5 M K₂CO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Der Rückstand 2,6-Dibrompyridin-1-oxid (41,2 g) wird weiter eingesetzt.

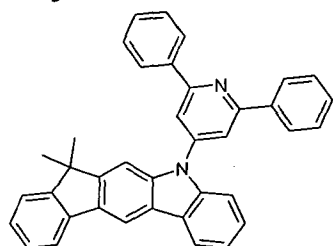
25

Eine Lösung von 20 g (78 mmol) 2,6-Dibrompyridin-1-oxid wird in 70 ml H₂SO₄ auf 40 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird die Lösung mit Nitriersäure (70 ml H₂SO₄ und 34 ml rauchende HNO₃) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf 800 ml Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung wird das 2,6-Dibrom-4-nitropyridin-1-oxid (17,9 g) in 200 ml Chloroform suspendiert, bei Raum-
30
35

-90-

temperatur mit 6 ml Phosphortribromid (64 mmol) versetzt, 1 h gerührt und dann 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung auf 500 ml Eiswasser gegossen und mit festem NaHCO_3 neutralisiert. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mehrmals mit CHCl_3 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit einer Natriumthiosulfat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus EtOH umkristallisiert. Ausbeute: 41,7 g (148 mmol), 70 % der Theorie.

Schritt b): 10-(2,6-Diphenyl-pyridin-4-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



20 g (70,7 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-fluoren werden in 50 mL Dimethylformamide unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 3,1 g NaH 60%ig in Mineralöl (78 mol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2,6-Dibrom-4-nitropyridin (20 g, 70,7 mmol) in 20 mL DMF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 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 Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 29,6 g (80 mmol), 95 % der Theorie.

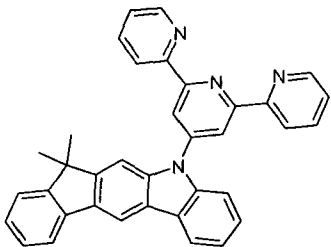
25 g (48 mmol) 10-(2,6-Dibrom-pyridin-4-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren und 12,9 g Phenylboronsäure (106 mmol) werden in 300 ml Ethylenglycoldimethylether suspendiert. Die Reaktionsmischung wird mit 75 ml einer 2M Na_2CO_3 -Lösung versetzt. Zu dieser Suspension werden 2,8 g (2,4 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt und mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert

-91-

und aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Ausbeute: 15 g, 60% der Theorie.

Beispiel 18: 12,12-Dimethyl-10-[2,2';6',2'']terpyridin-4'-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

5



10

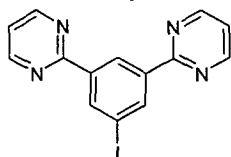
15 g (29 mmol) 10-(2,6-Dibrom-pyridin-4-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren und 0,7 g (0,6 mmol) Pd(PPh₃)₄ werden in 50 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension werden 69 ml (34,7 mmol) einer Pyridylzinkbromid-THF-Lösung (0,5 M, 34,7 mmol) langsam zuge-
 15 tropft. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird auf eine EDTA/Na₂CO₃-Lösung gegossen und dreimal mit Et₂O extrahiert. Der Rückstand wird zusammen mit 0,7 g (0,6 mmol) Pd(PPh₃)₄ in 50 ml THF suspendiert, und 69 ml 34,7 mmol einer Pyridylzinkbromid-THF-Lösung (0,5 M, 34,7 mmol) werden langsam zugetropft.
 20 Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird auf eine EDTA/ Na₂CO₃-Lösung gegossen und dreimal mit Et₂O extrahiert. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Ausbeute: 7,5g, 50% der Theorie

25

Beispiel 19: 10-(3,5-Di-pyrimidin-2-yl-phenyl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

30

Schritt a): 5-Iod-1,3-bis(2'-pyrimidyl)benzol



35

40 g (127mmol) Tribrombenzol werden in 800 ml Et₂O gelöst und auf -78°C gekühlt. 88 ml (140 mmol) von nBuLi (1,6M Hexan-Lösung) werden tropfenweise zu dieser Lösung gegeben. Nach 3 h rühren bei dieser

5 Temperatur werden 19,4 ml Chlortrimethylsilan zugetropft, und die Reaktionsmischung wird 1 h weiter bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Heptan und Wasser verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Heptan extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand (31,4 g, 80% Ausbeute) wird destilliert und weiter umgesetzt.

10 25 g (79,4 mmol) 5-Trimethylsilyl-1,3-brombenzol, 37,7 g (159 mmol) Bis(pinacolato)diboran und 4 g Kaliumacetat (350 mmol) werden in 700 ml DMSO suspendiert. Zu dieser Suspension werden 11,9 g (16 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) Komplex mit DCM gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 24g, 75 % der Theorie.

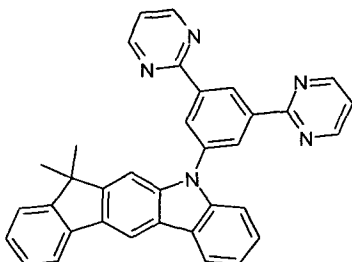
15 20 g (49,7 mmol) 5-Trimethylsilylbenzol-1,3-bis(boronsäuredipinacolester) und 15,8 g 2-Brompyrimidin (99,5 mmol) werden in 600 ml Ethylenglycol-dimethylether suspendiert. Die Reaktionsmischung wird mit 100 ml einer 2M Na₂CO₃-Lösung versetzt. Zu dieser Suspension werden 1,5 g (4,9 mmol Pd(PPh₃)₄) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 9,5 g, 60% der Theorie.

25 15 g (49 mmol) 5-Trimethylsilyl-1,3-(2'-pyrimidyl)benzol werden in 200 mL Dichlormethan unter Schutzgasatmosphäre gelöst und bei 0 °C mit 8,1 g ICl (50 mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die
30 vereinigten organischen Phasen werden mit einer Natriumdithionit-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Heptan/Essigester umkristallisiert. Ausbeute: 12,6g (80 mmol), 60 % der Theorie.

35

Schritt b): 10-(3,5-Di-pyrimidin-2-yl-phenyl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

5



10

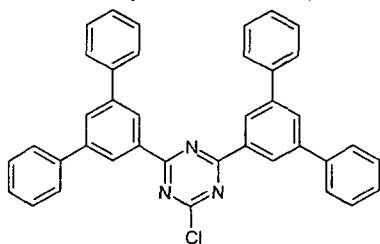
10,9 g (38,32 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 12 g (38,32 mmol), 5-Iod-1,3-(2'-pyrimidyl)benzol und 16 g K_2CO_3 werden in 300 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,86 g (3,84 mmol) $Pd(OAc)_2$ und 7,6 ml einer 1M Tri-tert-butylphosphin-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Ausbeute: 13,7g (26,6 mmol), 80 % der Theorie.

15

20

Beispiel 20: 10-(4,6-Bis-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

25



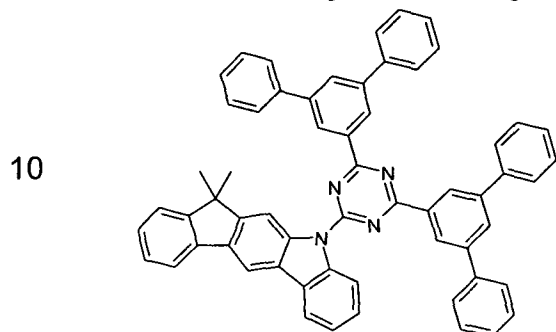
30

3,93 g Magnesium (162 mmol) werden in einem 500 mL Vierhalskolben vorgelegt, und eine Lösung aus 50 g 5'-Brom-[1,1';3',1'']terphenyl (162 mmol) in 150 ml THF wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. In einem zweiten Kolben wird Cyanchlorid (13 g, 70 mmol) in 150 ml THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird das abgekühlte Grignard-Reagenz zugetropft und 12 h bei RT gerührt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit 150 ml HCl versetzt und

35

die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus EtOH umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 27,8 g (49 mol, 70%).

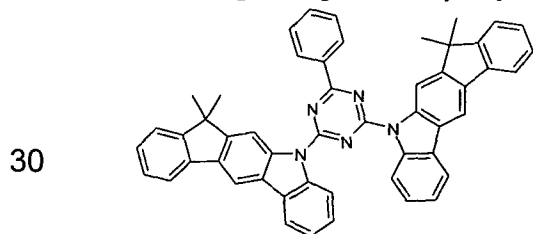
5 **Schritt b): 10-(4,6-Bis-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren**



15 11,3 g (40 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 285 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 1,9 g NaH 60%ig in Mineralöl (19 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-bis-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-[1,3,5]triazin (25,1 g, 44 mmol) in 315 mL Dimethylformamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

20 Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert. Die Ausbeute beträgt 23 g (28 mmol, 70%).

25 **Beispiel 21: 2,6-Bis-(12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren)-4-phenyl-[1,3,5]triazin**

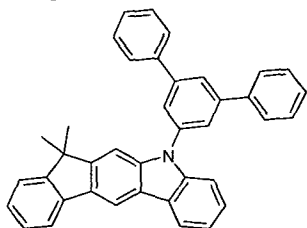


35 30 g (107,5 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 185 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 1,29 g NaH 60%ig in Mineralöl (129 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2,4-Dichlor-6-phenyl-5'-yl-

-95-

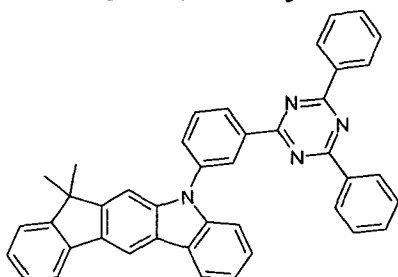
[1,3,5]triazin (12,3 g, 54 mmol) in 125 mL Dimethylformamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 23 g (32 mmol, 60%).

Beispiel 22: 12,12-Dimethyl-10-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



30 g (106 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 13,3 g (114 mmol) 5'-Brom-[1,1';3',1'']terphenyl und 30,5 g NaOtBu werden in 1,5 L p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,5 g (2,11 mmol) Pd(OAc)₂ und 1,6 ml eine 1M Tri-tert-butylphosphin-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 15,8 g (31 mmol, 72%).

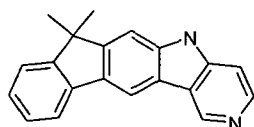
Beispiel 23: 10-[3-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenyl]-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



19 g (67 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-fluoren, 28,6 g (74 mmol) 3-Brom-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-benzol und 19,3 g NaOtBu werden in 1 L p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,3 g (1,34 mmol) Pd(OAc)₂ und 1,0 ml einer 1M Tri-tert-butylphosphin Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird mit Dichlormethan versetzt, die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 25 g (43 mmol, 60%). 3-Brom-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-benzol wird analog zu *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3714-3719 dargestellt.

Beispiel 24: 12-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-10,10-dimethyl-10,12-dihydro-3,12-diaza-indeno[2,1-b]fluoren

Schritt a): 10,10-Dimethyl-10,12-dihydro-3,12-diaza-indeno[2,1-b]-fluoren



50 g Brom-9,9-dimethyl-9H-fluoren (183 mmol), 19 ml 4-Aminopyridin (201 mmol), 1,5 g DPPF (2,7 mmol), 0,5 g Palladium(II)acetat und 45 g Natrium-tert-butylat (486 mmol) werden in 1,5 l Toluol 18 h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Heptan/Essigester umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 34 g (118 mmol, 65%).

30 g (9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-pyridin-4-yl-amin (105 mmol), 2,35 g Palladium(II)acetat (10,5 mmol) und 1,44 g Kaliumcarbonat (10,5 mmol) werden mit 70 ml Pivalinsäure versetzt und das Gemisch bei 120 °C für 9 h gerührt. Nach dieser Zeit erfolgt die Zugabe von 2,35 g Palladium(II)acetat (10,5 mmol), und das Gemisch wird weiter bei 120 °C für 9 h gerührt. Dann werden 200 ml Dichlormethan und 0,1 M Na₂CO₃-

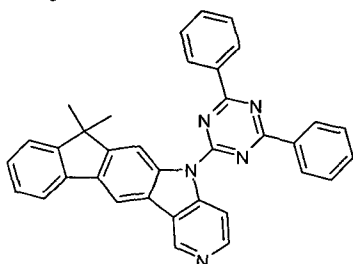
-97-

Lösung zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 13,4 g (13,5 mmol, 45%).

5

Schritt b): 12-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-10,10-dimethyl-10,12-dihydro-3,12-diaza-indeno[2,1-b]fluoren

10



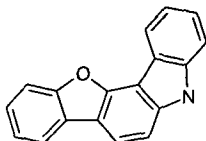
10 g (35,17 mmol) 10,10-Dimethyl-10,12-dihydro-3,12-diaza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 150 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 1,7 g NaH 60%ig in Mineralöl (42,2 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin (10,7 g, 38,68 mmol) in 100 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 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 Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 14,4g (80 %).

25

Beispiel 25: 7-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-7H-12-oxa-7-aza-indeno[1,2-a]fluoren

Schritt a): 7H-12-Oxa-7-aza-indeno[1,2-a]fluorene

30



30 g (120,5 mmol) 1-Iod-2-nitrobenzol, 30,6 g (144,6 mmol) Dibenzofuran-4-boronsäure und 76,7 g K_3PO_4 werden in 400 mL Toulol, 400 mL Dioxan und 400 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden

35

-98-

1,35 g (6 mmol) Pd(OAc)₂ und 5,5 g o-Tolylphosphin gegeben, und die 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 Trockene eingeeengt. Die Ausbeute beträgt 22,7 g (78mmol), entsprechend 65 % der Theorie.

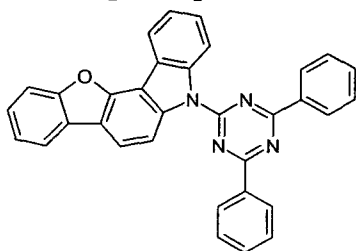
5

20 g 4-(2-Nitrophenyl)-dibenzofuran (69 mmol) und 48 ml Triethylphosphit (276 mmol) werden in 800 ml 1,2-Dichlorbenzol 48 h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit wird das restliche Triethylphosphit und das 1,2-Dichlorbenzol abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird aus Heptan/Essigester umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 13 g (45 mmol, 65%).

10

Schritt b): 7-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-7H-12-oxa-7-aza-indeno[1,2-a]fluoren

15



20

13 g (50,5 mmol) 7H-12-Oxa-7-aza-indeno[1,2-a]fluoren werden in 150 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 2,4 g NaH 60%ig in Mineralöl (60,6 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin (14,9 g, 55,6 mmol) in 100 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 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 Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 18,4 g (75 %).

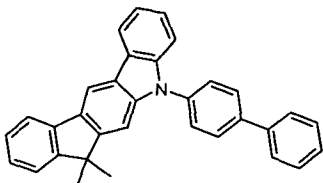
25

30

Beispiel 26: 10-Biphenyl-4-yl-7-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

35

Schritt a): 10-Biphenyl-4-yl-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



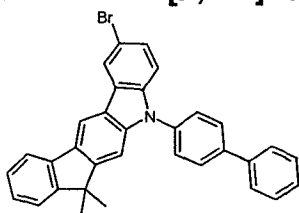
5

20 g (70,58 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-fluoren und 24,6 g (105,87 mmol) 4-Brom-biphenyl werden in Toluol gelöst und via Schutzgaseinleitung entgast. Anschließend wird mit 4,94 mL (4,94 mmol, 1 M Lösung in Toluol) Tri-tert-butylphosphin, 633,8 mg (2,82 mmol) Pd(OAc)₂ und 10,2 g (105,87 mmol) NaOtBu versetzt. Die Feststoffe werden zuvor entgast, die Reaktionsmischung wird nachentgast und anschließend unter Rückfluss für 3 h gerührt. Die warme Reaktionslösung wird über Alox B (Aktivitätsstufe 1) filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Nach Kristallisation aus Toluol erhält man 15,6 g (50,8%) des Produktes als weißen Feststoff mit 99,7%iger Reinheit.

10

15

Schritt b): 10-Biphenyl-4-yl-7-brom-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



20

17,5 g (40,18 mmol) 10-Biphenyl-4-yl-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 450 mL Acetonitril suspendiert und bei -20 °C portionsweise mit 7,15 g (40,18 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt, so dass die Reaktionstemperatur nicht über -20 °C steigt. Es wird für 18 h nachgerührt und die Temperatur wird dabei auf RT kommen gelassen. Die Reaktionsmischung wird anschließend einrotiert, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Es wird getrocknet, eingeeengt und anschließend aus Toluol bis auf eine Reinheit von 99,3% umkristallisiert. Man erhält 10,9 g (53%) des Produktes als weißen Feststoff.

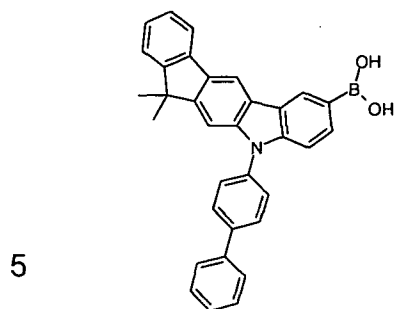
25

30

Schritt c): 10-Biphenyl-4-yl-7-boronsäure-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

35

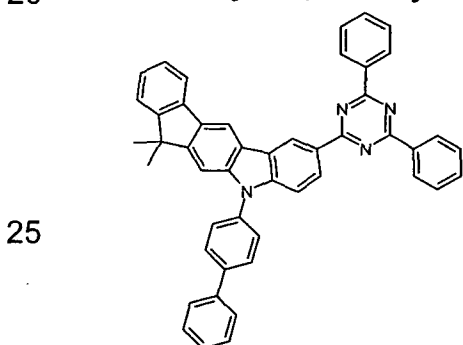
-100-



10 26 g (51 mmol) 10-Biphenyl-4-yl-7-brom-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 600 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird mit 26,2 mL (65,7 mmol / 2,5 M in Hexan) n-BuLi innerhalb von ca. 5 min. versetzt und anschließend für 2,5 h bei -78 °C nachgerührt. Bei dieser Temperatur wird mit 7,3 mL (65,7 mmol) Borsäuretrimethylester möglichst zügig versetzt und die Reaktionsmischung langsam auf RT kommen gelassen (ca. 18 h). Die Reaktionslösung wird mit Wasser gewaschen und der ausgefallene Feststoff und die organische Phase mit Toluol azeotrop getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Toluol / Methylenechlorid bei ca. 40 °C ausgerührt und abgesaugt. Man erhält 20,1 g (83%) des Produktes als weißen Feststoff.

15

20 **Schritt d): 10-Biphenyl-4-yl-7-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren**



30 20,1 g (42 mmol) Boronsäure und 15,5 g (52,4 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]-triazin werden in einem entgasten Gemisch aus 135 mL Wasser, 315 mL Dioxan und 315 mL Toluol gelöst und mit 5,33 g (50,31 mmol) Na₂CO₃ versetzt. Die Reaktionsmischung wird entgast, und es wird mit 0,96 g (0,84 mmol) Pd-Tetrakis(triphenylphosphin) versetzt. Es wird für 18 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird mit Dichlormethan versetzt (heterogenes Gemisch), die Wasserphase abgetrennt und die organische Phase mit Toluol azeotrop eingengt. Das Reaktionsprodukt wird aus

35

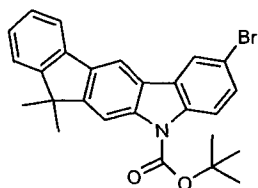
DMSO kristallisiert, und man erhält 5,3 g (18%) des Produktes nach Sublimation mit einer Reinheit von 99,98% als weißen Feststoff.

Beispiel 27: Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-[4-(12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-7-yl)-phenyl]-amin

5

Schritt a): 7-Brom-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-carbonsäure-tert-butylester

10



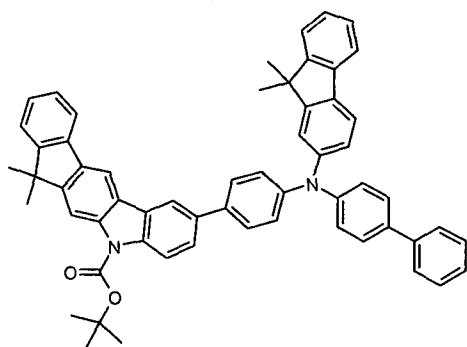
35,5 g (98 mmol) des Azaindenofluorenbromids werden in 500 mL trockenem THF gelöst und mit 30,0 g (137,5 mmol) BOC-Anhydrid und 1,21 g (9,82 mmol) DMAP versetzt. Es wird für 1 h auf Rückfluss erhitzt, nach vollständiger Umsetzung mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet und eingeeengt. Das gelbe Öl wird aus Heptan ausgerührt, und man erhält 35 g (77%) des Produktes als weißen Feststoff.

15

20

Schritt b): 7-{4-[Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amino]-phenyl}-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-carbonsäure-tert-butylester

25



30

20,0 g (43,3 mmol) 7-Brom-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-carbonsäure-tert-butylester und 22,9 g (47,6 mmol) der entsprechenden Triarylboronsäure werden in 80 mL Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 281 mL einer entgasten 2M K_2CO_3 und mit 2,5 g (2,2 mmol) $Pd(OAc)_2$ versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei

35

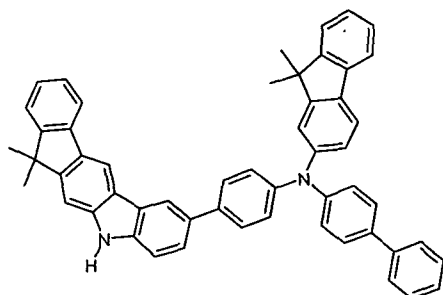
-102-

80 °C für 48 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol aufgestockt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt, und man erhält 27 g (67,5%) des Produktes als weißen Feststoff.

5

Schritt c): Biphenyl-4-yl-[4-(12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-7-yl)-phenyl]-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin

10



15

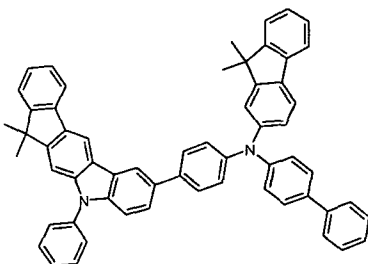
20,0 g (24,4 mmol) 7-{4-[Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amino]-phenyl}-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-carbonsäure-tert-butylester werden in 250 mL Dichlormethan und 2,65 mL (24,4 mmol) Anisol gelöst und anschließend mit 5,4 mL Trifluoressigsäure versetzt. Es wird bei 40 °C für 3 h gerührt und nach vollständigem Umsatz via Eiswasser und 20%iger NaOH-Lösung neutralisiert. Es wird mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet und via Umkristallisation aus Toluol/Heptan aufgereinigt. Man erhält 15,7 g (89%) des Produktes als weißen Feststoff.

20

25

Schritt d): Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-[4-(12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-7-yl)-phenyl]-amin

30



35

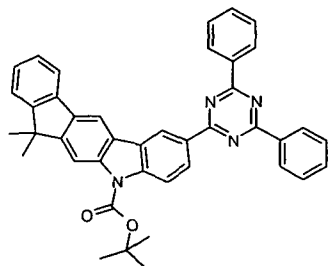
20,0 g (27,8 mmol) Biphenyl-4-yl-[4-(12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-7-yl)-phenyl]-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin werden mit 4,39 mL (41,7 mmol) Brombenzol in 500 mL Toluol gelöst und

-103-

entgast. Es wird mit 1,94 mL (1,94 mmol / 1 M in Toluol) Tri-tert-butylphosphin, 249,8 mg Pd(OAc)₂ und 4,01 g (41,7 mmol) NaOtBu versetzt (Feststoffe werden vorher entgast) und bei Rückfluss für 5 h gerührt. Es wird warm (45 °C) über Alox B (Aktivitätsstufe 1) filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird via Heptan/Toluol soxhletiert, wird aus Heptan kristallisiert, und man erhält nach Sublimation 14,7g (67%) des Produktes als gelblichen Feststoff mit einer Reinheit von 99,9%.

Beispiel 28: 7-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

Schritt a): 7-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluorene-10-carbonsäure-tert-butylester



43,4 g (119,8 mmol) 7-Brom-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 33,5 g (131,8 mmol) Bis(pinacolato)diboran und 34,1 g (347,8 mmol) Kaliumacetat werden in 770 ml Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 2,9 g (3,6 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocendichloropalladium(II) Komplex mit DCM gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert (39 g, 80% Ausbeute).

39 g (95 mmol) des Azaindenofluorenboronesters werden in 1400 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit 40,8 g (186,8 mmol) BOC-Anhydrid und 23,65 g (191,65 mmol) DMAP versetzt. Es wird für 1 h auf Rückfluss erhitzt, nach vollständiger Umsetzung mit Wasser versetzt, mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet und eingeeengt. Das gelbe Öl wird aus

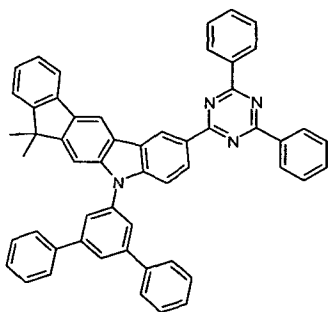
-104-

Heptan ausgerührt, und man erhält 37g (75%) des Produktes als weißen Feststoff.

36,7 g (70,1 mmol) Boronester, 19,3 g (72 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-
[1,3,5]-triazin und 8,2 g Natriumcarbonat werden in 900 ml Dioxan, 900 ml
5 Toluol und 400 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden
4,25 g (3,7 mmol Pd(PPh₃)₄) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 h
unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff
abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der
Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol umkristallisiert.
10 Die Reinheit beträgt 99,9%. Ausbeute: 36g, 81% der Theorie

**Schritt b): 7-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10-
[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren**

15



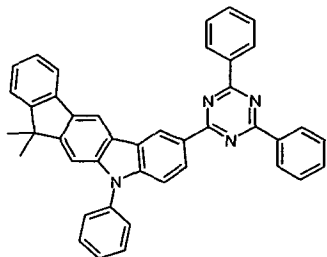
20

34,4 g (56 mmol) 7-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]-triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-12H-
10-aza-indeno[2,1-b]fluorene-10-carbonsäure-tert-butylester werden in
420 mL Anisol gelöst und anschließend mit 11,5 mL Trifluoressigsäure
versetzt. Es wird bei 40 °C für 3 h gerührt und nach vollständigem Umsatz
25 via Eiswasser und 20%iger NaOH-Lösung neutralisiert. Es wird mit
Dichlormethan extrahiert, getrocknet und via Umkristallisation aus
Toluol/Heptan aufgereinigt. Man erhält 20 g (70%) des Produktes als
weißen Feststoff.

30 11,7 g (22,7 mmol) des Amins und 7,7 g (24,8 mmol) Bromterphenyl
werden in 180 mL Xylol gelöst und entgast. Es wird mit 1,2 mL (1,2 mmol /
1 M in Toluol) Tri-tert-butylphosphin, 106 mg (0,47 mmol) Pd(OAc)₂ und
5,9 g (61,5 mmol) NaOtBu versetzt und bei Rückfluss für 5 h gerührt. Es
wird warm (45 °C) über Alox B (Aktivitätsstufe 1) filtriert, mit Wasser
35 gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird via

Heptan/Toluol soxhletiert, aus Heptan kristallisiert, und man erhält nach Sublimation 10g (65%) des Produktes als gelblichen Feststoff mit einer Reinheit von 99,9%.

Beispiel 29: 7-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

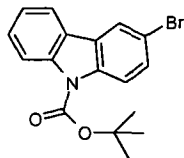


34,4 g (56 mmol) des 7-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluorene-10-carbonsäure-tert-butylester werden in 420 mL Anisol gelöst und anschließend mit 11,5 mL Trifluoressigsäure versetzt. Es wird bei 40 °C für 3 h gerührt und nach vollständigem Umsatz via Eiswasser und 20%iger NaOH-Lösung neutralisiert. Es wird mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet und via Umkristallisation aus Toluol/Heptan aufgereinigt. Man erhält 20 g (70%) des Produktes als weißen Feststoff.

8,1 g (15,8 mmol) des Amins und 1,7 ml (16,2 mmol) Brombenzol werden in 200 mL Xylol gelöst und entgast. Es wird mit 0,8 mL (0,8 mmol / 1 M in Toluol) Tri-tert-butylphosphin, 66 mg (0,29 mmol) Pd(OAc)₂ und 4 g (42,6 mmol) NaOtBu versetzt und bei Rückfluss für 5 h gerührt. Es wird warm (45 °C) über Alox B (Aktivitätsstufe 1) filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird via Heptan/Toluol Soxhletiert, wird aus Heptan kristallisiert und man erhält nach Sublimation 5,6 g (60%) des Produktes als gelblichen Feststoff mit einer Reinheit von 99,9%.

Beispiel 30: 6,13-Bis-biphenyl-4-yl-11,11-dimethyl-11,13-dihydro-6H-6,13-diaza-indeno[1,2-b]anthracen

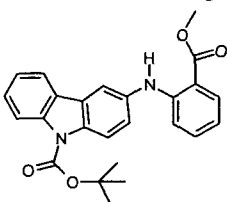
-106-

Schritt a): 3-Brom-carbazol-9-carbonsäure-tert-butylester

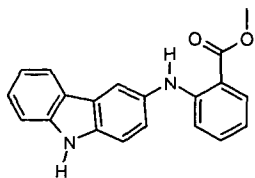
5 150 g (0,85 mol) Carbazol werden in 2,5 L DMF gelöst und bei -10 °C langsam mit 153,2 g (0,85 mol) N-Bromsuccinimid, gelöst in DMF, versetzt. Nach vollständiger Umsetzung wird das DMF abrotiert und der Niederschlag in Dichlormethan gelöst, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wird anschließend mit MeOH/Heptan
10 (1:1) mehrfach heiß ausgerührt, und man erhält 141,6 g (67,5%) des Produktes als weißen Feststoff.

70,0 g (284 mmol) des Bromcarbazols werden in 100 mL trockenem THF gelöst und mit 86,9 g (398,2 mmol) BOC-Anhydrid und 3,51 g (28,4 mmol) DMAP versetzt. Es wird für 2,5 h unter Rückfluss gerührt und nach vollständigem Umsatz bei RT mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und aus Heptan (Ultra-
15 schallbad) kristallisiert. Man erhält 91,9 g (93,3%) des Produktes als weißen Feststoff.

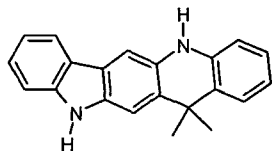
20 **Schritt b): 3-(2-Methoxycarbonyl-phenylamino)-carbazol-9-carbonsäure-tert-butylester**



25 50,0 g (144 mmol) des BOC-geschützten Bromcarbazols werden mit 30,7 mL (238 mmol) Methylantranilat in 1000 mL trockenem Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 21,6 mL (21,6 mmol / 1M in Toluol) tris-Tertbutyl-
30 phosphin, entgasten 2,6 g (11,5 mmol) Pd(OAc)₂ und 81,3 g (249 mmol) Cs₂CO₃ versetzt und die Reaktionsmischung unter Rückfluss für 2,5 h gerührt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird über Kieselgel filtriert und das Rohprodukt aus MeOH / Heptan (1:1) kristallisiert. Man erhält 45,5 g
35 (76%) des Produktes als weißen Feststoff.

Schritt c): 2-(9H-Carbazol-3-ylamino)-benzoesäure-methylester

5 5,0 g (12 mmol) des Carbazols werden in 50 mL Dichlormethan gelöst und bei RT mit 2 mL (26 mmol) Trifluoressigsäure und 0,26 mL (2,4 mmol) Anisol versetzt und bei 40 °C für 2 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz wird vorsichtig auf Eiswasser gekippt und möglichst zügig mit 20%iger NaOH auf pH = 7 eingestellt. Es wird mit Dichlormethan extrahiert,
 10 getrocknet und eingeengt. Es wird über Kieselgel filtriert und aus Heptan warm ausgerührt. Man erhält 3,24 g (85,3%) des Produktes als weißen Feststoff.

Schritt d): 11,11-Dimethyl-11,13-dihydro-6H-6,13-diaza-indeno[1,2-b]anthracen

15
 20 10,0 g (31,6 mmol) 2-(9H-Carbazol-3-ylamino)-benzoesäuremethylester werden in 300 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird tropfenweise mit 71,8 mL (158,0 mmol / 2,2M in Diethylether) MeLi versetzt. Es wird anschließend innerhalb von 5h auf -40 °C kommen gelassen und bei vollständigem Umsatz vorsichtig mit 50 mL MeOH gequencht. Es wird anschließend mit Essigester und Wasser verdünnt, die organische Phase getrocknet und einrotiert. Es wird aus
 25 Heptan heiß ausgerührt, und man erhält 7,7 g (77%) des Produktes als weißen Feststoff.

30 10,0 g (31,6 mmol) des Alkohols wird in 150 mL Dichlormethan gelöst und auf -20 °C gekühlt. Es werden 27,8 g (284 mmol) Polyphosphorsäure und 20,5 mL (316 mmol) Methansulfonsäure vorsichtig gemischt und bei -20°C innerhalb von 15 min zu der Reaktionsmischung zugetropft. Nach vollständigem Umsatz wird die Reaktionslösung vorsichtig auf Eiswasser gegossen und der Niederschlag abgesaugt. Es wird mit Dichlormethan
 35

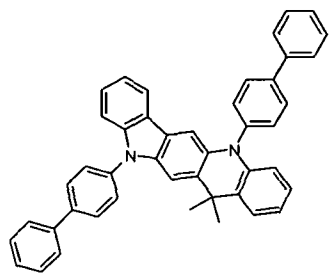
-108-

nachgewaschen, und man erhält nach Trocknem im Vakuumtrockenschrank 6,7 g (71%) des Produktes als weißen Feststoff.

Schritt e): 6,13-Bis-biphenyl-4-yl-11,11-dimethyl-11,13-dihydro-6H-6,13-diaza-indeno[1,2-b]anthracen

5

10



15

20

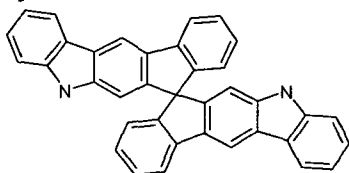
20,0 g (67,0 mmol) 11,11-Dimethyl-11,13-dihydro-6H-6,13-diaza-indeno[1,2-b]anthracen und 46,8 g (201,1 mmol) 4-Brombiphenyl werden in 250 mL Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 4,69 mL (4,69 mmol / 1M in Toluol) Tri-tert-butylphosphin, entgasten 19,3 g (201 mmol) NaOtBu und 601 mg (2,68 mmol) Pd(OAc)₂ versetzt, nachentgast und für 10 h unter Rückfluss erhitzt. Nach vollständigem Umsatz wird warm über AloxB (Aktivitätsstufe 1) filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Es wird mit Toluol / Heptan (1:1) via Soxhlet gereinigt und aus Toluol kristallisiert. Man erhält nach der Sublimation 21,8 g (54%) des Produktes als gelblichen Feststoff mit einer Reinheit von 99,9%.

Beispiel 31: 10,10'-Di-(1,3-pyrimidin-2-yl)-10,10',12,12'-tetrahydro-10,10'-di(aza-indeno[2,1-b]-12,12-spirofluoren

25

Schritt a): 10,10',12,12'-Tetrahydro-10,10'-di(aza-indeno[2,1-b]-12,12-spirofluoren

30



35

50 g 2,2'-Dibrom-9,9'-spirobifluorene (105,4 mmol), 21,2 mL Anilin (232 mmol), 2,9 g DPPF (5,2 mmol), 1,18 g Palladium(II)acetat (5,3 mmol) und 50,7 g Natrium-tert-butylat (527 mmol) werden in 1L Toluol 18 h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die organische Phase

-109-

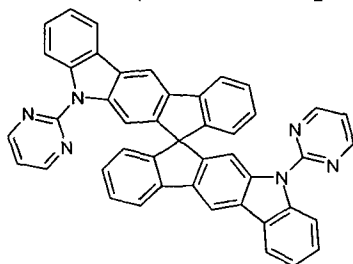
dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand 2,2'-Diaminophenyl-9,9'-spirobifluoren wird aus Heptan/Essigester umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 42 g (80%).

5 40 g 2,2'-Diaminophenyl-9,9'-spirobifluoren (80 mmol), 1,7 g Palladium(II)-acetat (8 mmol) und 1,6 g Kaliumcarbonat (11,4 mmol) werden mit 300 mL Pivalinsäure versetzt und das Gemisch unter Luft bei 120 °C für 9 h gerührt. Nach dieser Zeit erfolgt die Zugabe 1,7 g Palladium(II)acetat (8 mmol), und das Gemisch wird weiter bei 120 °C für 9 h gerührt. Dann werden 200 mL Dichlormethan und 0,1 M Na_2CO_3 -Lösung zugegeben. 10 Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 19,8 g (40 mmol, 50%).

15

Schritt b): 10,10'-Di-(1,3-pyrimidin-2-yl)-10,10',12,12'-tetrahydro-10,10'-di(aza-indeno[2,1-b]-12,12-spirofluoren

20



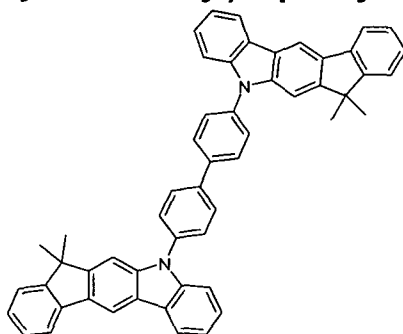
25

18 g (36,4 mmol) 10,10',12,12'-Tetrahydro-10,10'-di(aza-indeno[2,1-b]-12,12-spirofluoren werden in 200 mL Dimethylformamide unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 3,35 g NaH 60%ig in Mineralöl (83,7 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Brom-1,3-pyrimidin (12,7 g, 80 mmol) in 100 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das 30 Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 19g (80 %).

35

Beispiel 32: 4,4'-Di(12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-biphenyl

5



10

15

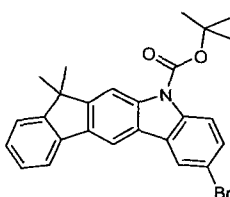
30,3 g (107 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-fluoren, 16,9 g (54,2 mmol) 4,4' Dibrom-biphenyl und 29,2 g (304 mmol) NaOtBu werden in 1,35 L p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 490 mg (2,1 mmol) Pd(OAc)₂ und 1,7 ml (6,72 mmol) einer Tri-tert-butylphosphin-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 37,8 g (53 mmol, 90%).

20

Beispiel 33: 12,12,12',12'-Tetramethyl-10,10'-diphenyl-10,12,10',12'-tetrahydro-[7,7']bi[10-aza-indeno[2,1-b]fluorenyl]

25

Schritt a): 7-Brom-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-carbonsäure-tert-butylester



30

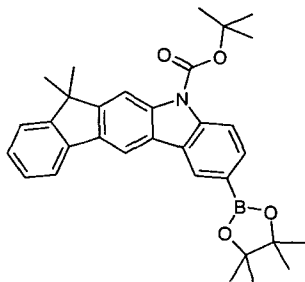
35

35,5 g (98 mmol) 7-Brom-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-fluoren werden in 500 mL trockenem THF gelöst und mit 30,0 g (137,5 mmol) BOC-Anhydrid und 1,21g (9,82 mmol) DMAP versetzt. Es wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt, nach vollständiger Umsetzung mit Wasser versetzt, mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet und eingeeengt. Das gelbe Öl wird aus Heptan ausgerührt und man erhält 35 g (77%) des Produktes als weißen Feststoff.

-111-

Schritt b): 12,12-Dimethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-carbonsäure-tert-butylester

5



10

15

43,4 g (119,8 mmol) 7-Brom-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]-fluoren, 33,5 g (131,8 mmol) Bis(pinacolato)diboran und 34,1 g (347,8 mmol) Kaliumacetat werden in 770 ml Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 2,9 g (3,6 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) Komplex mit DCM gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert (39 g, 80% Ausbeute).

20

25

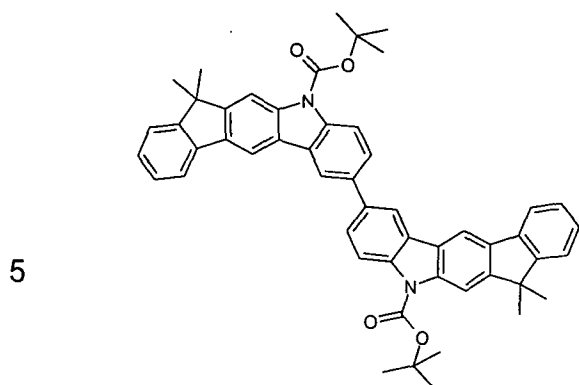
39 g (95 mmol) des Azaindenofluorenboronesters werden in 1400 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit 40,8 g (186,8 mmol) BOC-Anhydrid und 23,65 g (191,65 mmol) DMAP versetzt. Es wird für 1 h auf Rückfluss erhitzt, nach vollständiger Umsetzung mit Wasser versetzt, mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet und eingeeengt. Das gelbe Öl wird aus Heptan ausgerührt und man erhält 37g (75%) des Produktes als weißen Feststoff.

30

35

Schritt c): 12,12,12',12'-Tetramethyl-12H,12'H-[7,7']bi[10-aza-indeno[2,1-b]fluorenyl]-10,10'-dicarbonsäure-di-tert-butylester

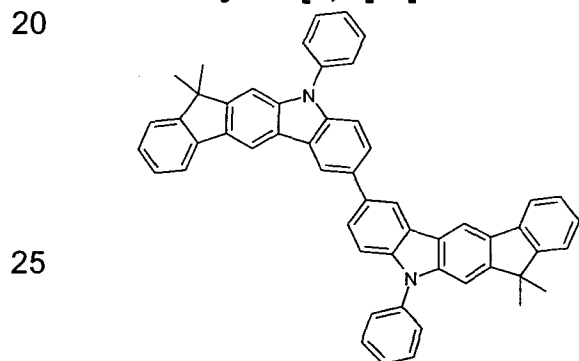
-112-



10 37 g (72,6 mmol) Boronester, 33,6 g (72,6 mmol) 7-Brom-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-carbonsäure-tert-butylester und 11,6 g Natriumcarbonat werden in 900 ml Dioxan, 900 ml Toluol und 400 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 4,2 g (3,6 mmol) Pd(PPh₃)₄ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 47g, 85% der Theorie.

15

Schritt d): 12,12,12',12'-Tetramethyl-10,10'-diphenyl-10,12,10',12'-tetrahydro-[7,7']bi[10-aza-indeno[2,1-b]fluorenyl]



47 g (61,4 mmol) 12,12,12',12'-Tetramethyl-12H,12'H-[7,7']bi[10-aza-indeno[2,1-b]fluorenyl]-10,10'-dicarbonsäure-di-tert-butylester werden in 500 mL Dichlormethan und 5 ml Anisol gelöst und anschließend mit 13,7 mL Trifluoressigsäure versetzt. Es wird bei 40 °C für 3 h gerührt und nach vollständigem Umsatz via Eiswasser und 20%iger NaOH-Lösung neutralisiert. Es wird mit Methylenchlorid extrahiert, getrocknet und via Umkristallisation aus Toluol aufgereinigt. Man erhält 32 g (90%) des Produktes als Feststoff.

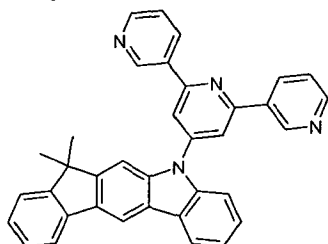
30

35

-113-

32 g (56,7 mmol) des Amins werden mit 22 g (141,7 mmol) Bromphenyl in 1 L Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 5,7 mL Tri-tert-Butylphosphin Lösung (1 M in Toluol), 640 mg (2,83 mmol) Pd(OAc)₂ und 16,3 g (170 mmol) NaOtBu versetzt und bei Rückfluss für 5 h gerührt. Es wird warm (45 °C) über Alox B filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wird mit Toluol Soxhletiert und umkristallisiert. Man erhält 28 g (70%) des Produktes als gelblichen Feststoff. Abschließend wird im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%.

Beispiel 34: 12,12-Dimethyl-10-[3,2';6',3'']terpyridin-4'-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

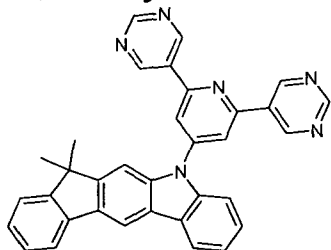


11 mL (113 mmol) 3-Brompyridin werden in 225 mL trockenem THF gelöst, auf -70 °C gekühlt und mit 26,3 mL (115 mmol) Borsäuretrimethylester versetzt. Bei dieser Temperatur wird die Reaktionsmischung mit 46 mL (115 mmol / 2,5 M in Hexan) n-BuLi innerhalb von ca. 10 min. versetzt und anschließend für 1 h bei -78 °C nachgerührt. Die Temperatur wird auf -40 °C steigen gelassen und 20 min nachgerührt, anschließend auf -20 °C kommen lassen, dabei werden 100 ml 2N Salzsäure zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit 4 N Natronlauge auf pH 7 gestellt. Die wässrige Phase wird mit Natriumchlorid gesättigt und mit THF dreimal extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und eingengt. Ausbeute: 12,0 g (90% der Theorie).

20 g (38,6 mmol) 10-(2,6-Dibrom-pyridin-4-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren und 10,4 g 3-Pyridinboronsäure (84,9 mmol) werden in 400 ml Ethylenglycoldimethylether suspendiert. Die Reaktionsmischung wird mit 85 ml einer 2M Na₂CO₃-Lösung versetzt. Zu dieser Suspension werden 2,23 g (1,93 mmol Pd(PPh₃)₄) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser und Ethanol

gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Ausbeute: 12 g, 60% der Theorie

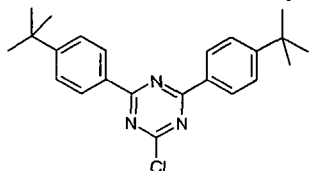
Beispiel 35: 10-(2,6-Di-pyrimidin-5-yl-pyridin-4-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



30 g (189 mmol) 5-Brompyrimidin werden in 900 mL trockenem THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und mit 87 mL (337 mmol) Borsäuretrimethylester versetzt. Bei dieser Temperatur wird die Reaktionsmischung mit 77,7 mL (194 mmol / 2,5 M in Hexan) n-BuLi innerhalb von ca. 30 min versetzt und anschließend für 4,5 h bei -78 °C nachgerührt. Dann wird die Reaktionsmischung mit 110 mL Wasser versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das THF wird abrotiert und die wässrige Phase mit 5%iger NaOH auf pH 10 eingestellt. Anschließend wird mit Diethylether gewaschen. Die Wasserphase wird mit 48%iger HBr auf pH 4 eingestellt und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Ausbeute 11 g (47% der Theorie).

15 g (29 mmol) 10-(2,6-Dibrom-pyridin-4-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren und 7,9 g 5-Pyrimidinboronsäure (63,7 mmol) werden in 300 ml Ethylenglycoldimethylether suspendiert. Die Reaktionsmischung wird mit 65 ml einer 2M Na₂CO₃-Lösung versetzt. Zu dieser Suspension werden 1,67 g (1,45 mmol Pd(PPh₃)₄) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Ausbeute: 8,5 g, 57% der Theorie.

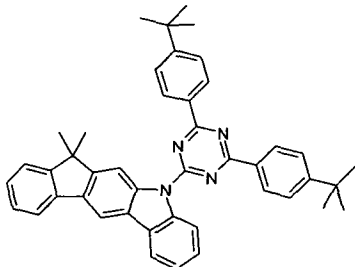
Beispiel 36: 10-[4,6-Bis-(4-tert-butyl-phenyl)-[1,3,5]triazin-2-yl]-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

Schritt a): 2,4-Bis-(4-tert-butyl-phenyl)-6-chlor-[1,3,5]triazin

5 5,7 g Magnesium (234,6 mmol) werden in einem 500 mL Vierhalskolben vorgelegt, und eine Lösung aus 50 g Brom-4-tert-butyl-benzol (234,6 mmol) in 200 ml THF wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. In einem zweiten Kolben wird Cyanchlorid (18,8 g, 102 mmol)

10 in 200 ml THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird das abgekühlte Grignard-Reagenz zugetropft und 12 h bei RT gerührt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit 150 ml HCl ml versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über

15 Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus EtOH umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 31 g (81,6 mmol, 80%).

Schritt b) 10-[4,6-Bis-(4-tert-butyl-phenyl)-[1,3,5]triazin-2-yl]-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

20 12,5 g (44 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-fluoren werden in 200 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 2,1 g NaH 60%ig in Mineralöl (52,7 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2,4-Bis-(4-tert-butyl-phenyl)-

30 6-chlor-[1,3,5]-triazin (20 g, 52,7 mmol) in 100 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 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

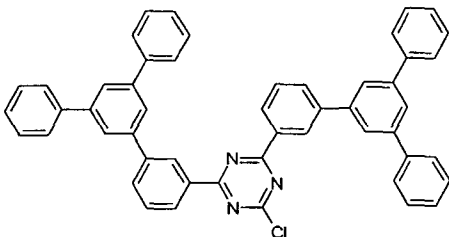
35 Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute 17 g, 60%. Die Reinheit beträgt 99,9%.

-116-

Beispiel 37: 10-(4,6-Bis-(3-([3,1';5,1'']terphen-1-yl)-phen-1-yl)-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

Schritt a): 2-Chlor-4,6-bis-(3-([3,1';5,1'']terphen-1-yl)-phen-1-yl)-1,3,5-triazin

5



10

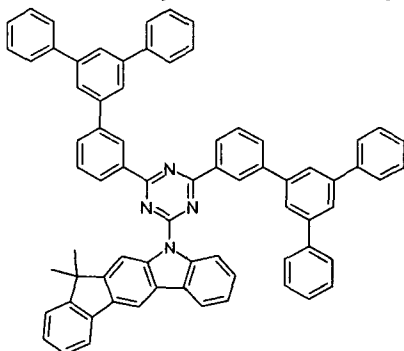
15

20

2,0 g Magnesium (81 mmol) werden in einem 500 mL Vierhalskolben vorgelegt, und eine Lösung von 31,2 g 5'-(3-Bromphenyl)-[1,1';3',1'']terphenyl (81 mmol) in 100 ml THF wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. In einem zweiten Kolben wird Cyanchlorid (6,4 g, 35 mmol) in 50 ml THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird das abgekühlte Grignard-Reagenz zugetropft und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit 150 mL HCl versetzt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 6,8 g (9,4 mmol, 28%).

25

Schritt b): 10-(4,6-Bis-(3-([3,1';5,1'']terphen-1-yl)-phen-1-yl)-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



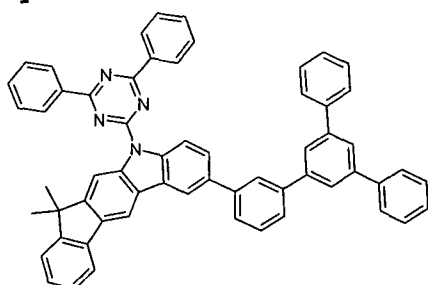
30

35

-117-

8,0 g (28 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-fluoren werden in 210 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 1,4 g NaH 60%ig in Mineralöl (35 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-[4,6-bis-5'-(3-bromphenyl)-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl]-[1,3,5]triazin (22,5 g, 31 mmol) in 250 mL Dimethylformamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 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 Rückstand wird aus Heptan/Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 12,2 g (13 mmol, 44%).

Beispiel 38: 7-(3-([3,1';5,1'']Terphen-1-yl)-phen-1-yl)-10-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

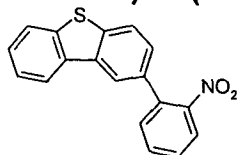


25,0 g (42,1 mmol) 7-Brom-10-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren und 19,9 g 3-([3,1';5,1'']terphen-1-yl)-phenyl-1-Pinacolyboronsäureester (46,3 mmol) werden in 80 mL Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 281 mL einer entgasten 2M K₂CO₃ und mit 2,4 g (2,1 mmol) Pd(PPh₃)₄ versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 80 °C für 48 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol aufgestockt und mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Heptan/Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 21,8 g (26,6 mmol, 63,2%).

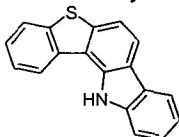
Beispiel 39: 12-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-7-thia-12-aza-indeno[1,2-a]fluoren

35

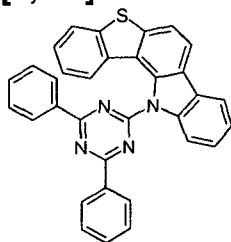
-118-

Schritt a): 2-(3-Nitro-phenyl)-dibenzothiophen

5 15,0 g 2-Bromdibenzothiophen (57,0 mmol) und 14,3 g 2-Nitrophenyl-
boronsäure (85,5 mmol) werden in 400 mL Toluol gelöst und entgast. Es
wird mit 370 mL einer entgasten 2M K_2CO_3 und mit 1,6 g $Pd(PPh_3)_4$ (1,4
mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei 80 °C für 48 h unter
Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol
10 aufgestockt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt.
Der Rückstand in Form eines gelblichen Öls wird ohne weitere Reinigung
in die Folgereaktion eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 16,9 g (55,4 mmol,
89 %).

Schritt b): 12H-7-Thia-12-aza-indeno[1,2-a]fluoren

15 21,0 g auf 2-(3-Nitrophenyl)-dibenzothiophen (68,8 mmol) werden in 140
mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst. 30 mL Triethylphosphit (172 mmol) werden
20 hinzugefügt. Nach 24 h bei 135 °C lässt man den Ansatz abkühlen und
rotiert ein. Der Rückstand wird durch eine Säulenchromatographie an
Kieselgel mit Heptan/Ethylacetat (3:1) gereinigt. Die Ausbeute beträgt
15,1 g (55,4 mmol, 81 %).

Schritt c): 12-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-7-thia-12-aza-indeno-[1,2-a]fluoren

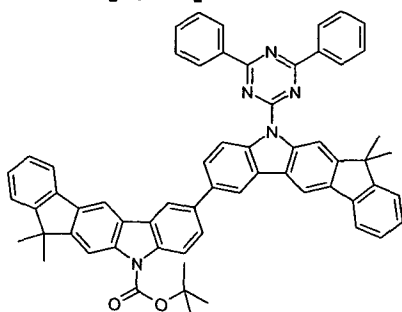
30 15,1 g (55,4 mmol) 12H-7-Thia-12-aza-indeno[1,2-a]fluoren werden in 315
mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 2,4 g
35 NaH 60%ig in Mineralöl (61 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur
wird eine Lösung von 2-Chlor-[4,6-bis-phenyl]-[1,3,5]triazin (17,8 g, 66,5

-119-

mmol) in 80 mL Dimethylformamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 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 Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt nach Sublimation 23,8 g (47,1 mmol, 85 %) mit einer Reinheit von 99,9%.

Beispiel 40: 7-{10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluorenyl}-12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

Schritt a): 7-{10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza indeno[2,1-b]fluorenyl}-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-carbonsäure-tert-butylester

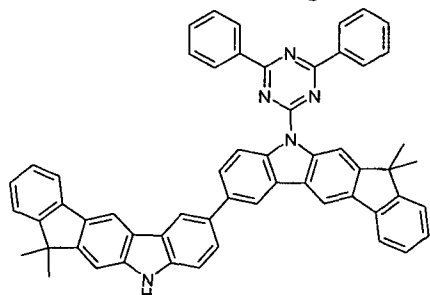


21,0 g (41,2 mmol) 12,12-Dimethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-carbonsäure-tert-butylester, 24,5 g (41,0 mmol) 7-Brom-10-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren und 4,8 g Natriumcarbonat werden in 500 ml Dioxan, 500 ml Toluol und 400 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 2,4 g (2,1 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 32,1 g (36 mmol, 87 %)

-120-

Schritt b): 7-{10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluorenyl}-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

5



10

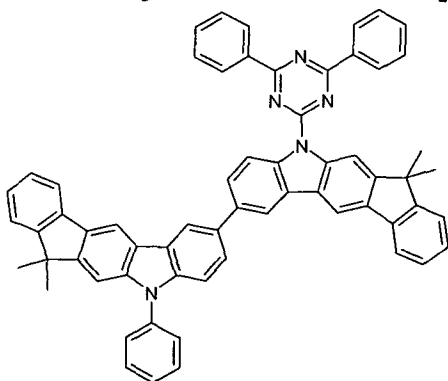
30,2 g (34,0 mmol) 7-{10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluorenyl}-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-carbonsäure-tert-butylester werden in 900 mL Toluol und 200 mL Anisol gelöst und anschließend mit 50 mL Trifluoressigsäure versetzt. Es wird bei 4 °C für 3 h gerührt und nach vollständigem Umsatz via Eiswasser und 20%iger NaOH-Lösung neutralisiert. Es wird mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 23,6 g (30 mmol, 88 %)

15

20

Schritt c): 7-{10-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluorenyl}-12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

25



30

21,0 g (26 mmol) 7-{10-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluorenyl}-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 2,8 g (27 mmol) Brombenzol und 6,8 g (71 mmol) NaOtBu werden in 1000 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,11 g (0,5 mmol) Pd(OAc)₂ und 0,33 ml einer 1M Tri-tert-butylphosphin-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abge-

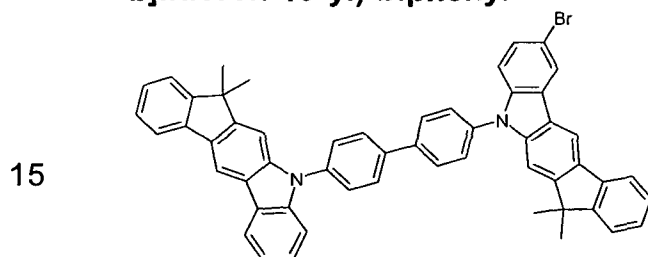
35

-121-

trennt, dreimal mit 100 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Ausbeute beträgt 15,3 g (18 mmol, 66,5 %).

5 **Beispiel 41 4-(7-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)- 4'-(12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-biphenyl**

10 **Schritt a): 4-(7-Brom-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)- 4'-(12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-biphenyl**



9,42 g (13,1 mmol) 4,4'-Bis(12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-biphenyl werden in 77 mL THF vorgelegt.

20 Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei -15 °C eine Lösung aus 2,36 g (13,2 mmol) NBS in 25 ml THF hinzu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h weiter bei dieser Temperatur.

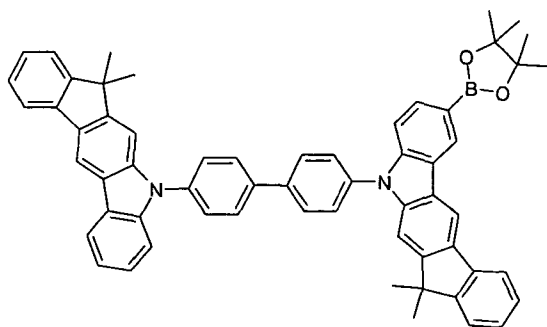
25 Anschließend wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Ethanol heiß ausgerührt und abgesaugt. Die Ausbeute beträgt 7,5 g (9,4 mmol, 72 %)

30 **Schritt b): 4-(7-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)- 4'-(12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-biphenyl**

35

-122-

5



10

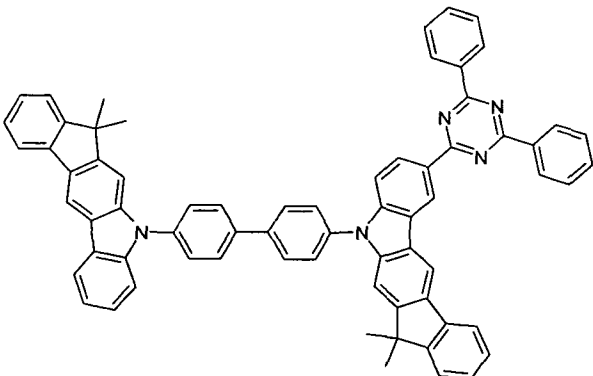
15

7,1 g (9,0 mmol) 4-(7-Brom-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-4'-(12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-biphenyl, 2,5 g (9,85 mmol) Bis(pinacolato)-diboran und 2,6 g (26 mmol) Kaliumacetat werden in 500 ml Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,22 g (0,27 mmol) 1,1-Bis-(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) Komplex mit Dichlormethan gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 150 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 6,8 g (8 mmol, 90 %).

20

Schritt c): 4-(7-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-4'-(12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-biphenyl

25



30

35

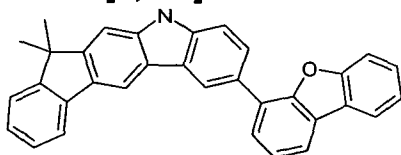
6,0 g (7,0 mmol) 4-(7-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-4'-(12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-biphenyl, 1,9 g (7,1 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin und 0,83 g (7,8 mmol) Natriumcarbonat werden in 400 ml Dioxan, 400 ml Toluol und 200 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,42 g (3,6 mmol)

-123-

Pd(PPh₃)₄ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Ausbeute beträgt nach Sublimation 5,2 g (5 mmol, 77 %) mit einer Reinheit von 99,9 %.

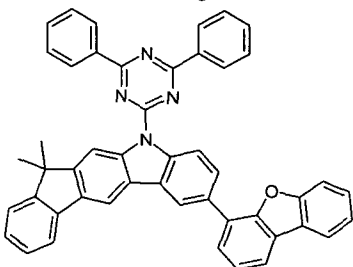
Beispiel 42: 7-Dibenzofuran-4-yl-10-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluorene

Schritt a): 7-Dibenzofuran-4-yl-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



32 g (90,6 mmol) 7-Brom-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 19,9 g (94 mmol) Dibenzofuran-4-boronsäure und 164 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung werden in 1640 mL Toluol und 164 mL Ethanol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1,9 g (1,6 mmol) Pd(PPh₃)₃ gegeben, und die 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 Trockene eingeeengt. Die Ausbeute beträgt 26,7 g (59 mmol), entsprechend 65 % der Theorie.

Schritt b): 7-Dibenzofuran-4-yl-10-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



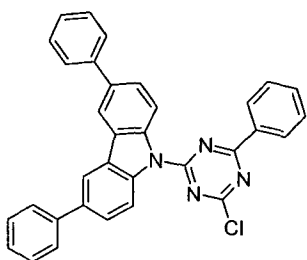
16,6 g (58,78 mmol) 7-Dibenzofuran-4-yl-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 225 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 2,8 g NaH 60%ig in Mineralöl (70

-124-

mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin (18,6 g, 66,2 mmol) in 75 mL Dimethylformamid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 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 eingeeignet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Dichlormethan / iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 18,3 g (27 mmol, 45,7%).

Beispiel 43: 10-[4-(3,6-Diphenyl-carbazol-9-yl)-6-phenyl-[1,3,5]triazin-2-yl]-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

Schritt a): 9-(4-Chlor-6-phenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-3,6-diphenyl-9H-carbazol



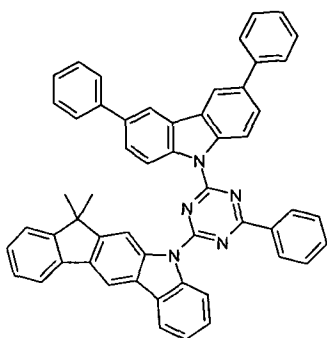
29,9 g (93,6 mmol) 3,6-Diphenyl-9H-carbazol werden in 660 mL THF unter Schutzatmosphäre gelöst und mit 7,49 g NaH 60%ig in Mineralöl (187mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2,4-Dichlor-6-phenyl-1,3,5-triazin (63,1 g, 279,3 mmol) in 300 mL THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 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 eingeeignet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Dichlormethan / iso-Propanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 28,4 g (56 mmol, 60%)

Schritt b): 10-[4-(3,6-Diphenyl-carbazol-9-yl)-6-phenyl-[1,3,5]triazin-2-yl]-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

35

-125-

5



10

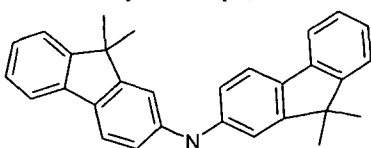
18,7 g (66,3 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 200 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 5,3 g NaH 60%ig in Mineralöl (73 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 9-(4-Chloro-6-phenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-3,6-diphenyl-9H-carbazol (40,5 g, 79,5 mmol) in 150 mL Dimethylformamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 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 Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Dichlormethan / iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 21,4 g (28 mmol, 42%).

15

20

Beispiel 44:**Schritt a): Bis-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin**

25



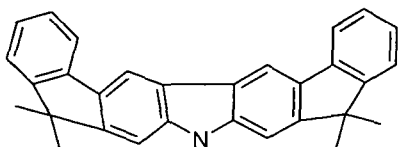
30

81 g 2-Brom-9,9-dimethyl-9H-fluoren (300 mmol), 93 g 2-Amino-9,9-dimethyl-9H-fluoren (444 mmol), 5 g DPPF (9 mmol), 2 g Palladium(II)-acetat und 86 g Natrium-tert-butylat (486 mmol) werden in 1,5L 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, über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand wird aus Heptan/Essigester umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 93 g (231 mmol, 77%).

35

-126-

Schritt b): Umsetzung von Bis-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin mit Palladium



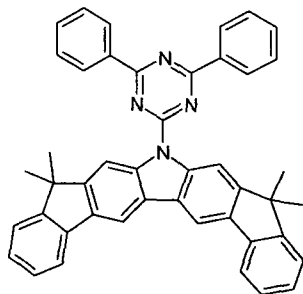
5

10 g (9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenyl-amin (35 mmol), 0,4 g Palladium(II)acetat (1,78 mmol) und 0,5 g Kaliumcarbonat (3,62 mmol) werden mit 35 mL Pivalinsäure versetzt und das Gemisch bei 120 °C für 9 h gerührt. Nach dieser Zeit erfolgt die Zugabe von 0,4 g Palladium(II)-acetat (1,78 mmol), und das Gemisch wird weiter bei 120 °C für 9 h gerührt. Dann werden 200 mL Dichlormethan und 0,1 M Na₂CO₃-Lösung zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 5 g (5 mmol, 50%).

10

15

Schritt c): Umsetzung mit Diphenyl-[1,3,5]triazin



20

25

25 g (62,5 mmol) von Produkt b) werden in 200 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 7,7 g NaH 60%ig in Mineralöl (194 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin (25 g, 68 mmol) in 300 mL Dimethylformamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 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 Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Dichlormethan / iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 17 g (27mmol, 44%).

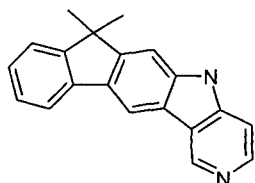
30

35

Beispiel 45: Bis-[3'-(10,10-dimethyl-10H-3,12-diaza-indeno[2,1-b]fluoren-12-yl)-biphenyl-3-yl]-methanon

Schritt a): 10,10-Dimethyl-10,12-dihydro-3,12-diaza-indeno[2,1-b]-fluoren

5



10

62,5 g 2-Brom-9,9-dimethyl-9H-fluoren (230 mmol), 29,6 g 3-Chlorpyridin-4-ylamin (230 mmol), 1,9 g (3,5 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen, 0,6 g Palladium(II)acetat (2,8 mmol) und 57,2 g Natrium-tert-butylat (598 mmol) werden in 1,5 L Toluol 18 h unter Schutzatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und

15

Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand (3-Chlor-pyridin-4-yl)-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin wird aus Toluol/Essigester umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 66,4 g (207 mmol, 90%).

20

42 g (3-Chlor-pyridin-4-yl)-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin (130 mmol), 1,46 g Palladium(II)acetat (6,5 mmol) und 75 g Natrium-tert-butylat (780 mmol), 7,8 ml 1 M Lösung $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ in Toluol (7,8 mmol) werden mit 500 mL Dioxan versetzt und das Gemisch unter Stickstoff bei 105 °C für 24 h gerührt. Dann werden 200 mL Dichlormethan und 0,1 M Na_2CO_3 -Lösung zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan

25

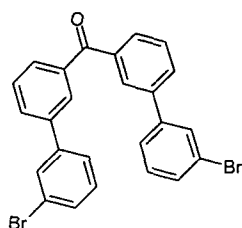
verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 18,5 g (65,1 mmol, 50%).

30

Schritt b): Bis-(3'-brom-biphenyl-3-yl)-methanon

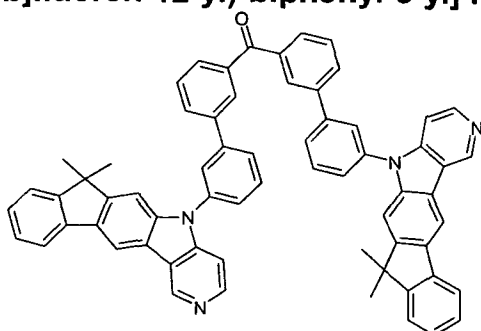
35

-128-



5 Aus einer Lösung von 31,5 g (101 mmol) 3,3'-Dibrom-biphenyl, 1 ml
 1,2-Dichlorethan und 30 ml 1,2-Dimethoxyethan in 300 ml THF und 2,8 g
 (115 mmol) Magnesium wird in der Siedehitze das entsprechende
 Grignard-Reagenz hergestellt. Zu dieser Grignard-Lösung wird bei 0-5 °C
 10 eine Lösung von 26,06 g (101 mmol) 3-Brom-3'-cyano-biphenyl in einer
 Mischung aus 130 ml THF und 130 ml Toluol während 20 min. zugetropft.
 Anschließend wird die Mischung 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach
 Abkühlen wird die Reaktionsmischung bis zur Trockene eingeeengt. Der
 Feststoff wird in 1100 ml NMP aufgenommen und mit 40 ml Wasser und 5
 15 ml Eisessig 24 h auf Rückfluss erhitzt. Es wird eine Mischung aus 600 ml
 Methanol und 600 ml 1N Salzsäure zugesetzt und der ausfallende Fest-
 stoff über Filtration abgetrennt und getrocknet. Das Rohprodukt wird drei-
 mal aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit >
 97 % nach HPLC beträgt 34,8 g (70,7 mmol) entsprechend 70,1 % der
 Theorie.

20 **Schritt c): Bis-[3'-(10,10-dimethyl-10H-3,12-diaza-indeno[2,1-
 b]fluoren-12-yl)-biphenyl-3-yl]-methanon**



25
 30 11,6 g (23,5 mmol) Bis-(3'-brom-biphenyl-3-yl)-methanon, 13,36 g (47
 mmol) 10,10-Dimethyl-10,12-dihydro-3,12-diaza-indeno[2,1-b]fluoren und
 29,2 g Rb_2CO_3 werden in 250 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser
 Suspension werden 0,95 g (4,2 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 12,6 ml eine 1M Tri-
 tert-butylphosphin Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h
 35 unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abge-

-129-

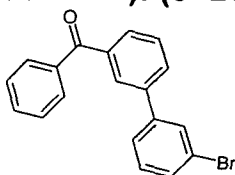
trennt dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol dreimal umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, man erhält 10,56 g (14,7 mmol) entsprechend 50 % der Theorie. Die Reinheit beträgt 99,9%.

5

Beispiel 46: [3'-(12,12-Dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-biphenyl-3-yl]-phenyl-methanon

Schritt a): (3'-Brom-biphenyl-3-yl)-phenyl-methanon

10



15

20

25

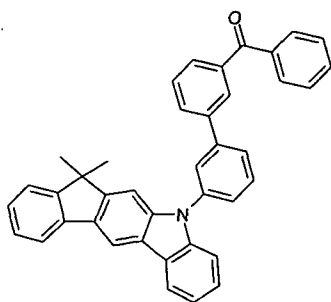
Aus einer Lösung von 31,5 g (101 mmol) 3,3'-Dibrom-biphenyl und 1 ml 1,2-Dichlorethan in 30 ml 1,2-Dimethoxyethan und 300 ml THF und 2,8 g (115 mmol) Magnesium wird in der Siedehitze das entsprechende Grignard-Reagenz hergestellt. Zu dieser Grignard-Lösung wird bei 0-5 °C eine Lösung von 10,4 g (101 mmol) Benzotrinitril in einer Mischung aus 130 ml THF und 130 ml Toluol während 20 min zugetropft. Anschließend wird die Mischung 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung bis zur Trockne eingeengt. Der Feststoff wird in 1000 ml NMP aufgenommen und mit 40 ml Wasser und 2 ml Eisessigsäure 12 h auf Rückfluss erhitzt. Es wird eine Mischung aus 600 ml Methanol und 600 ml 1N Salzsäure zugesetzt und der ausfallende Feststoff über

Filtration abgetrennt und getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit > 98 % nach HPLC beträgt 27,1 g (80,5 mmol) entsprechend 79,7 % der Theorie.

30

Schritt b): 3'-(12,12-Dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-biphenyl-3-yl]-phenyl-methanon

35



5

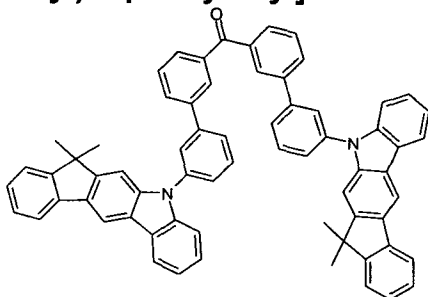
10

15

15,8 g (47 mmol) (3'-Brom-biphenyl-3-yl)-phenyl-methanon, 13,36 g (47 mmol) 10,10-Dimethyl-10,12-dihydro-3,12-diaza-indeno[2,1-b]fluorene und 29,2 g Rb_2CO_3 werden in 250 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,95 g (4,2 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 12,6 ml einer 1M Tri-tert-butylphosphin Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 150 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol dreimal umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, man erhält 14,2 g (26,3 mmol) entsprechend 56 % der Theorie. Die Reinheit beträgt 99,9%.

Beispiel 47: Bis-[3'-(12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-biphenyl-3-yl]-methanon

20



25

30

35

11,6 g (23,5 mmol) Bis-(3'-brom-biphenyl-3-yl)-methanon, 13,36 g (47 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluorene und 29,2 g Rb_2CO_3 werden in 250 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,95 g (4,2 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 12,6 ml eine 1M Tri-tert-butylphosphin Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol dreimal umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum

-131-

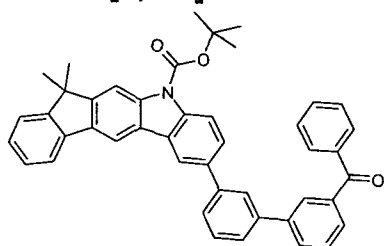
sublimiert, man erhält 14,56 g (16,2 mmol) entsprechend 70 % der Theorie. Reinheit beträgt 99,9%.

Beispiel 48: [3'-(12,12-Dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-7-yl)-biphenyl-3-yl]-phenyl-methanon

5

Schritt a): 7-(3'-Benzoyl-biphenyl-3-yl)-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluorene-10-carbonsäure-tert-butylester

10

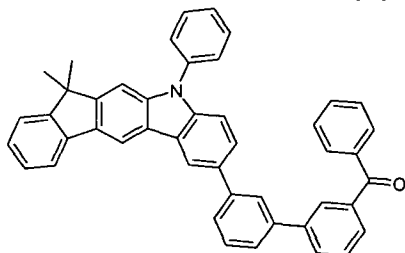


16,8 g (33,0 mmol) 12,12-Dimethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-carbonsäure-tert-butylester, 13,4 g (40 mmol) (3'-Brom-biphenyl-3-yl)-phenyl-methanon und 11,6 g Natriumcarbonat werden in 900 ml Dioxan, 900 ml Toluol und 400 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 4,2 g (3,6 mmol) Pd(PPh₃)₄ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 7 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt und mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 14,7 g (23 mmol), 70 % der Theorie.

Schritt b): [3'-(12,12-Dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-7-yl)-biphenyl-3-yl]-phenyl-methanon

25

30



12,8 g (20,1 mmol) 7-(3'-Benzoyl-biphenyl-3-yl)-12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-carbonsäure-tert-butylester werden in 250 ml Dichlormethan und 3 ml Anisol gelöst und anschließend mit 4,5 ml Trifluoressigsäure versetzt. Es wird bei 40 °C für 3 h gerührt und nach

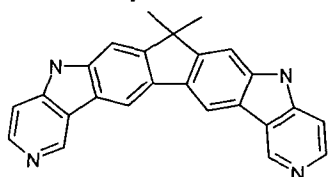
35

vollständigem Umsatz via Eiswasser und 20%iger NaOH-Lösung neutralisiert. Es wird mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet und via Umkristallisation aus Toluol aufgereinigt. Man erhält 9,6 g (17,9 mmol) (89%) des Produktes als Feststoff.

5 9,6 g (17,9 mmol) [3'-(12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-7-yl)-biphenyl-3-yl]-phenyl-methanon werden mit 3,14, g (20 mmol) Brombenzol in 300 mL Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 1,9 mL Tri-tert-Butylphosphin Lösung (1 M in Toluol), 214 mg (0,94 mmol) Pd(OAc)₂ und 5,4 g (56,7 mmol) NaOtBu versetzt und unter Rückfluss für
10 7 h gerührt. Es wird warm (45 °C) über Alox B filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird mit Toluol soxhletiert und aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Man erhält 7,4 g (12,1 mmol, 60%) des Produktes als weißen Feststoff. Abschließend wird im
15 Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%.

Beispiel 49:

Schritt a):

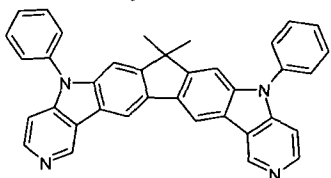


40,48 g 2,7-Dibrom-9,9-dimethyl-9H-fluoren (115 mmol), 29,6 g 3-Chlorpyridin-4-ylamin (230 mmol), 1,91 g (3,5 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, 0,64 g Palladium(II)acetat (2,8 mmol) und 57,2 g
25 Natrium-tert-butylat (598 mmol) werden in 1,6 L Toluol 24 h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit
30 Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der Rückstand N,N'-Bis-(3-chlor-pyridin-4-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2,7-diamin wird aus Toluol/Essigester umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 36,4 g (81 mmol, 70,8%).

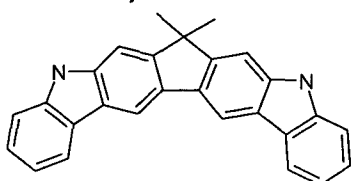
29 g N,N'-Bis-(3-chlor-pyridin-4-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2,7-diamin (65
35 mmol), 0,73 g Palladium(II)acetat (3,25 mmol) und 37,5 g Natrium-tert-

-133-

butylat (390 mmol), 3,9 ml 1 M Lösung P_{BU}-t₃ in Toluol (3,9 mmol) werden mit 300 mL Dioxan versetzt und das Gemisch unter Stickstoff bei 105 °C für 48 h gerührt. Dann werden 100 mL Dichlormethan und 0,1 M Na₂CO₃-Lösung zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 12,9 g (34,45 mmol, 53%).

Schritt b):

5,21 g (13,9 mmol) Produkt aus Schritt a) werden mit 4,39 mL (41,7 mmol) Brombenzol in 500 mL Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 1,94 mL (1,94 mmol / 1 M in Toluol) Tri-tert-butylphosphin, 249,8 mg Pd(OAc)₂ und 4,01 g (41,7 mmol) NaOt-Bu versetzt und unter Rückfluss für 12 h gerührt. Es wird warm (40 °C) über Alox B (Aktivitätsstufe 1) filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wird via Heptan/Toluol soxhletiert, aus Toluol umkristallisiert, und man erhält 4,75 g (9,2 mmol) (66 %) des Produktes als gelblichen Feststoff. Abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%.

Beispiel 50**Schritt a):**

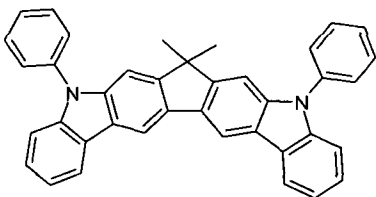
40,48 g 2,7-Dibrom-9,9-dimethyl-9H-fluoren (115 mmol), 21,4 g (21,5 mL) Anilin (230 mmol), 1,91 g (3,5 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, 0,64 g Palladium(II)acetat (2,8 mmol) und 57,2 g Natrium-tert-butylat (598 mmol) werden in 1,3 L Toluol 20 h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und

-134-

Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand N,N'-Bis-(2-chlor-phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2,7-diamin wird aus Toluol/Essigester umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 32,5 g (73 mmol, 63,5%).

5 28,9 g N,N'-Bis-(2-chlor-phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2,7-diamin (65 mmol), 0,73 g Palladium(II)acetat (3,25 mmol) und 37,5 g Natrium-tert-butylat (390 mmol), 3,9 ml 1 M Lösung $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ in Toluol (3,9 mmol) werden mit 300 mL Dioxan versetzt und das Gemisch unter Stickstoff bei 105 °C für 48 h gerührt. Dann werden 100 mL Dichlormethan und 0,1 M
10 Na_2CO_3 -Lösung zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 7,9 g (21,32 mmol, 57,3%).

15

Schritt b):

20

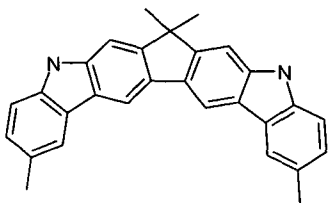
5,6 g (15 mmol) des Produkts aus Schritt a) werden mit 4,39 mL (41,7 mmol) Brombenzol in 300 mL Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 1,94 mL (1,94 mmol / 1 M in Toluol) Tri-tert-butylphosphin, 252 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 4,1 g (41,7 mmol) NaOt-Bu versetzt und unter Rückfluss für 10 h
25 gerührt. Es wird über Alox B (Aktivitätsstufe 1) filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird mit Toluol soxhletiert, aus Toluol/Heptan umkristallisiert und man erhält 5,7 g (10,9 mmol, 72,5%) des Produktes als weissen Feststoff. Abschließend wird im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%.

30

Beispiel 51**Schritt a):**

35

-135-



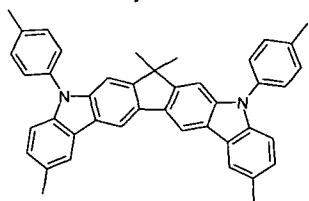
5 40,48 g 2,7-Dibrom-9,9-dimethyl-9H-fluoren (115 mmol), 24,7 g *p*-Toluidin (230 mmol), 1,91 g (3,5 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, 0,64 g Palladium(II)acetat (2,8 mmol) und 57,2 g Natrium-tert-butylat (598 mmol) werden in 1,3 L Toluol 20 h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser

10 verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand N,N'-Bis-(2-chlor-4-methyl-phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2,7-diamin wird aus Toluol/EtOH umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 29,95 g (63 mmol, 63,5%).

15 2,95 g N,N'-Bis-(2-chlor-phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2,7-diamin (63 mmol), 0,73 g Palladium(II)acetat (3,25 mmol) und 37,5 g Natrium-tert-butylat (390 mmol), 3,9 ml 1 M Lösung P(t-Bu)₃ in Toluol (3,9 mmol) werden mit 300 mL Dioxan versetzt und das Gemisch unter Stickstoff bei

20 105 °C für 48 h gerührt. Dann werden 100 mL Dichlormethan und 0,1 M Na₂CO₃-Lösung zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die

25 Ausbeute beträgt 15,1 g (37,5 mmol, 59,5%).

Schritt b):

30 6,8 g (17 mmol) des Produkts aus Schritt a) werden mit 4,4 mL (41,7 mmol) 4-Methylbrombenzol in 300 mL Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 1,94 mL (1,94 mmol / 1 M in Toluol) Tri-tert-butylphosphin, 252 mg

35 Pd(OAc)₂ und 4,1 g (41,7 mmol) NaOBu-t versetzt und unter Rückfluss für

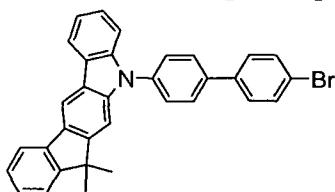
10 h gerührt. Es wird über Alox B (Aktivitätsstufe 1) filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird mit Toluol soxhletiert, aus Toluol/ Heptan umkristallisiert, und man erhält 4,8 g (8,3 mmol, 49 %) des Produktes als weißen Feststoff. Abschließend wird im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%.

5

Beispiel 52: Bis-biphenyl-4-yl-[4'-(12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-biphenyl-4-yl]-amin

Schritt a): 10-(4'-Brom-biphenyl-4-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno [2,1-b]fluoren

10

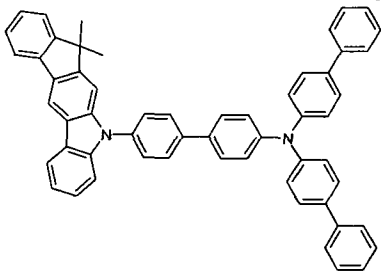


15

20 g (70,58 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-fluoren und 33 g (105,87 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl werden in Toluol gelöst und via Schutzgaseinleitung entgast. Anschließend wird mit 4,94 mL (4,94 mmol / 1 M Lösung in Toluol) Tri-tert-butylphosphin, 633,8 mg (2,82 mmol) Pd(OAc)₂ und 10,2 g (105,87 mmol) NaOtBu versetzt. Die Feststoffe werden zuvor entgast, die Reaktionsmischung wird nachentgast und anschließend unter Rückfluss für 5 h gerührt. Die warme Reaktionslösung wird über Alox B (Aktivitätsstufe 1) filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Nach Kristallisation aus Toluol erhält man 15,6 g (30,4 mmol) (43%) des Produktes als weißen Feststoff.

25

Schritt b): Bis-biphenyl-4-yl-[4'-(12,12-dimethyl-12H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-10-yl)-biphenyl-4-yl]-amin



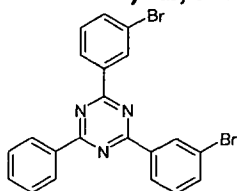
30

10 g (19,4 mmol) 10-(4'-Brom-biphenyl-4-yl)-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno [2,1-b]fluoren werden mit 9,6 g (30 mmol) Bis(4-

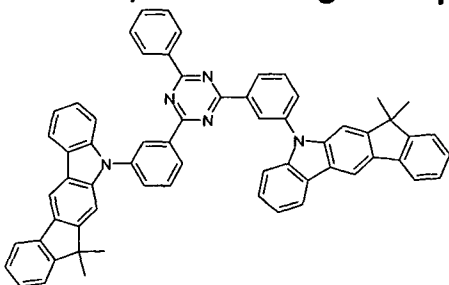
35

-137-

biphenyl)amine in 300 mL Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 1,94 mL (1,94 mmol / 1 M in Toluol) Tri-tert-butylphosphin, 252 mg Pd(OAc)₂ und 4,1 g (41,7 mmol) NaOt-Bu versetzt und bei Rückfluss für 10 h gerührt. Es wird über Alox B (Aktivitätsstufe 1) filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird mit Toluol soxhletiert, aus Toluol/Heptan umkristallisiert, und man erhält 6,7 g (8,9 mmol, 46 %) des Produktes als gelben Feststoff. Abschließend wird im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%.

Beispiel 53:**Schritt a): 2,4-Bis-(3-brom-phenyl)-6-phenyl-[1,3,5]triazine**

49 ml (392 mmol) Benzoylchlorid, 52,3 g (392 mmol) AlCl₃ und 8,5 ml Thionylchlorid werden unter Schutzgasatmosphäre in 500 ml 1,2-Dichlorbenzol vorgelegt. Über einen Tropftrichter werden bei Raumtemperatur 150 g (824 mmol) Brombenzonnitril, gelöst in 300 ml 1,2-Dichlorbenzol zu dieser Lösung zugetropft, anschließend 1 h bei 100 °C gerührt, dann 18 h bei 40 °C gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch mit 1,5 L MeOH versetzt und der Rückstand getrennt. Der Rückstand wird mit MeOH heiß ausgerührt. Man erhält 59 g (126 mmol) (32 %) des Produktes.

Schritt b): Umsetzung mit Diphenyl-[1,3,5]triazin

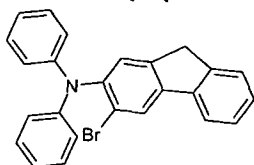
10,9 g (23,5 mmol) 2,4-Bis-(3-brom-phenyl)-6-phenyl[1,3,5]triazin, 13,3 g (47 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren und 29,2 g Rb₂CO₃ werden in 250 mL p-Xylol

-138-

suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,95 g (4,2 mmol) Pd(OAc)₂ und 12,6 ml eine 1M Tri-tert-butylphosphin Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol dreimal umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Man erhält 13,1 g (15 mmol) entsprechend 53% der Theorie. Die Reinheit beträgt 99,9%.

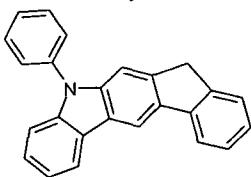
10 Beispiel 54:

Schritt a): (3-Brom-9H-fluoren-2-yl)-diphenyl-amin



Eine gut gerührte Suspension von 47,7 g (234 mmol) Iodbenzol, 26 g (100 mmol) 3-Brom-9H-fluoren-2-yl-amin und 416,4 g (1961 mmol) Kaliumphosphat in 1170 ml Dioxan und wird mit 8,0 g (42,2 mmol) Kupfer(I)iodid und 11,7 ml (97,5 mmol) *trans*-Cyclohexandiamin versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, dreimal mit 50 ml Toluol, dreimal mit 50 ml Ethanol:Wasser (1:1, v:v) und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen. Ausbeute: 33 g (80 mmol), 80 %.

Schritt b): 10-Phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren



14,4 g (35 mmol) (3-Brom-9H-fluoren-2-yl)-diphenyl-amin, 0,4 g Palladium(II)acetat (1,78 mmol) und 0,5 g Kaliumcarbonat (3,62 mmol) werden mit 35 ml Pivalinsäure versetzt und das Gemisch bei 120 °C für 9 h gerührt. Nach dieser Zeit erfolgt die Zugabe von 0,4 g Palladium(II)-acetat (1,78 mmol), und das Gemisch wird weiter bei 120 °C für 9 h gerührt. Dann werden 200 ml Dichlormethan und 0,1 M Na₂CO₃-Lösung

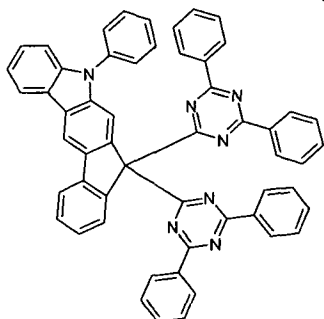
-139-

zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 4,7 g (14 mmol, 42%).

5

Schritt c): Umsetzung mit Chlor-4,6-diphenyl-(1,3,5)-triazin

10



31,4 g (95 mmol) 10-Phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 1500 mL trockenem THF gelöst, bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 420 mL (840 mmol) einer 2 M Lösung von n-Butyllithium in Cyclohexan zugetropft, nach 1 h wird 63,4 g (237 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-(1,3,5)-triazin, gelöst in 800 ml trockenem THF, zugetropft, innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute 53 g (68 mmol), 72,0 %, Reinheit 99,9 % ig (HPLC).

20

Beispiel 55: Herstellung von vakuumverdampften OLEDs

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

25

In den folgenden Beispielen V1 bis E106 (siehe Tabellen 2 und 3) 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-ethylendioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten

35

Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / optionale Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) / optionale Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) /
5 Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 2 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten
10 Materialien sind in Tabelle 4 gezeigt.

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

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet
25 aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) sowie die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte von einer bestimmten Startleuchtdichte aus auf einen gewissen Anteil abgesunken ist. Die Angabe LD50 bedeutet, dass es sich
30 bei der genannten Lebensdauer um die Zeit handelt, bei der die Leuchtdichte auf 50% der Startleuchtdichte abgefallen ist, also von z.B. 4000 cd/m² auf 2000 cd/m². Die Werte für die Lebensdauer können mit Hilfe dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für
35 andere Startleuchtdichten umgerechnet werden. Hierbei ist die

Lebensdauer für eine Startleuchtdichte von 1000 cd/m² eine übliche Angabe.

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Beispiel V1-V22 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E106 zeigen Daten von OLEDs, in welchen erfindungsgemäße Materialien eingesetzt werden.

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 3 gezeigten Ergebnisse 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.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Elektronentransportmaterial

Die OLEDs V1-V3, V9 sind Vergleichsbeispiele, in denen die Materialien Alq₃, ETM1 und ST1 gemäß dem Stand der Technik als Elektronentransportmaterialien eingesetzt werden. Als Emitter kommen das blau emittierende Material D1 sowie die grün emittierende Materialien D2 und TEG1 zum Einsatz, welche in die Matrixmaterialien H1, H2 bzw. H4 eindotiert sind.

Die blau emittierenden OLEDs V1, V2, E1, E3 und E5 zeigen eine vergleichbare Lebensdauer von etwa 150 h bei einer Starthelligkeit von 6000 cd/m². Dies entspricht ca. 5500 h bei einer Starthelligkeit von 1000 cd/m², wenn man dem Fachmann bekannte Umrechnungsformeln zu Grunde legt. Die grün emittierenden OLEDs V3 und E2 zeigen eine vergleichbare Lebensdauer von etwa 470 h bei einer Starthelligkeit von 25000 cd/m², was einer Lebensdauer von ca. 300.000 h bei 1000 cd/m² entspricht.

-142-

Die OLEDs E1-E3 sowie E5 enthalten die erfindungsgemäße Verbindung H4 bzw. H7 als Elektronentransportmaterial. Man sieht, dass sich durch Einsatz von H4 eine deutliche Steigerung der Effizienz sowie eine Verbesserung der Betriebsspannung erzielen lässt. Vergleicht man die
5 OLEDs V1 und E1 bzw. V3 und E2, so sieht man, dass sich die Betriebsspannung durch den Einsatz von H4 im Fall grüner Emission um 0,8 V und im Fall blauer Emission um 2,1 V verbessert. Zusammen mit der deutlichen Steigerung der externen Quanteneffizienz (von 5% auf 6,3% im Fall grüner bzw. 4,2% auf 6,7% im Fall blauer Emission) erhält man eine
10 starke Verbesserung der Leistungseffizienz um einen Faktor von 1,5 bei grüner bzw. 2,5 bei blauer Emission.

Auch beim Einsatz einer gemischten H4:LiQ Schicht im Verhältnis 50:50 Vol% ergibt sich eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik. Man erhält bei Verwendung von H4 in blau emittierenden
15 OLEDs im Vergleich mit ETM1 eine um 0,6 V niedrigere Betriebsspannung, eine verbesserte externe Quanteneffizienz (von 6,3% auf 7,2%) und damit eine deutlich verbesserte Leistungseffizienz. Die Steigerung beträgt hier etwa 30% (Vergleich von Bsp. E3 mit Bsp. V2).

Bei Verwendung einer Emissionsschicht mit dem grün emittierenden phosphoreszenten Dotanden TEG1 erhält man durch Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung H7 als Elektronentransport- und LiQ als Elektroneninjektionsschicht eine deutlich verbesserte Lebensdauer bei
20 einer leicht verringerten Leistungseffizienz (Beispiele V9 und E6).

Durch den Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen in der Elektronentransportschicht von OLEDs lassen sich somit deutliche Steigerungen hinsichtlich Betriebsspannung, externer Quanteneffizienz
30 und damit vor allem auch der Leistungseffizienz erzielen. Weiterhin erhält man verbesserte Lebensdauern im Falle phosphoreszenter Dotanden.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Lochtransport- bzw. Elektronenblockiermaterialien

35

5 Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen Materialien gewinnbringend auf der Lochtransportseite von OLEDs, genauer als Lochtransport- bzw. Elektronenblockiermaterialien, einsetzen. Dies ist anhand der Beispiele E4, E7-E15 und E74-77 gezeigt. Die Vergleichsbeispiele V1-V3, V6, V9, V12 und V20 gemäß dem Stand der Technik enthalten das Material HTM1 bzw SpNPB als Lochtransport- und NPB bzw. EBM1 als Elektronenblockiermaterial.

10 Vergleicht man Beispiel E4 mit Beispiel V3, so sieht man, dass sich die Betriebsspannung durch Einsatz des erfindungsgemäßen Materials HTM2 in der Lochtransportschicht um 0,5 V senken lässt, was in Verbindung mit der leicht verbesserten Quanteneffizienz zu einer Verbesserung der Leistungseffizienz von 10,7 lm/W auf 12,1 lm/W, also um etwa 15%, führt.

15 Verwendet man HTM3 als Elektronenblockiermaterial, so ergibt sich gegenüber NPB ebenfalls eine leichte Verbesserung der Betriebsspannung und Leistungseffizienz (Vergleich von Bsp. E7 mit Bsp. V2 bzw. Bsp. E8 mit Bsp. V3). Viel wesentlicher ist allerdings, dass sich die Lebensdauer durch Einsatz von HTM3 bei blauer Emission (Bsp. E7) auf etwa 7400 h bei 1000 cd/m², also um ca. 40 % gegenüber NPB steigern lässt. Im Fall grüner Emission ist die Verbesserung der Lebensdauer etwas geringer, man erhält eine Steigerung um etwa 25 %, was einer Lebensdauer von ca. 375.000 h für Beispiel E8 entspricht. Ähnliche Verbesserungen sieht man beim Einsatz von HTM5 als Elektronenblockiermaterial (E14 und E15).

25 In phosphoreszenten OLEDs zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen vor allem eine deutliche Verbesserung der Leistungseffizienz um bis zu 25%, wobei die Lebensdauer ebenfalls leicht verbessert wird (Beispiele V9 und E11 bzw. E15). Besonders zu erwähnen ist, dass sich die Verbindung HTM4 auch als Einzelschicht verwenden lässt, was den Prozessieraufwand deutlich reduziert. Hierbei erhöht sich die Leistungseffizienz um fast 15%, während die Lebensdauer gegenüber dem Stand der Technik in etwa gleich bleibt (Beispiele V9 und E12).

35

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

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich weiterhin als Matrixmaterialien (Hostmaterialien, Wirtsmaterialien) für phosphoreszierende Dotanden einsetzen. Als Einzelmaterialien oder auch in Kombination mit
10 CBP kommen die Verbindungen H4-H27, H31-H42 sowie H44-H48 zum Einsatz. Als Vergleich gemäß dem Stand der Technik werden die Verbindung ST1 und Ket1 verwendet. Es werden OLEDs mit dem grün emittierenden Dotanden TEG1 sowie den rot emittierenden Dotanden TER1 und TER2 verglichen.

15 Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen ergeben sich deutliche Verbesserungen hinsichtlich Effizienz, Betriebsspannung sowie Lebensdauer im Vergleich zur Verwendung von ST1 bzw. Ket1 gemäß dem Stand der Technik (siehe Tabelle 3). Besonders die Steigerung der
20 Leistungseffizienz bei gleichzeitiger Verbesserung der Lebensdauer ist hervorzuheben, da vor allem in mobilen Geräten der Energieverbrauch eine wesentliche Rolle spielt. Hierbei ist bereits eine Verbesserung um 10% als signifikante Steigerung anzusehen.

25 So erhält man bei Verwendung der rot phosphoreszierenden Dotanden TER1 und TER2 in Kombination mit H4 als Matrixmaterial eine Verringerung der Betriebsspannung von bis zu 1,7 V, eine Steigerung der Stromeffizienz um etwa 5% und damit eine deutliche Steigerung der
30 Leistungseffizienz um etwa 45%. Gleichzeitig erhält man eine um fast 30% gesteigerte Lebensdauer (Vergleich von Bsp. V5 mit Bsp. E17). Auch bei Verwendung von zwei Matrixmaterialien zeigt die Verbindung H4 deutliche Vorteile gegenüber ST1 gemäß dem Stand der Technik (Vergleich von Bsp. V6 mit Bsp. E18). Die Verbesserung in der Lebensdauer beträgt hier
35 20%, während sich die Leistungseffizienz um etwa 15% erhöht.

5 Noch deutlich stärkere Verbesserungen lassen sich durch den Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen in Bauteilen mit grün phosphoreszierenden Dotierstoffen erzielen. Obwohl hier bereits die Verbindung ST1 gemäß dem Stand der Technik gute Effizienzen von bis zu 37 lm/W, 55 cd/A und 27.000 h Lebensdauer ergibt (Bsp. V7 und V8), lässt sich durch Einsatz der Verbindung H4 die Leistungseffizienz auf 50 lm/W steigern (Bsp. E20). Als beste Lebensdauer erhält man 51.000 h bei Einsatz von H11 mit ST1 als Lochblocker (Bsp. E33), bzw. 47000h ohne Lochblocker (Bsp. E34). Es ist zu betonen, dass Bsp. E33 mit der besten Lebensdauer eine um mehr als 40% verbesserte Leistungseffizienz gegenüber dem Stand der Technik aufweist.

15 Durch Einsatz einer Elektronentransportschicht bestehend aus ST1 und einer 3 nm dicken Elektroneninjectionsschicht aus LiQ lässt sich in Verbindung mit Material H4 als Matrixmaterial (Bsp. E26) eine außerordentlich hohe Leistungseffizienz von 59 lm/W erzielen, wobei die Lebensdauer mit 30.000 h immer noch über dem besten Wert von OLEDs gemäß dem Stand der Technik liegt (27000 h, Bsp. V7).

20 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 Verwendung von erfindungsgemäßen Materialien ist vor allem auf die deutliche Verbesserung der Betriebsspannung zurückzuführen.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Komponente in Mixed Matrix Systemen

30 Mixed Matrix Systeme, d.h. OLEDs mit einer Emissionsschicht bestehend aus drei oder mehr Komponenten, zeigen gegenüber Systemen mit Einzelmatrixmaterialien teilweise deutliche Vorteile. Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich auch in solchen Systemen gewinnbringend einsetzen. Gegenüber Mixed Matrix Komponenten gemäß dem Stand der Technik ergeben sich deutliche Verbesserungen hinsichtlich Effizienz, Spannung und Lebensdauer. Als Verbindungen gemäß dem

Stand der Technik werden die Materialien CBP, TCTA und FTPH verwendet (siehe Tabelle 4). Die entsprechenden OLEDs sind mit V6, V10 sowie V13-V18 bezeichnet. Als erfindungsgemäße Materialien werden die Verbindungen H17, H28-H30 und H43 in Kombination mit den Matrixmaterialien ST1, Ket1 sowie DAP1 eingesetzt. Die entsprechenden OLEDs sind mit E60-E72 und E78 bezeichnet.

Es werden zuerst Mixed Matrix Systeme mit dem grün emittierenden Dotanden TEG1 verglichen. Bei Austausch von CBP bzw. TCTA gegen die erfindungsgemäßen Verbindungen H28, H29 und H30 (vgl. der Beispiele E60-E63 mit V10 bzw. V18) erhält man bei Vergleich der besten OLED gemäß dem Stand der Technik (V10) mit der schlechtesten OLED enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung (E61) eine Verbesserung der Betriebsspannung um 0,9V, eine Steigerung der Leistungseffizienz um ca. 30% und eine Erhöhung der Lebensdauer um 30%. Die OLED enthaltend H30 (E63) zeigt sogar eine Verbesserung um 1,1V in der Betriebsspannung, ca. 60% in der Leistungseffizienz und 60% in der Lebensdauer. Ähnliche Verbesserungen ergeben sich auch, wenn anstatt ST1 die Matrixmaterialien Ket1 bzw. DAP1 eingesetzt werden (vgl. Beispiele V13-V17 und E64-E68).

In rot emittierenden Mixed Matrix Systemen erhält man ebenfalls signifikante Verbesserungen (vgl. Beispiel V6 mit E69-E72). Als ein Beispiel sei hier die Verwendung der Pyridin substituierten Verbindung H17 erwähnt. Beim Ersatz von CBP gegen H17 erhält man eine Verbesserung der Spannung um 0,8V, eine Erhöhung der Leistungseffizienz um ca. 30% und eine um ca. 60% gesteigerte Lebensdauer (vgl. Beispiel V6 mit E72).

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Materialien in Mixed Matrix Systemen erhält man also deutliche Verbesserungen hinsichtlich Spannung, Effizienz und vor allem auch Lebensdauer der OLEDs. Diese Verbesserungen lassen sich in Kombination mit sehr unterschiedlichen Matrixmaterialklassen erreichen (Ketone Ket1, Spiro-Triazine ST1, Diazaphosphole DAP1). Es kann somit davon ausgegangen werden, dass

sich ähnliche Verbesserungen auch durch Kombination der erfindungsgemäßen Verbindungen mit anderen Materialklassen erzielen lassen.

Tabelle 2: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HIL Dicke	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke	
5	V1	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	NPB 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	V2	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	NPB 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	V3	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
10	V4	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	V5	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
	V6	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
15	V7	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	V8	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	V9	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
20	V10	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	V11	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	V12	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
25	V13	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:FTPh:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
	V14	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:FTPh:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
	V15	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:TCTA:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
	V16	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:CBP:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
30	V17	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	DAP1:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	V18	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:TCTA:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
35	V19	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	Ket1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

5
10
15
20
25
30
35

V20	HIL1 5nm	SpNB P 40nm	---	NPB 20nm	H2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---
V21	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V22	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E1	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	NPB 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	H4 20nm	LiF 1nm
E2	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	H4 20nm	LiF 1nm
E3	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	NPB 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	H4:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E4	HIL1 5nm	HTM2 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1nm
E5	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	NPB 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	H7:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E6	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H7 40 nm	LiQ 3nm
E7	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM3 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E8	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM3 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1nm
E9	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM4 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E10	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM4 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1nm
E11	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM4 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E12	HIL1 5nm	---	---	HTM4 200nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E13	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM5 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E14	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM5 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1nm
E15	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM5 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E16	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H4:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1 nm
E17	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H4:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1 nm
E18	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H4:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10 nm	Alq3 20nm	LiF 1 nm
E19	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---

	E20	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E21	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H5:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E22	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H5:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
5	E23	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H6:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E24	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H6:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E25	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30nm	H4 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
10	E26	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3 nm
	E27	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H4:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10 nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1 nm
	E28	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H4:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
15	E29	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H9:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E30	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H9:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E31	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H10:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
20	E32	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H10:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1 nm
	E33	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H11:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E34	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H11:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
25	E35	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H11:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1 nm
	E36	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H11:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1 nm
	E37	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H12:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E38	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H13:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
30	E39	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H14:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E40	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H15:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E41	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H16:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
35	E42	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H17:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---

-150-

	E43	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H18:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E44	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H19:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1 nm
	E45	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H19:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1 nm
5	E46	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H19:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1 nm
	E47	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H20:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E48	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H21:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
10	E49	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H21:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E50	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H22:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E51	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H23:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
15	E52	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H24:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E53	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H25:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E54	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H25:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
20	E55	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H26:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E56	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H26:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1 nm
	E57	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H26:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1 nm
25	E58	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H27:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E60	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:H28:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E61	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:H28:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E62	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:H29:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
30	E63	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:H30:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E64	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:H28:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
	E65	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:H28:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
35	E66	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:H30:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm

5

10

15

20

25

30

35

E67	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	DAP1:H28:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E68	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	DAP1:H30:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E69	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:H28:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E70	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:H29:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E71	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:H30:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E72	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:H17:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E73	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H8:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E74	HIL1 5nm	SpNB P 40nm	---	HTM6 20nm	H2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E75	HIL1 5nm	SpNB P 40nm	---	HTM7 20nm	H2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E76	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM8 90nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E77	---	HTM1 20nm	---	HTM8 20nm	ST1:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E78	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:H43:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E79	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H32:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E80	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H32:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E81	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H32:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E82	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H33:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E83	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H34:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E84	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H35:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E85	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H36:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E86	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H31:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E87	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H31:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E88	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H37:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

5

10

15

20

25

E89	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H37:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E90	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H38:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E91	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H39:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E92	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H40:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E93	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H41:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E94	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H41:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E95	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H41:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E96	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H42:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E97	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H44:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E98	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H45:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E99	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H46:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E100	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H47:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E101	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H47:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E102	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H48:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E103	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H48:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E104	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H48:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E105	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H7:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

Tabelle 3: Daten der OLEDs

30

35

Bsp.	Spannung für 1000 cd/m ²	Effizienz bei 1000 cd/m ²	Effizienz bei 1000 cd/m ²	EQE bei 1000 cd/m ²	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	LD50 ab 1000 cd/m ²
V1	6.4 V	5.1 cd/A	2.5 lm/W	4.2%	0.142/0.151	5500 h
V2	4.7 V	8.1 cd/A	5.4 lm/W	6.3%	0.142/0.155	5200 h
V3	5.0 V	17.1 cd/A	10.7 lm/W	5.0%	0.28/0.61	30000 h
V4	5.0 V	7.2 cd/A	4.5 lm/W	12.0%	0.69/0.31	14000 h
V5	6.5 V	9.0 cd/A	4.3 lm/W	8.3%	0.66/0.33	18000 h
V6	5.2 V	8.1 cd/A	4.9 lm/W	11.4%	0.68/0.32	15000 h

5

10

15

20

25

30

35

V7	4.7 V	55 cd/A	37 lm/W	15.4%	0.36/0.61	27000 h
V8	4.6 V	54 cd/A	37 lm/W	15.0%	0.37/0.60	24000 h
V9	3.6 V	52 cd/A	45 lm/W	14.6%	0.37/0.60	31000 h
V10	4.4 V	48 cd/A	34 lm/W	13.3%	0.37/0.60	37000 h
V11	4.2 V	52 cd/A	39 lm/W	14.5%	0.36/0.60	25000 h
V12	4.1 V	50 cd/A	38 lm/W	13.9%	0.37/0.61	23000 h
V13	4.3 V	45 cd/A	33 lm/W	12.6%	0.36/0.61	39000 h
V14	4.0 V	46 cd/A	36 lm/W	12.8%	0.36/0.61	34000 h
V15	3.9 V	42 cd/A	34 lm/W	11.6%	0.35/0.60	14000 h
V16	4.1 V	44 cd/A	34 lm/W	12.3%	0.36/0.61	25000 h
V17	4.6 V	47 cd/A	32 lm/W	13.2%	0.36/0.60	43000 h
V18	4.2 V	43 cd/A	32 lm/W	12.0%	0.35/0.60	17000 h
V19	3.9 V	41 cd/A	33 lm/W	11.0%	0.36/0.61	22000 h
V20	4.3 V	9.8 cd/A	7.1 lm/W	7.6%	0.14/0.16	7600 h
V21	4.5 V	53 cd/A	37 lm/W	14.9%	0.36/0.61	27000 h
V22	4.5 V	53 cd/A	37 lm/W	14.7%	0.37/0.60	25000 h
E1	4.3 V	8.6 cd/A	6.3 lm/W	6.7%	0.142/0.153	5100 h
E2	4.2 V	21.5 cd/A	16.1 lm/W	6.3%	0.29/0.60	290000 h
E3	4.1 V	9.3 cd/A	7.1 lm/W	7.2%	0.142/0.154	5400 h
E4	4.5 V	17.4 cd/A	12.1 lm/W	5.1%	0.28/0.60	375000 h
E5	4.5 V	8.8 cd/A	6.1 lm/W	7.1 %	0.142/0.153	5300 h
E6	3.7 V	49 cd/A	42 lm/W	13.8%	0.37/0.60	39000 h
E7	4.6 V	8.4 cd/A	5.7 lm/W	6.5%	0.142/0.152	7400 h
E8	4.8 V	17.8 cd/A	11.6 lm/W	5.2%	0.142/0.153	375000 h
E9	4.4 V	9.3 cd/A	6.6 lm/W	7.2%	0.142/0.155	7800 h
E10	4.9 V	17.9 cd/A	11.5 lm/W	5.1 %	0.28/0.61	390000 h
E11	3.5 V	59 cd/A	53 lm/W	16.4%	0.36/0.59	33000 h
E12	3.6 V	58 cd/A	51 lm/W	16.2%	0.37/0.60	32000 h
E13	4.5 V	9.0 cd/A	7.0 lm/W	7.2%	0.142/0.155	6900 h
E14	4.9 V	17.3 cd/A	11.1 lm/W	5.0 %	0.28/0.61	370000 h
E15	3.4 V	62 cd/A	57 lm/W	17.4%	0.37/0.60	35000 h
E16	4.7 V	7.1 cd/A	4.7 lm/W	11.8%	0.69/0.31	15000 h
E17	4.8 V	9.5 cd/A	6.2 lm/W	8.7%	0.66/0.33	23000 h
E18	4.7 V	8.6 cd/A	5.7 lm/W	12.0%	0.69/0.32	18000 h
E19	3.8 V	57 cd/A	47 lm/W	15.9%	0.37/0.61	38000 h
E20	3.4 V	54 cd/A	50 lm/W	15.2%	0.37/0.61	33000 h
E21	4.0 V	58 cd/A	46 lm/W	16.1%	0.38/0.59	41000 h
E22	3.7 V	53 cd/A	45 lm/W	14.8%	0.37/0.60	35000 h
E23	3.9 V	54 cd/A	43 lm/W	15.3%	0.37/0.61	36000 h
E24	3.5 V	53 cd/A	48 lm/W	14.9%	0.37/0.60	29000 h
E25	3.6 V	56 cd/A	49 lm/W	15.7%	0.38/0.60	32000 h
E26	2.9 V	54 cdy/A	59 lm/W	15.1%	0.37/0.60	30000 h
E27	4.7 V	8.0 cd/A	5.3 lm/W	11.3%	0.68/0.32	21000 h
E28	3.7 V	52 cd/A	44 lm/W	14.4%	0.37/0.60	48000 h
E29	3.8 V	59 cd/A	49 lm/W	16.5%	0.37/0.60	38000 h

	E30	3.6 V	56 cd/A	48 lm/W	15.5%	0.36/0.60	36000 h
	E31	3.6 V	46 cd/A	40 lm/W	12.6%	0.36/0.59	24000 h
	E32	5.3 V	9.2 cd/A	5.5 lm/W	8.5%	0.66/0.33	23000 h
	E33	3.5 V	58 cd/A	52 lm/W	16.0%	0.35/0.59	51000 h
	E34	3.4 V	55 cd/A	51 lm/W	15.2%	0.35/0.59	47000 h
5	E35	4.1 V	7.5 cd/A	5.7 lm/W	12.6%	0.69/0.31	22000 h
	E36	4.3 V	8.8 cd/A	6.4 lm/W	8.1%	0.66/0.33	27000 h
	E37	4.1 V	47 cd/A	36 lm/W	13.0%	0.36/0.59	34000 h
	E38	3.6 V	45 cd/A	39 lm/W	12.4%	0.36/0.60	21000 h
	E39	3.6 V	53 cd/A	46 lm/W	14.9%	0.36/0.60	31000 h
	E40	3.5 V	58 cd/A	52 lm/W	16.2%	0.36/0.60	28000 h
10	E41	3.6 V	42 cd/A	37 lm/W	11.7%	0.37/0.61	22000 h
	E42	3.9 V	46 cd/A	37 lm/W	12.9%	0.36/0.60	44000 h
	E43	3.8 V	43 cd/A	36 lm/W	11.9%	0.35/0.59	20000 h
	E44	4.1 V	8.1 cd/A	6.2 lm/W	13.6%	0.69/0.31	22000 h
	E45	4.3 V	9.9 cd/A	7.2 lm/W	9.1%	0.66/0.33	23000 h
	E46	4.0 V	9.3 cd/A	7.3 lm/W	13.1%	0.68/0.32	31000 h
	E47	3.8 V	47 cd/A	39 lm/W	13.0%	0.36/0.60	29000 h
15	E48	3.4 V	45 cd/A	42 lm/W	12.7%	0.36/0.59	25000 h
	E49	3.7 V	49 cd/A	42 lm/W	13.5%	0.36/0.59	28000 h
	E50	3.7 V	55 cd/A	47 lm/W	15.3%	0.37/0.60	40000 h
	E51	3.8 V	44 cd/A	36 lm/W	12.4%	0.36/0.61	27000 h
	E52	4.1 V	59 cd/A	45 lm/W	16.4%	0.36/0.60	35000 h
	E53	3.5 V	55 cd/A	49 lm/W	15.7%	0.37/0.60	39000 h
20	E54	3.6 V	61 cd/A	53 lm/W	17.0%	0.36/0.60	41000 h
	E55	4.2 V	46 cd/A	34 lm/W	12.9%	0.37/0.59	26000 h
	E56	5.7 V	9.8 cd/A	5.4 lm/W	9.0%	0.66/0.33	26000 h
	E57	4.6 V	8.5 cd/A	5.9 lm/W	12.1%	0.68/0.32	23000 h
	E58	4.0 V	50 cd/A	39 lm/W	13.9%	0.36/0.61	43000 h
	E60	3.5 V	57 cd/A	51 lm/W	15.8 %	0.36/0.61	53000h
25	E61	3.5 V	51 cd/A	45 lm/W	14.3 %	0.36/0.61	49000h
	E62	3.6 V	55 cd/A	48 lm/W	15.5 %	0.36/0.60	54000h
	E63	3.3 V	57 cd/A	54 lm/W	16.0 %	0.36/0.61	59000h
	E64	3.2 V	49 cd/A	48 lm/W	13.6 %	0.36/0.61	48000h
	E65	3.7 V	47 cd/A	40 lm/W	13.2 %	0.36/0.61	43000 h
	E66	3.1 V	49 cd/A	50 lm/W	13.7 %	0.36/0.61	55000 h
30	E67	4.1 V	45 cd/A	34 lm/W	12.6 %	0.36/0.60	51000 h
	E68	3.9 V	48 cd/A	39 lm/W	13.4 %	0.36/0.60	58000 h
	E69	4.3 V	9.3 cd/A	6.8 lm/W	13.0 %	0.68/0.32	27000 h
	E70	4.5 V	8.9 cd/A	6.2 lm/W	12.5 %	0.68/0.32	24000 h
	E71	4.0 V	9.4 cd/A	7.4 lm/W	13.1 %	0.68/0.32	31000 h
	E72	4.4 V	8.8 cd/A	6.3 lm/W	12.2 %	0.68/0.32	23000 h
	E73	3.9 V	47 cd/A	38 lm/W	12.9%	0.36/0.61	28000 h
35	E74	4.1 V	10.5 cd/A	8.1 lm/W	8.1%	0.14/0.16	11500 h
	E75	4.4 V	9.3 cd/A	6.6 lm/W	7.2%	0.14/0.16	9500 h

5

10

15

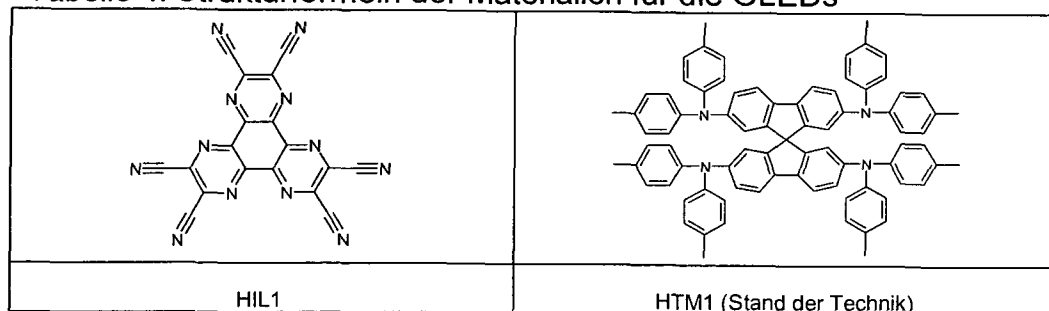
20

E76	4.2 V	53 cd/A	40 lm/W	14.7%	0.37/0.61	27000 h
E77	5.1 V	7.8 cd/A	4.8 lm/W	11.1%	0.68/0.32	19000 h
E78	3.7 V	54 cd/A	46 lm/W	14.9%	0.36/0.61	47000 h
E79	3.8 V	57 cd/A	47 lm/W	16.1%	0.36/0.61	33000 h
E80	3.5 V	53 cd/A	48 lm/W	14.8%	0.37/0.61	31000 h
E81	4.0 V	7.1 cd/A	5.5 lm/W	11.9%	0.69/0.31	21000 h
E82	4.0 V	54 cd/A	42 lm/W	15.1%	0.37/0.60	29000 h
E83	3.6 V	50 cd/A	44 lm/W	14.0%	0.36/0.60	29000 h
E84	3.9 V	47 cd/A	38 lm/W	13.0%	0.36/0.61	27000 h
E85	3.5 V	44 cd/A	40 lm/W	12.2%	0.26/0.60	23000 h
E86	3.6 V	51 cd/A	44 lm/W	14.3%	0.36/0.60	39000 h
E87	3.5 V	47 cd/A	42 lm/W	13.2%	0.37/0.61	35000 h
E88	3.3 V	43 cd/A	41 lm/W	12.1%	0.37/0.61	43000 h
E89	5.3 V	9.5 cd/A	5.6 lm/W	8.8%	0.66/0.33	29000 h
E90	3.8 V	46 cd/A	38 lm/W	12.9%	0.37/0.60	26000 h
E91	4.1 V	48 cd/A	37 lm/W	13.5%	0.37/0.61	23000 h
E92	3.4 V	50 cd/A	46 lm/W	13.9%	0.37/0.61	30000 h
E93	3.5 V	49 cd/A	44 lm/W	13.6%	0.37/0.61	36000 h
E94	3.4 V	47 cd/A	43 lm/W	13.1%	0.36/0.61	35000 h
E95	4.5 V	7.5 cd/A	5.3 lm/W	12.6%	0.69/0.31	24000 h
E96	3.5 V	47 cd/A	42 lm/W	13.1%	0.37/0.61	22000 h
E97	4.1 V	51 cd/A	39 lm/W	14.2%	0.36/0.60	29000 h
E98	4.2 V	53 cd/A	39 lm/W	14.7%	0.36/0.60	26000 h
E99	3.9 V	46 cd/A	37 lm/W	12.7%	0.37/0.60	29000 h
E100	4.4 V	7.7 cd/A	5.5 lm/W	12.8%	0.69/0.31	29000 h
E101	5.2 V	10.5 cd/A	6.4 lm/W	9.7%	0.66/0.33	30000 h
E102	3.4 V	58 cd/A	53 lm/W	16.1%	0.36/0.61	44000 h
E103	3.4 V	55 cd/A	51 lm/W	15.4%	0.37/0.61	39000 h
E104	4.3 V	7.6 cd/A	5.5 lm/W	12.6%	0.69/0.31	28000 h
E105	3.7 V	52 cd/A	44 lm/W	14.5%	0.37/0.61	31000 h

25

Tabelle 4: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

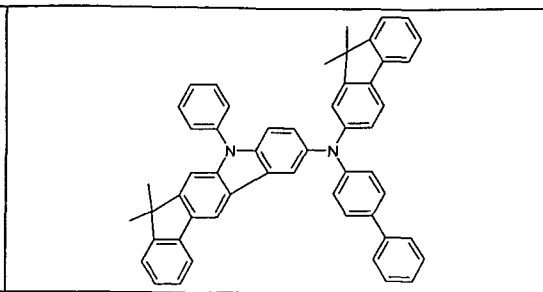
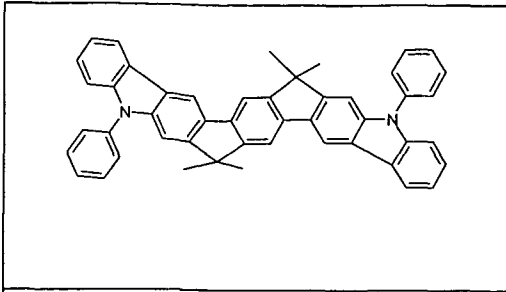
30



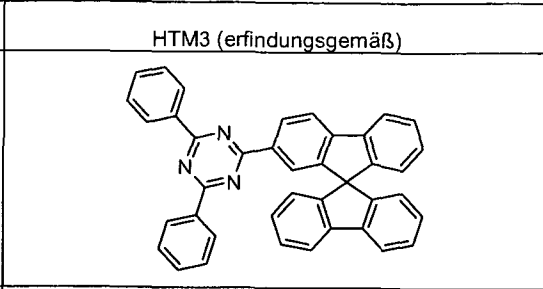
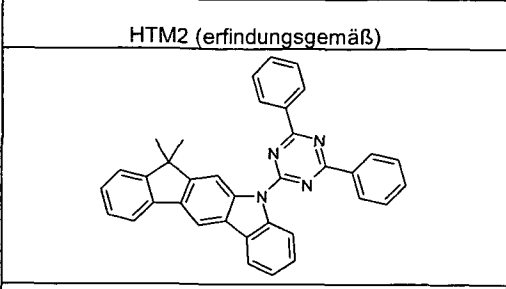
35

5		
	NPB (Stand der Technik)	EBM1 (Stand der Technik)
10		
	Alq ₃ (Stand der Technik)	H1
15		
	H2	D1
20		
	D2	ETM1 (Stand der Technik)
25		
	D3	SpNBP
30		
	ST2	
35		

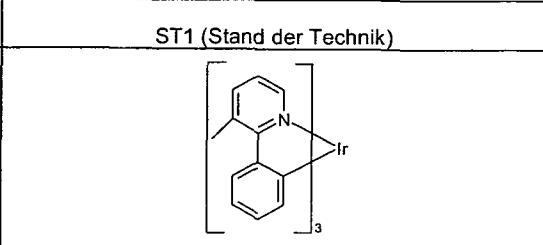
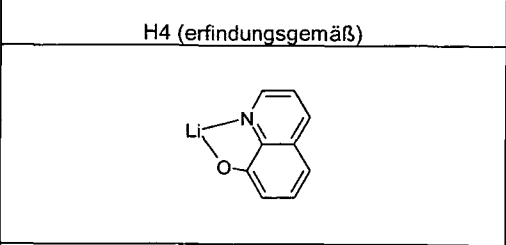
5



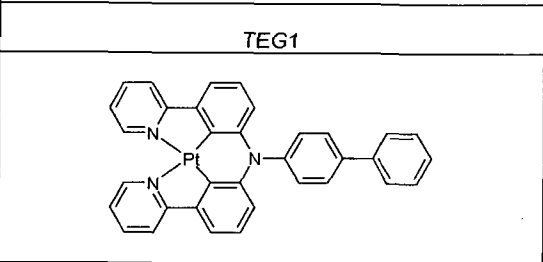
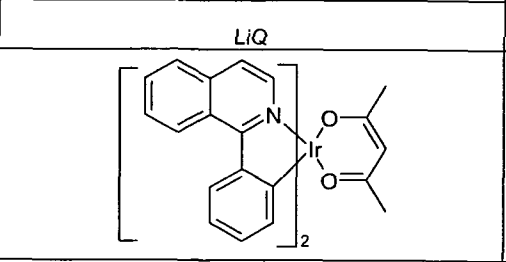
10



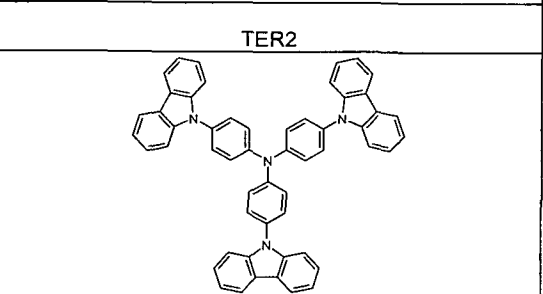
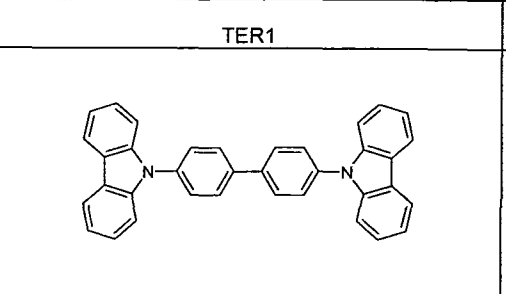
15



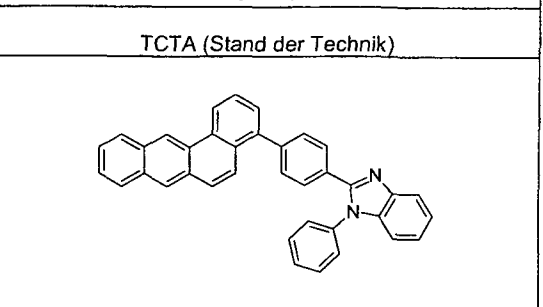
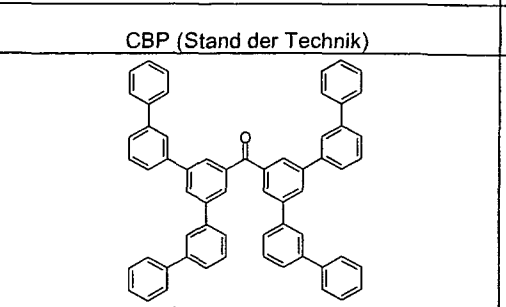
20



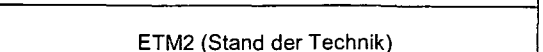
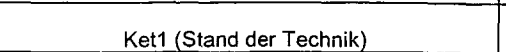
25

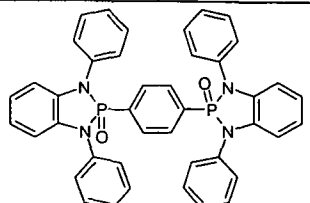
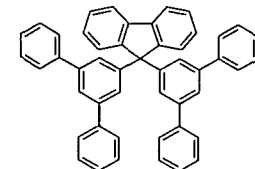
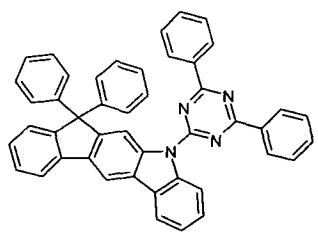
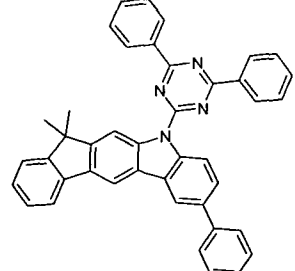
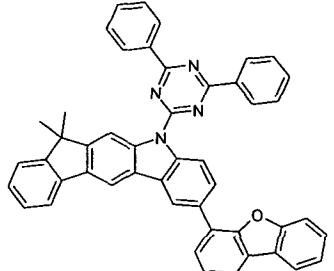
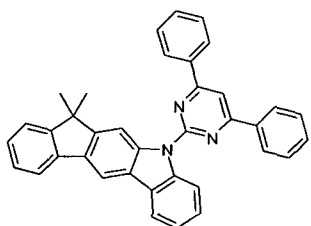
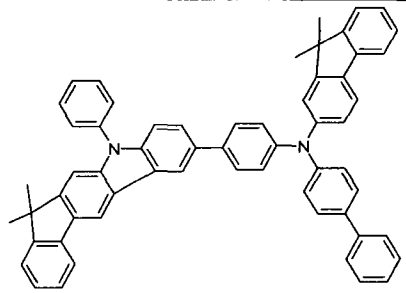
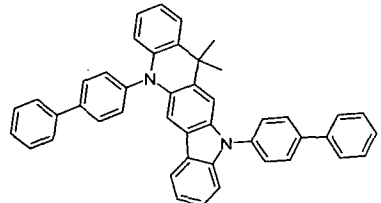
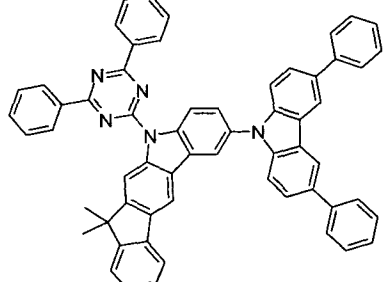
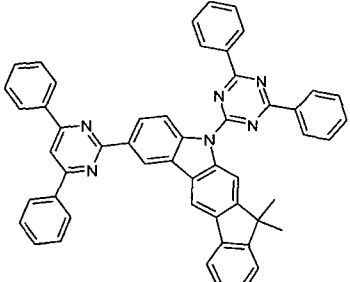


30

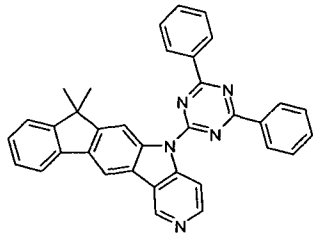


35



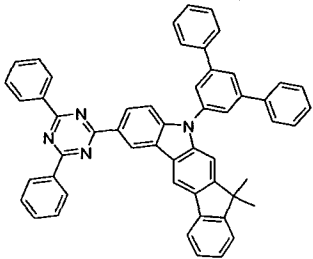
		
5	<p>DAP1 (Stand der Technik)</p>	<p>FTPh (Stand der Technik)</p>
10		
	<p>H5 (erfindungsgemäß)</p>	<p>H6 (erfindungsgemäß)</p>
15		
	<p>H7 (erfindungsgemäß)</p>	<p>H9 (erfindungsgemäß)</p>
20		
25	<p>HTM4 (erfindungsgemäß)</p>	<p>HTM5 (erfindungsgemäß)</p>
30		
	<p>H10 (erfindungsgemäß)</p>	<p>H11 (erfindungsgemäß)</p>

5



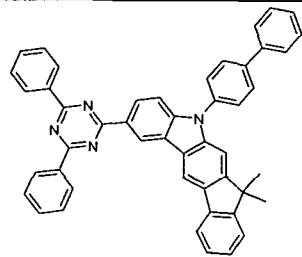
H12 (erfindungsgemäß)

10



H14 (erfindungsgemäß)

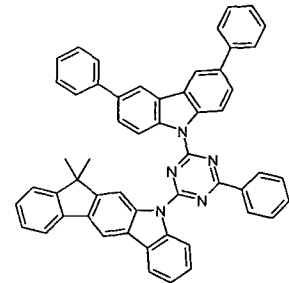
15



H15 (erfindungsgemäß)

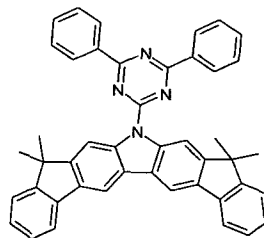
20

H16 (erfindungsgemäß)



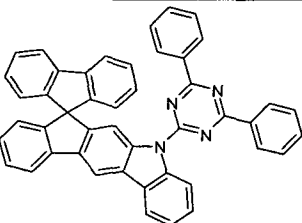
H17 (erfindungsgemäß)

25

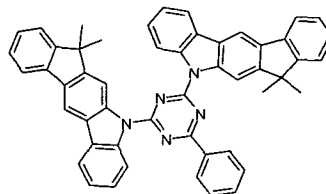


H18 (erfindungsgemäß)

30



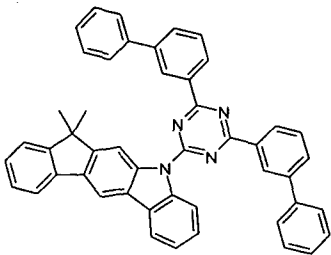
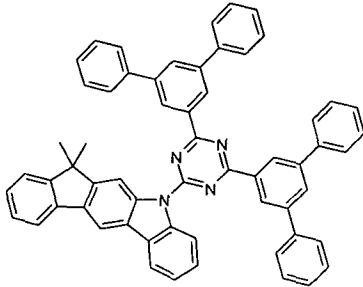
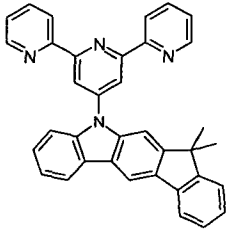
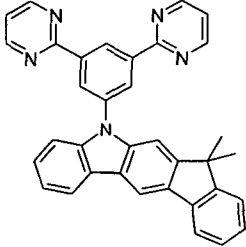
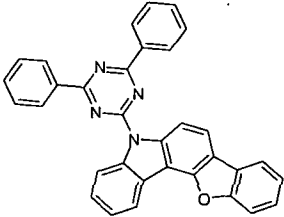
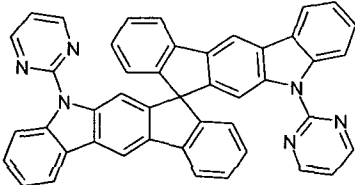
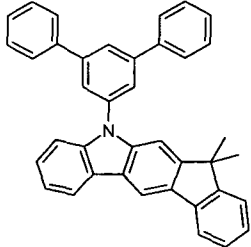
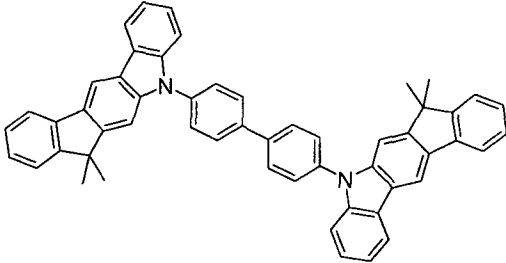
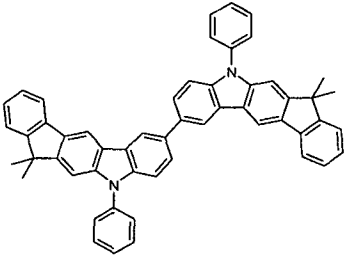
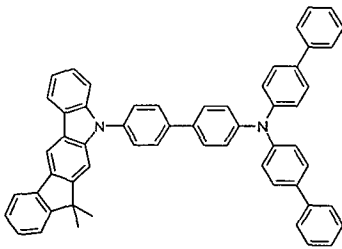
H19 (erfindungsgemäß)



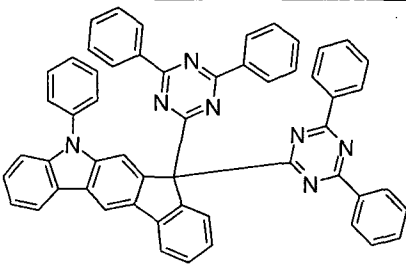
H20 (erfindungsgemäß)

H21 (erfindungsgemäß)

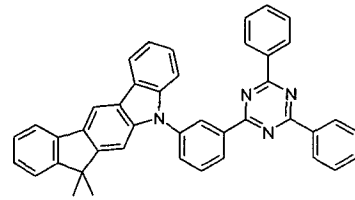
35

5		
	H22 (erfindungsgemäß)	H23 (erfindungsgemäß)
10		
	H24 (erfindungsgemäß)	H25 (erfindungsgemäß)
15		
	H26 (erfindungsgemäß)	H27 (erfindungsgemäß)
20		
	H28 (erfindungsgemäß)	H29 (erfindungsgemäß)
30		
	H30 (erfindungsgemäß)	HTM6 (erfindungsgemäß)

5

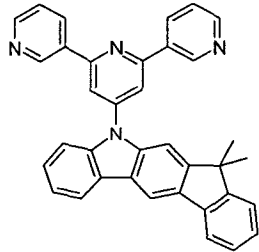


H31 (erfindungsgemäß)

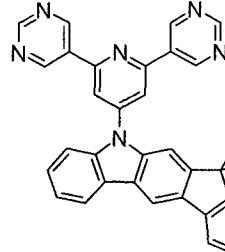


H32 (erfindungsgemäß)

10

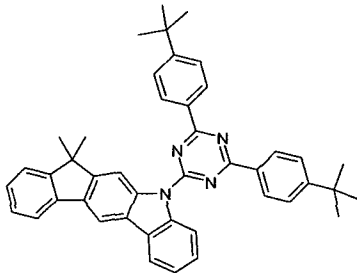


H33 (erfindungsgemäß)

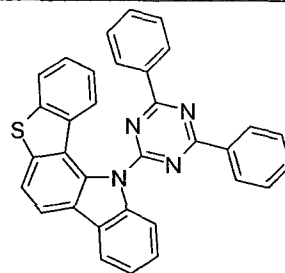


H34 (erfindungsgemäß)

15

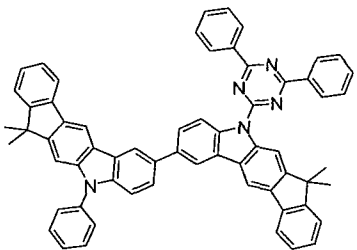


H35 (erfindungsgemäß)

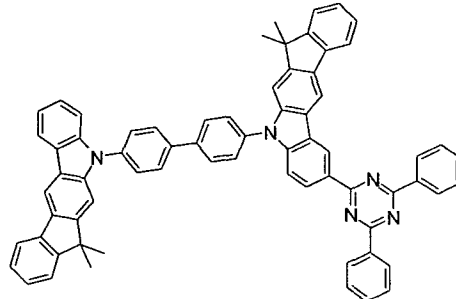


H36 (erfindungsgemäß)

20



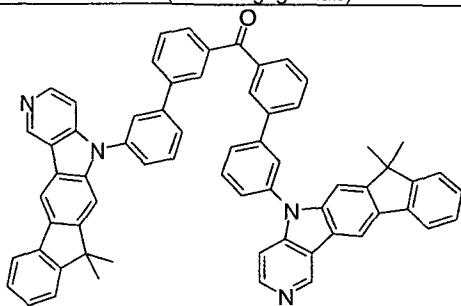
H37 (erfindungsgemäß)



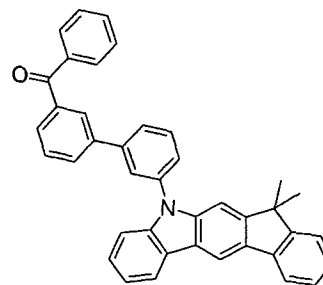
H38 (erfindungsgemäß)

25

30



H39 (erfindungsgemäß)



H40 (erfindungsgemäß)

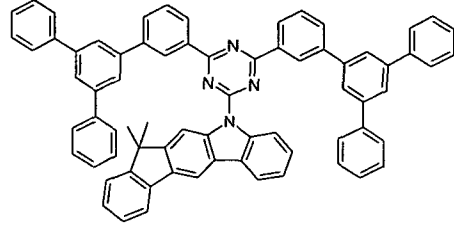
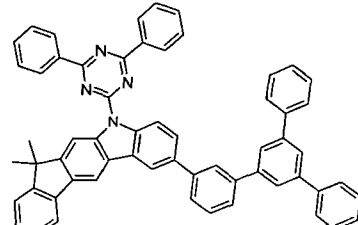
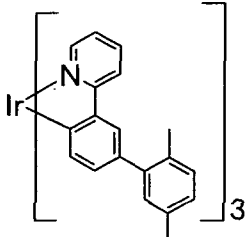
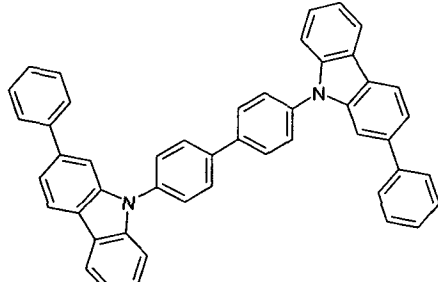
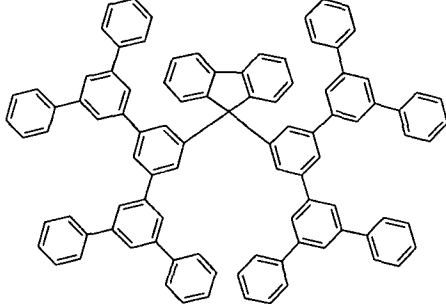
35

5		
	H41 (erfindungsgemäß)	H42 (erfindungsgemäß)
10		
	H43 (erfindungsgemäß)	HTM7 (erfindungsgemäß)
15		
	HTM8 (erfindungsgemäß)	H44 (erfindungsgemäß)
20		
	H45 (erfindungsgemäß)	H46 (erfindungsgemäß)
30		
	H47 (erfindungsgemäß)	H48 (erfindungsgemäß)

Beispiel 56: Herstellung von lösungsprozessierten OLEDs

Die Strukturen des in den lösungsprozessierten OLEDs verwendeten Emitters T1, der erfindungsgemäßen Matrixmaterialien SH1, SH2 sowie der weiteren Matrixkomponenten C1 und C2 sind der Übersichtlichkeit halber in Tabelle 5 abgebildet.

5 Tabelle 5: Strukturen der in den lösungsprozessierten OLEDs verwendeten Materialien

10		
	SH1	SH2
15		
20	T1	C1
25		
	C2	

30 Erfindungsgemäße Materialien können auch aus Lösung verwendet werden und führen dort zu wesentlich einfacheren Devices mit dennoch guten Eigenschaften. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z. B. in der WO 2004/037887 A2). Im
 35 vorliegenden Fall werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in Toluol bzw. Chlorbenzol gelöst. Die in den hier genannten Beispielen eingesetzte

Konzentration beträgt 20 Gew.-% des Emitters und 80 Gew.-% der Verbindungen SH1 und SH2. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 16 und 25 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 80 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Der typische Aufbau der lösungsprozessierten OLED ist der folgende:

5 ITO-Anode // 80 nm Pufferschicht (PEDOT) // 20 nm Zwischenschicht (Interlayer, HIL-012) // 80 nm emittierende Schicht (T1 in SH1 oder in SH2) // Kathode (3 nm Ba, 150 nm Al). Dieser Aufbau wird auch bei den in Tabelle 6 genannten OLEDs verwendet. In der Emissionsschicht (EML) liegen die gelösten Matrixmaterialien sowie der Emitter in Form einer

10 amorphen Schicht vor. Strukturierte ITO-Substrate und das Material für die so genannte Pufferschicht (PEDOT, eigentlich PEDOT:PSS) sind käuflich erhältlich (ITO von Technoprint und anderen, PEDOT:PPS als wässrige Dispersion Clevios P von H.C. Starck). Die verwendete Interlayer dient der Lochinjektion; in diesem Fall wird HIL-012 von Merck verwendet. Die

15 Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 10 min bei 160 °C (SH1) bzw. 180 °C (SH2) ausgeheizt. Zuletzt wird eine Kathode aus Barium und Aluminium im Vakuum aufgedampft. Zwischen EML und Kathode können auch die in den vorgenannten Beispielen verwendeten Schichten HBL und ETL per

20 Bedampfung aufgebracht werden, auch kann die Interlayer durch eine oder mehrere Schichten ersetzt werden, die lediglich die Bedingung erfüllen müssen, durch den nachfolgenden Prozessierungsschritt der EML-Abscheidung aus Lösung nicht wieder abgelöst zu werden.

25 Die lösungsprozessierten Devices werden standardmäßig charakterisiert und sind nicht optimiert.

Die Ergebnisse, die bei Verwendung der Verbindungen SH1 und SH2 in lösungsprozessierten OLEDs erhalten werden sind in Tabelle 6

30 zusammengefasst.

Tabelle 6: Ergebnisse in der oben genannten Devicekonfiguration

Bsp.	EML 80 nm	Max. Eff. [cd/A]	Spannung [V] bei 100 cd/m ²	CIE (x, y)	Lebensdauer [h], Anfangsleucht- dichte 1000 cd/m ²
5 1	SH1 : T1	26	4.1	0.34/0.62	7400
2	SH2 : T1	28	4.0	0.34/0.62	8100

10 Lösungsbasierte OLEDs haben neben der kostengünstigeren Herstellung
 auch den Vorteil, dass Materialien in einer Schicht leicht und in
 reproduzierbarer Konzentration kombiniert werden können. Die
 erfindungsgemäßen Materialien SH1 und SH2 können daher auch mit
 anderen Matrixmaterialien („Co-Hosts“) kombiniert werden. Verwendet
 werden die Materialien C1 und C2, jeweils in einem Verhältnis von 1:1
 15 bezogen auf die andere Matrixkomponente SH1 bzw. SH2. Für die
 Konzentrationen bedeutet dies, dass 40 mg/ml SH1 bzw. SH2, 40 mg/ml
 Co-Host und 20 mg/ml T1 eingewogen werden. Als Lösungsmittel dient im
 Falle von C1 Chlorbenzol, im Falle von C2 Toluol. Ansonsten werden die
 OLEDs auf gleiche Art und Weise hergestellt, wie zuvor für die einfachen
 20 Bauteile beschrieben. Der Aufbau der lösungsprozessierten OLED ist der
 folgende: ITO-Anode // 80 nm Pufferschicht (PEDOT) // 20 nm
 Zwischenschicht (Interlayer, HIL-012) // 80 nm emittierende Schicht (T1 in
 SH1 oder in SH2, jeweils + Co-Host) // Kathode (3 nm Ba, 150 nm Al).
 Dieser Aufbau wird auch bei den in Tabelle 7 genannten OLEDs
 25 verwendet.

Tabelle 7: Ergebnisse in der oben genannten Devicekonfiguration

Bsp.	EML 80 nm	Max. Eff. [cd/A]	Spannung [V] bei 100 cd/m ²	CIE (x, y)	Lebensdauer [h], Anfangsleucht- dichte 1000 cd/m ²
30 3	(SH1 + C1) : T1	30	4.1	0.34/0.62	27000
4	(SH1 + C2) : T1	32	4.4	0.33/0.62	24000
5	(SH2 + C1) : T1	25	3.8	0.32/0.63	20000
6	(SH2 + C2) : T1	26	4.3	0.33/0.62	20000

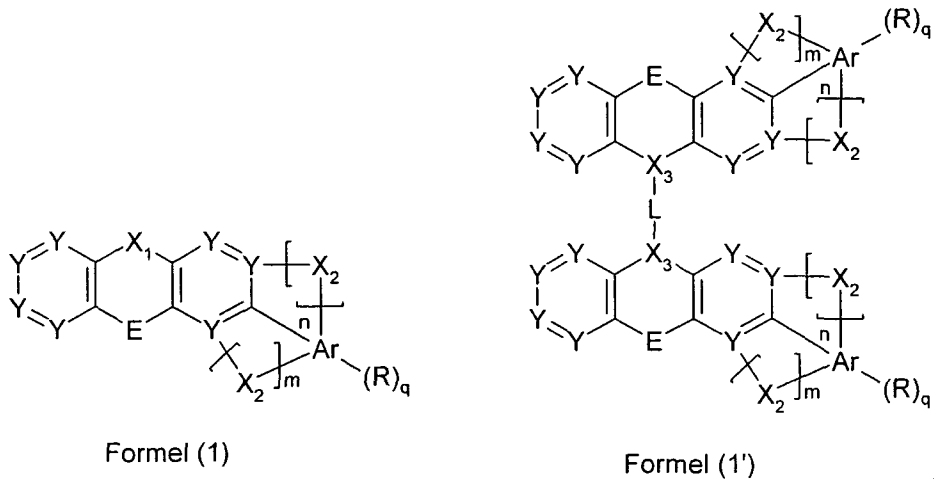
35

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel (1) oder Formel (1'),

5

10



15

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

20

Y ist C, wenn an die Gruppe Y eine Gruppe X₂ gebunden ist, oder ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, wenn an die Gruppe Y keine Gruppe X₂ gebunden ist;

25

E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Brücke, ausgewählt aus N(R¹), B(R¹), C(R¹)₂, O, Si(R¹)₂, C=NR¹, C=C(R¹)₂, S, S=O, SO₂, P(R¹) und P(=O)R¹;

30

X₁ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus N(R¹), B(R¹), O, C(R¹)₂, Si(R¹)₂, C=NR¹, C=C(R¹)₂, S, S=O, SO₂, P(R¹) und P(=O)R¹;

35

X₂ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus N(R¹), B(R¹), C(R¹)₂, Si(R¹)₂, C=O, C=NR¹, C=C(R¹)₂, S, S=O, SO₂, CR¹-CR¹, P(R¹) und P(=O)R¹;

X₃ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus N, B, C(R¹), Si(R¹), P und P(=O);

- L ist ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;
- 5 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;
- 10 n, m sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass $n + m = 1$ oder 2 ist;
- q ist 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;
- 15 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)Ar_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder eine
- 20 Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine
- 25 Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei
- 30 oder mehrere Substituenten R zusammen mit den Atomen, an die
- 35

sie gebunden sind, auch miteinander oder, wenn sie an Ar gebunden sind, mit Ar ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

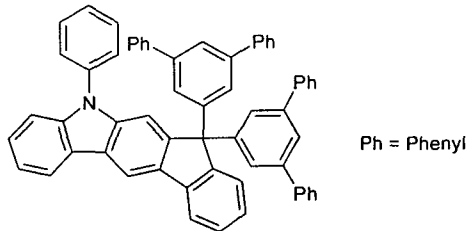
5 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, CF₃, B(OR²)₂, Si(R²)₃, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine ver-
zweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis
10 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², -O-, -S-, -COO- oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder Arylamine, oder substi-
15 tuierte oder unsubstituierte Carbazole, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen, das durch einen oder mehrere aromatische, heteroaromatische oder nicht-aromatische Reste R² substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder
20 heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen,
25 die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R¹ auch miteinander, zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, ein mono- oder polycyclisches
30 aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen oder
35 eine Kombination dieser Gruppen;

-169-

dabei sind Strukturen ausgeschlossen, in denen $X_1 = X_2 = N(R^1)$ ist und gleichzeitig E für eine kovalente Einfachbindung und Y für CR bzw. C steht; weiterhin ist die folgende Verbindung von der Erfindung ausgenommen:

5

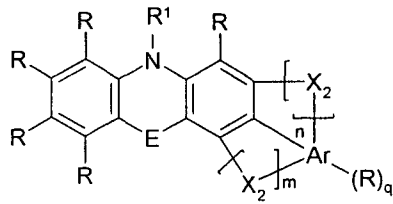


10

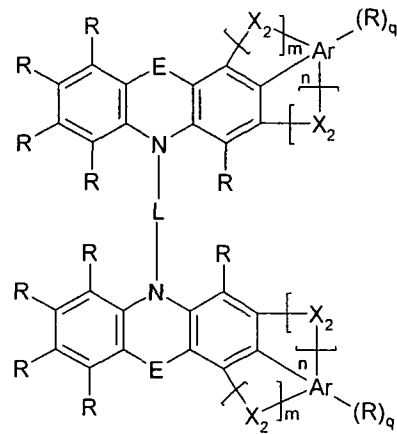
2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X_1 für $N(R^1)$ steht, wobei R^1 ausgewählt ist aus einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, und X_2 für $C(R^1)_2$ steht.
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass E bei jedem Auftreten unabhängig voneinander ausgewählt aus einer kovalenten Einfachbindung oder einer bivalenten Brücke, ausgewählt aus $N(R^1)$, $C(R^1)_2$ und O.
4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Ar eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen bedeutet, bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl, Triazinyl, Pyridyl, Pyrimidyl oder Carbazol.
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 der Formel (2) bzw. Formel (2'),

35

5



Formel (2)



Formel (2')

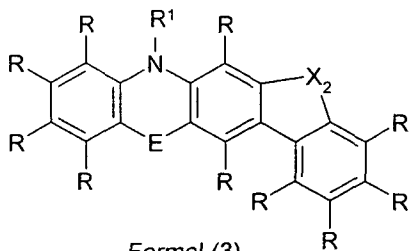
10

wobei die Symbole und Indizes die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

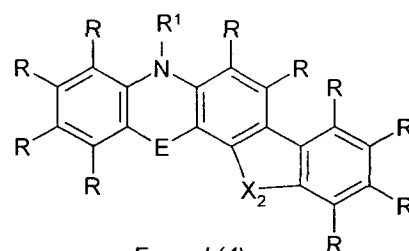
15

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (3), (4), (3') und (4'):

20

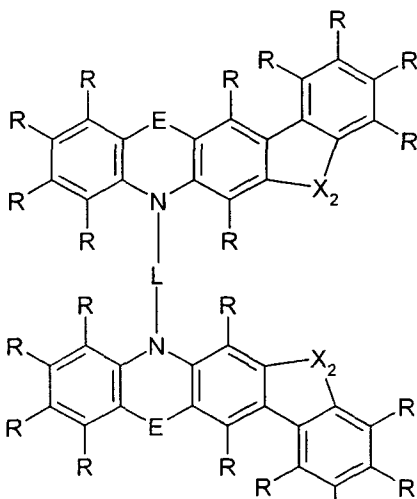


Formel (3)

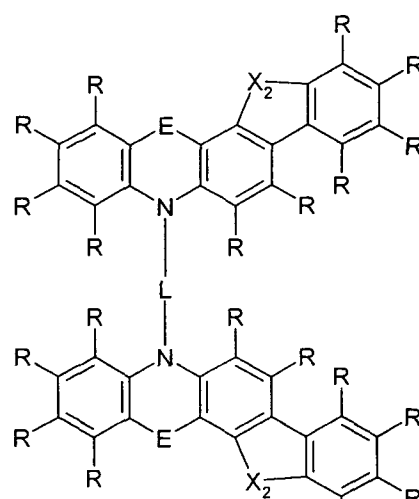


Formel (4)

25



Formel (3')



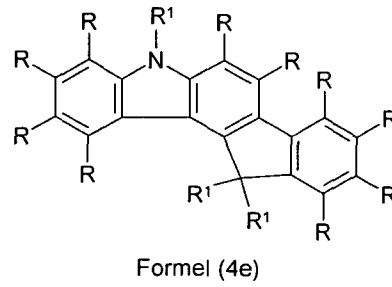
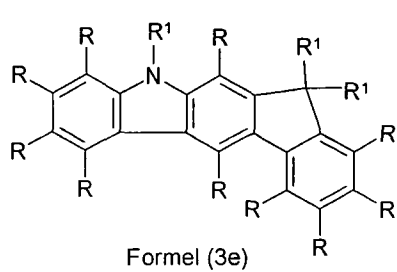
Formel (4')

35

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, ausgewählt aus Strukturen der Formel (3e) und (4e),

5



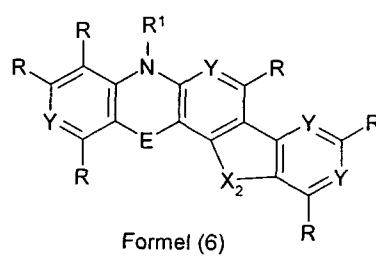
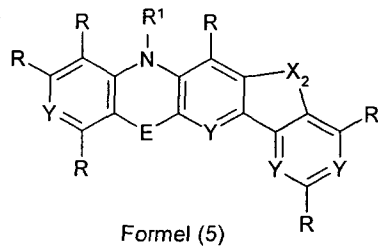
10

wobei die Symbole und Indizes die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

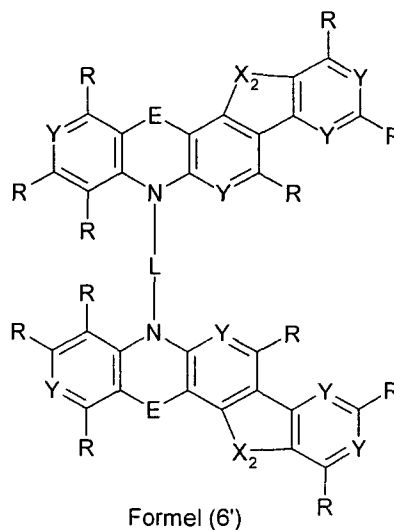
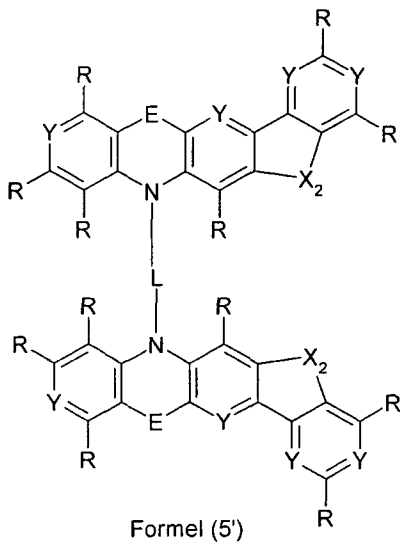
15

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, ausgewählt aus den Strukturen der Formeln (5), (5'), (6) und (6'),

20



25



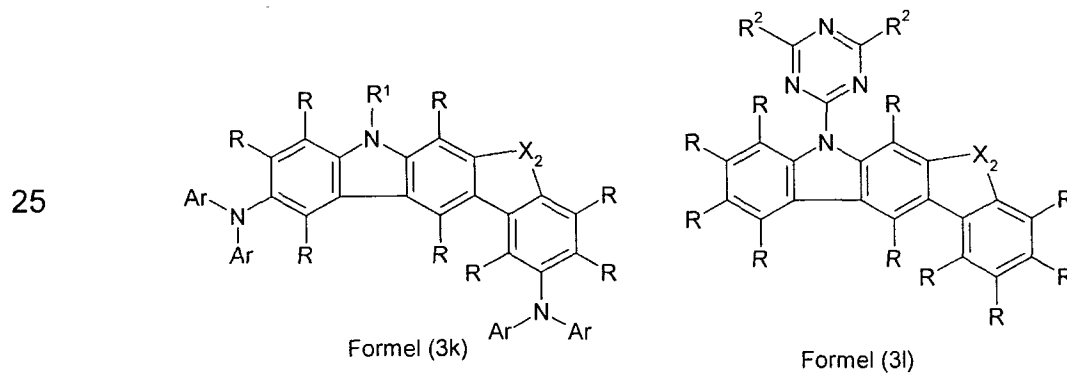
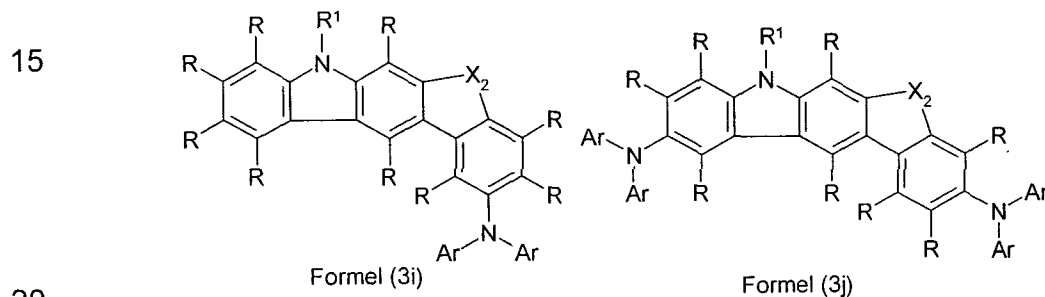
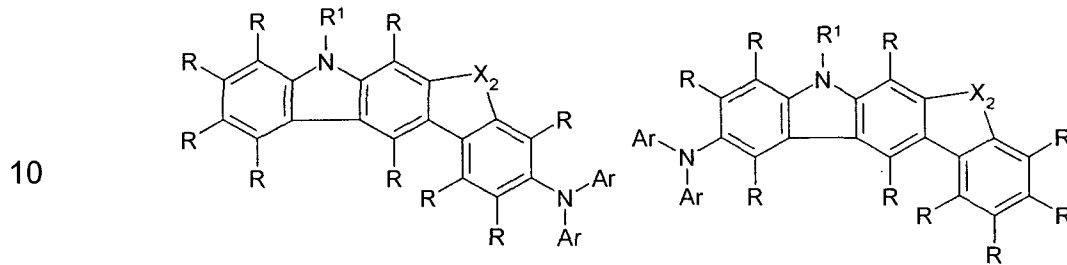
30

35

-172-

wobei mindestens eine Gruppe Y für N steht und die restlichen Gruppen Y für CR und die weiteren Symbole die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

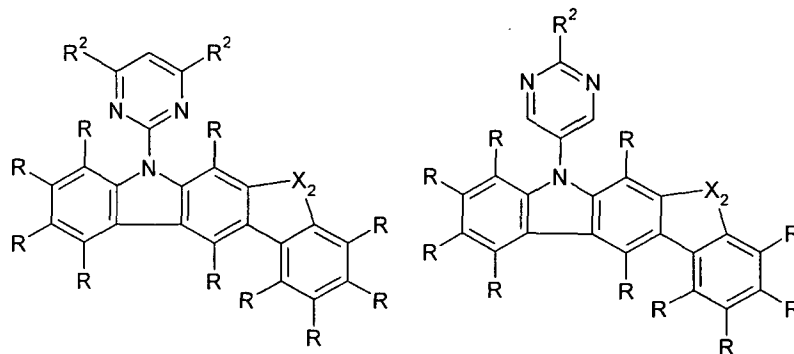
9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,
5 ausgewählt aus Strukturen der Formel (3g) bis (3n),



30

35

5



Formel (3m)

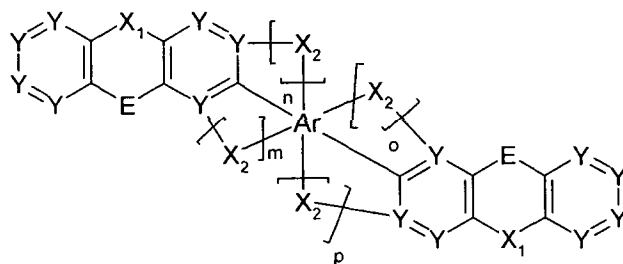
Formel (3n)

10

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 der allgemeinen Formel (7) oder (8),

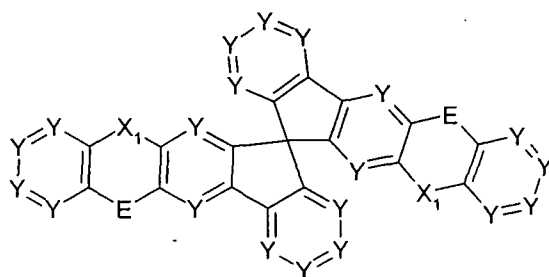
15



20

Formel (7)

25



30

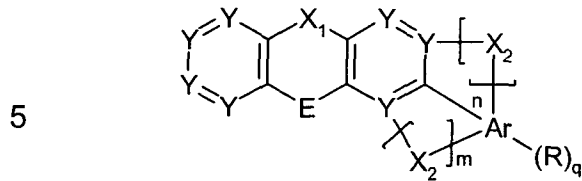
Formel (8)

wobei die Symbole und Indizes die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, o und p jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 sind und $o + p = 1$ oder 2 ist.

35

-174-

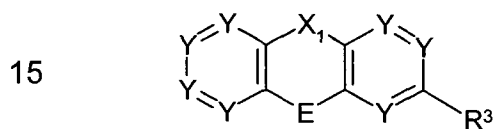
11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10,



Formel (1)

10 wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben, gekennzeichnet durch die Schritte:

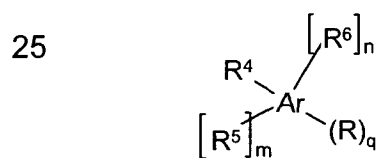
a) Umsetzung einer Verbindung der Formel (I)



Formel (I)

20 wobei R^3 eine reaktive Abgangsgruppe ist, vorzugsweise ausgewählt aus Brom, Iod, Chlor, Boronsäure, Boronsäureester, Tosylat oder Triflat,

mit einer Verbindung der Formel (II)

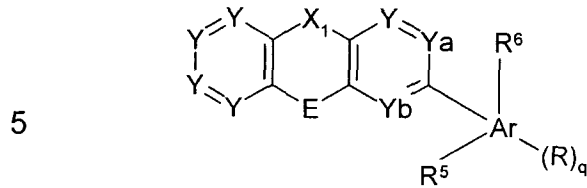


Formel (II)

30 wobei R^4 eine reaktive Abgangsgruppe ist, vorzugsweise ausgewählt aus Brom, Iod, Chlor, Boronsäure, Boronsäureester, Tosylat oder Triflat, oder eine funktionelle reaktive Gruppe, beispielsweise ein Amin, R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander zur Bildung einer Brücke X_2 geeignet sind, n und m jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 sind,
35 wobei $n + m$ größer oder gleich 1 ist,

-175-

zur Bildung einer Verbindung der Formel (III)



Formel (III)

, und

10 b) Bilden der Brücke X_2 durch eine geeignete Ringschlussreaktion zwischen Y_a und/oder Y_b mit R^5 und/oder R^6 und gegebenenfalls nachfolgende Substitution an X_1 und/oder X_2 , wobei die Verbindung der Formel (1) gebildet wird.

15 12. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in einer elektronischen Vorrichtung.

20 13. Elektronische Vorrichtung, insbesondere eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

25 14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, bevorzugt als Matrixmaterial insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder als Elektronentransportmaterial und/oder als Lochtransportmaterial und/oder als Lochinjektionsmaterial und/oder als Lochblockiermaterial eingesetzt wird.

30 15. Mischung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und mindestens einen phosphoreszierenden Emitter.

35 16. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder eine Mischung nach Anspruch 15 und mindestens ein Lösemittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/002683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D307/78 C07D333/52 C07D403/04 C07D403/10 C07D403/14
C07D407/10 C07D409/10 C07D413/04 C07D413/10 C07D417/10
C07D471/04 C07D487/04 C07D498/04 C07D513/04 C07F9/6506

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 C07F H05B 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, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WEN-YONG LAI ET AL: "Kinked star-shaped fluorene/triazatruxene co-oligomer hybrids with enhanced functional properties for high-performance, solution-processed, blue organic light-emitting diodes" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE LNKD-DOI:10.1002/ADFM.200700224, vol. 18, no. 2, 24 January 2008 (2008-01-24), pages 265-276, XP001510290 ISSN: 1616-301X page 266</p> <p align="center">----- -/--</p>	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

22 July 2010

Date of mailing of the international search report

31/08/2010

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

Fazzi, Raffaella

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/002683

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>KLIMENKO L S ET AL: "Photocyclization of 2-azido-1-(4-tert-butylphenoxy)-9,10-anthraquinone in the presence of substituted phenols"</p> <p>RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE LNKD- DOI:10.1007/S11172-007-0171-4, vol. 56, no. 6, 1 June 2007 (2007-06-01), pages 1130-1134, XP019556720 ISSN: 1573-9171 page 1131; examples 2a-d</p>	1-5
X	<p>KLIMENKO ET AL: "Solid-state photochemical reactions of 1-aryloxy(1-arylthio)-9,10-anthraquinone derivatives"</p> <p>MENDELEEV COMMUNICATIONS, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB LNKD- DOI:10.1070/MC2006V016N04ABEH002294, vol. 16, no. 4, 1 January 2006 (2006-01-01), pages 224-225, XP022533403 ISSN: 0959-9436 example 9</p>	1-5
X	<p>HU N-X ET AL:</p> <p>"5,11-Dihydro-5,11-di-1-naphthylindolo[3,2-b]carbazole: Atropisomerism in a Novel Hole-Transport Molecule for Organic Light-Emitting Diodes"</p> <p>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, NEW YORK, US LNKD- DOI:10.1021/JA9906554, vol. 121, 1 January 1999 (1999-01-01), pages 5097-5098, XP002331514 ISSN: 0002-7863 figure 1</p>	1-5
Y		1-16
X	<p>OTT ET AL.: "Phenazine. 3. Mitt.: N-(o-Aminophenyl)-benzo[a]phenazin-5-amin, das vermeintliche "Dihydronaphthodiphenazin" Kehrmanns, und seine Derivate"</p> <p>MONATSHEFTE FÜR CHEMIE, vol. 107, 1976, pages 879-888, XP002592833 example 3</p>	1-5
X	<p>BRADLEY ET AL.: "470. Chemistry of Indanthrone. Part I. The mode of formation of Indanthrone from 2-aminoanthraquinone and potassium hydroxide."</p> <p>JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1951, pages 2129-2146, XP002592834 page 2135; example XVI</p>	1-5

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/002683

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KEHRMANN ET AL.: "Zur Constitution der Fluorindine III" CHEMISCHE BERICHTE, vol. 29, 1896, pages 1246-1254, XP002592835 page 1247	1-5
A	EP 1 860 097 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 28 November 2007 (2007-11-28) cited in the application claims	1-16
X	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	1-6,8-10
A	WO 2005/003253 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; BECKER HEINRICH [DE]; GERHARD ANJA) 13 January 2005 (2005-01-13) cited in the application claims	1-16
Y	WO 2008/056746 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO [JP]; KAI TAKAHIRO [JP]; KOMORI MASAKI [JP];) 15 May 2008 (2008-05-15) claims & EP 2 080 762 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO [JP]) 22 July 2009 (2009-07-22)	1-16
Y	EP 0 908 787 A2 (XEROX CORP [US]) 14 April 1999 (1999-04-14) claims; examples	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/002683

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1860097	A1	28-11-2007	CN 101142170 A	12-03-2008
			WO 2006100896 A1	28-09-2006
			JP 4358884 B2	04-11-2009
			KR 20070110371 A	16-11-2007
			KR 20090040398 A	23-04-2009
			US 2009066225 A1	12-03-2009
WO 2006122630	A1	23-11-2006	AU 2006246743 A1	23-11-2006
			CA 2608765 A1	23-11-2006
			CN 101228250 A	23-07-2008
			DE 102005023437 A1	30-11-2006
			EP 1883688 A1	06-02-2008
			JP 2008545630 T	18-12-2008
			KR 20080015865 A	20-02-2008
			US 2008220285 A1	11-09-2008
WO 2005003253	A2	13-01-2005	EP 1644459 A2	12-04-2006
			JP 2009513737 T	02-04-2009
			KR 20060027861 A	28-03-2006
			US 2006255332 A1	16-11-2006
WO 2008056746	A1	15-05-2008	CN 101511834 A	19-08-2009
			EP 2080762 A1	22-07-2009
			JP 4388590 B2	24-12-2009
			KR 20090086057 A	10-08-2009
EP 0908787	A2	14-04-1999	DE 69823134 D1	19-05-2004
			JP 11167215 A	22-06-1999
			US 5843607 A	01-12-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/002683

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C07D307/78	C07D333/52	C07D403/04	C07D403/10	C07D403/14
	C07D407/10	C07D409/10	C07D413/04	C07D413/10	C07D417/10
	C07D471/04	C07D487/04	C07D498/04	C07D513/04	C07F9/6506

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07D C07F H05B 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, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>WEN-YONG LAI ET AL: "Kinked star-shaped fluorene/triazatruxene co-oligomer hybrids with enhanced functional properties for high-performance, solution-processed, blue organic light-emitting diodes" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE LNKD-DOI:10.1002/ADFM.200700224, Bd. 18, Nr. 2, 24. Januar 2008 (2008-01-24), Seiten 265-276, XP001510290 ISSN: 1616-301X Seite 266</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
22. Juli 2010	31/08/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Fazzi, Raffaella
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KLIMENKO L S ET AL: "Photocyclization of 2-azido-1-(4-tert-butylphenoxy)-9,10-anthraquinone in the presence of substituted phenols" RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE LNKD-DOI:10.1007/S11172-007-0171-4, Bd. 56, Nr. 6, 1. Juni 2007 (2007-06-01), Seiten 1130-1134, XP019556720 ISSN: 1573-9171 Seite 1131; Beispiele 2a-d	1-5
X	KLIMENKO ET AL: "Solid-state photochemical reactions of 1-aryloxy(1-arylthio)-9,10-anthraquinone derivatives" MENDELEEV COMMUNICATIONS, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB LNKD-DOI:10.1070/MC2006V016N04ABEH002294, Bd. 16, Nr. 4, 1. Januar 2006 (2006-01-01), Seiten 224-225, XP022533403 ISSN: 0959-9436 Beispiel 9	1-5
X	HU N-X ET AL: "5,11-Dihydro-5,11-di-1-naphthylindolo[3,2-b]carbazole: Atropisomerism in a Novel Hole-Transport Molecule for Organic Light-Emitting Diodes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, NEW YORK, US LNKD- DOI:10.1021/JA9906554, Bd. 121, 1. Januar 1999 (1999-01-01), Seiten 5097-5098, XP002331514 ISSN: 0002-7863	1-5
Y	Abbildung 1	1-16
X	OTT ET AL.: "Phenazine. 3. Mitt.: N-(o-Aminophenyl)-benzo[a]phenazin-5-amin, das vermeintliche "Dihydronaphthodiphenazin" Kehrmanns, und seine Derivate" MONATSSHEFTE FÜR CHEMIE, Bd. 107, 1976, Seiten 879-888, XP002592833 Beispiel 3	1-5
X	BRADLEY ET AL.: "470. Chemistry of Indanthrone. Part I. The mode of formation of Indanthrone from 2-aminoanthraquinone and potassium hydroxide." JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1951, Seiten 2129-2146, XP002592834 Seite 2135; Beispiel XVI	1-5

-/--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/002683

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KEHRMANN ET AL.: "Zur Constitution der Fluorindine III" CHEMISCHE BERICHTE, Bd. 29, 1896, Seiten 1246-1254, XP002592835 Seite 1247	1-5
A	EP 1 860 097 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 28. November 2007 (2007-11-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-16
X	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	1-6,8-10
A	WO 2005/003253 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; BECKER HEINRICH [DE]; GERHARD ANJA) 13. Januar 2005 (2005-01-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-16
Y	WO 2008/056746 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO [JP]; KAI TAKAHIRO [JP]; KOMORI MASAKI [JP];) 15. Mai 2008 (2008-05-15) Ansprüche & EP 2 080 762 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO [JP]) 22. Juli 2009 (2009-07-22)	1-16
Y	EP 0 908 787 A2 (XEROX CORP [US]) 14. April 1999 (1999-04-14) Ansprüche; Beispiele	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/002683

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1860097	A1	28-11-2007	CN	101142170 A	12-03-2008
			WO	2006100896 A1	28-09-2006
			JP	4358884 B2	04-11-2009
			KR	20070110371 A	16-11-2007
			KR	20090040398 A	23-04-2009
			US	2009066225 A1	12-03-2009
WO 2006122630	A1	23-11-2006	AU	2006246743 A1	23-11-2006
			CA	2608765 A1	23-11-2006
			CN	101228250 A	23-07-2008
			DE	102005023437 A1	30-11-2006
			EP	1883688 A1	06-02-2008
			JP	2008545630 T	18-12-2008
			KR	20080015865 A	20-02-2008
			US	2008220285 A1	11-09-2008
WO 2005003253	A2	13-01-2005	EP	1644459 A2	12-04-2006
			JP	2009513737 T	02-04-2009
			KR	20060027861 A	28-03-2006
			US	2006255332 A1	16-11-2006
WO 2008056746	A1	15-05-2008	CN	101511834 A	19-08-2009
			EP	2080762 A1	22-07-2009
			JP	4388590 B2	24-12-2009
			KR	20090086057 A	10-08-2009
EP 0908787	A2	14-04-1999	DE	69823134 D1	19-05-2004
			JP	11167215 A	22-06-1999
			US	5843607 A	01-12-1998