

(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  
28. Juli 2011 (28.07.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2011/088877 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 209/86 (2006.01) C07D 401/14 (2006.01)  
C07D 265/34 (2006.01) C07D 403/14 (2006.01)  
C07D 413/14 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/007740

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Dezember 2010 (17.12.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2010 005 697.9  
25. Januar 2010 (25.01.2010) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PARHAM, Amir Hossein [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE). PFLUMM, Christof [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt am Main (DE). BROCKE, Constanze [DE/DE]; Frankfurter Strasse 15, 64521 Gross-Gerau (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.

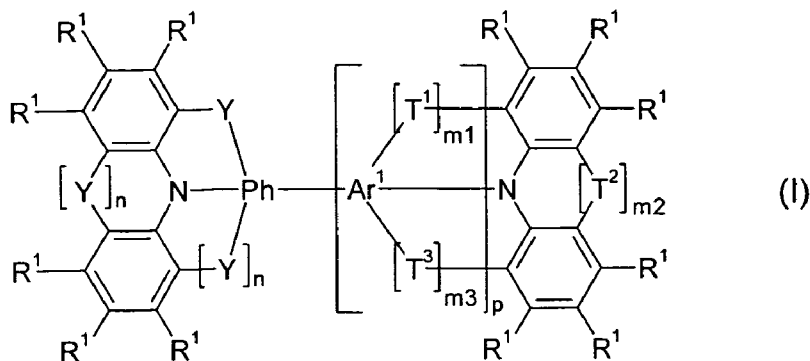
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: COMPOUNDS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung : VERBINDUNGEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN



(57) Abstract: The present invention relates to compounds according to formula (I), to the use thereof in organic electronic devices, and to organic electronic devices that contain compounds according to formula (I), preferably as hole transport materials and/or as matrix materials, in particular in combination with a further matrix material.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen gemäß Formel (I) und deren Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen sowie organische elektronische Vorrichtungen, welche Verbindungen gemäß Formel (I) enthalten, bevorzugt als Lochtransportmaterialien und/oder als Matrixmaterialien, insbesondere in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial.

WO 2011/088877 A1

## Verbindungen für elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen gemäß Formel (I) und deren Verwendung in elektronischen Vorrichtungen sowie elektronische Vorrichtungen, welche diese Verbindungen enthalten.

5

Organische Halbleitermaterialien wie die erfindungsgemäßen Verbindungen werden für eine Reihe verschiedenartiger Anwendungen in elektronischen Vorrichtungen entwickelt.

10

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen die erfindungsgemäßen Verbindungen als funktionelle Materialien eingesetzt werden können, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben.

15

Betreffend die Leistungsdaten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sind, insbesondere in Hinblick auf eine breite kommerzielle Verwendung, noch weitere Verbesserungen erforderlich. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie die realisierten Farbwerte. Insbesondere bei blau emittierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen besteht Verbesserungspotential bezüglich der Lebensdauer der Vorrichtungen.

20

25

Zudem ist es wünschenswert, dass die Verbindungen zur Verwendung als organische Halbleitermaterialien eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen.

30

Weiterhin steigt bei Lochtransportmaterialien gemäß dem Stand der Technik im Allgemeinen die Spannung mit der Schichtdicke der Lochtransportschicht an. In der Praxis wäre häufig eine höhere Schichtdicke der Lochtransportschicht wünschenswert, dies hat jedoch oftmals eine höhere Betriebsspannung und schlechtere Leistungsdaten zur Folge. In diesem Zusammenhang besteht Bedarf an neuen Lochtransportmaterialien, die eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit

35

- 2 -

aufweisen, so dass dickere Lochtransportschichten mit lediglich geringem Anstieg der Betriebsspannung realisiert werden können.

5 Arylaminderivate sind im Stand der Technik als Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien bekannt. Derartige Materialien basierend auf Indenofluorenen sind beispielsweise in WO 06/100896 und  
10 WO 06/122630 offenbart. Die oben beschriebenen Indenofluorenamine weisen Nachteile bei der Prozessierbarkeit auf: Während des Aufdampfungs- bzw. Beschichtungsprozesses kann es zur verfrühten Abscheidung und damit zu einer Komplikation des technischen Prozesses kommen. Darüber hinaus weisen die bekannten lochtransportierenden  
15 Materialien häufig eine geringe Elektronenstabilität auf, was zu niedrigen Lebensdauern der elektronischen Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen führt. Hier besteht weiterer Verbesserungsbedarf.

20 Weiterhin besteht Bedarf an alternativen Matrixmaterialien zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen. Insbesondere besteht Bedarf an Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, die gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen. Gerade die Eigenschaften der Matrixmaterialien  
25 sind häufig limitierend für die Lebensdauer und die Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

Gemäß dem Stand der Technik werden häufig Carbazolderivate, z. B. Bis(carbazolyl)biphenyl, als Matrixmaterialien verwendet. Hier besteht  
30 noch Verbesserungspotential insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer und die Glasübergangstemperatur der Materialien. Weiterhin besteht Verbesserungsbedarf in Bezug auf die Betriebsspannung der elektronischen Vorrichtungen enthaltend die betreffenden Materialien.

35 Weiterhin werden Ketone (WO 04/093207), Phosphinoxide, Sulfone (WO 05/003253) sowie Triazinverbindungen wie Triazinylspirobifluoren (vgl. die Anmeldung WO 05/053055 sowie die Anmeldungen WO 10/015306 und WO 10/072300) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Insbesondere mit Ketonen werden  
niedrige Betriebsspannungen und lange Lebensdauern erzielt. Hier

besteht noch Verbesserungspotential insbesondere in Bezug auf die Effizienz und die Kompatibilität mit Metallkomplexen, welche Ketoketonat-Liganden enthalten, beispielsweise Acetylacetonat.

5 Weiterhin werden Metallkomplexe, beispielsweise BA1q oder Bis[2-(2-benzothiazol)phenolat]-zink(II), als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Hier besteht 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 hydrolyseempfindlich, was die Handhabung der Komplexe erschwert.

10 Von besonderem Interesse ist weiterhin die Bereitstellung von alternativen Materialien als Matrixkomponenten von Mixed-Matrix-Systemen. Unter einem Mixed-Matrix-System wird im Sinne dieser Anmeldung ein System verstanden, in dem zwei oder mehr verschiedene Matrixverbindungen zusammen mit einer (alternativ auch mehreren) Dotandverbindungen gemischt als emittierende Schicht verwendet werden. Diese Systeme sind insbesondere von Interesse bei phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Für detailliertere Informationen wird auf die noch nicht offengelegte Anmeldung DE 102009014513.3 verwiesen.

15 Als im Stand der Technik bekannte Verbindungen als Matrixkomponenten in Mixed-Matrix-Systemen sind unter anderem CBP (Biscarbazolylbiphenyl) und TCTA (Triscarbazolyltriphenylamin) (vgl. Beispielteil Tabelle 4) zu nennen. Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an alternativen Verbindungen zur Verwendung als Matrixkomponenten in Mixed-Matrix-Systemen. Insbesondere besteht Bedarf an Verbindungen, welche eine Verbesserung der Betriebsspannung und Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen bewirken.

20 Für fluoreszierende OLEDs werden gemäß dem Stand der Technik vor allem kondensierte Aromaten, insbesondere Anthracenderivate, als Matrixmaterialien vor allem für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet, z. B. 9,10-Bis-(2-naphthyl)-anthracen (US 5935721). In WO 03/095445 und in CN 1362464 werden 9,10-Bis-

25 (1-naphthyl)-anthracen-Derivate für die Verwendung in OLEDs offenbart.

- 4 -

Weitere Anthracenderivate sind in WO 01/076323, in WO 01/021729, in  
WO 04/013073, in WO 04/018588, in WO 03/087023 oder in  
WO 04/018587 offenbart. Matrixmaterialien, basierend auf Aryl-  
substituierten Pyrenen und Chrysenen, werden in WO 04/016575  
offenbart. Matrixmaterialien basierend auf Benzanthracenderivaten werden  
5 in WO 08/145239 offenbart. Es ist für hochwertige Anwendungen  
wünschenswert, weitere Matrixmaterialien zur Verfügung zu haben, welche  
bevorzugt verbesserte Eigenschaften aufweisen.

Als Stand der Technik bei blau emittierenden Verbindungen kann die  
10 Verwendung von Arylvinylaminen genannt werden (z. B. WO 04/013073,  
WO 04/016575, WO 04/018587). Diese Verbindungen sind jedoch  
thermisch instabil und lassen sich nicht unzersetzt verdampfen, was einen  
hohen technischen Aufwand für die OLED-Herstellung erfordert und somit  
einen technischen Nachteil darstellt. Daher ist es für hochwertige  
15 Anwendungen wünschenswert, verbesserte Emitter besonders im Bezug  
auf Device- und Sublimationsstabilität sowie Emissionsfarbe zur Verfügung  
zu haben.

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

Unter anderem in den Anmeldungen WO 2006/033563 und  
US 2009/0136779 werden Triarylamininderivate offenbart, in denen die  
25 einzelnen Arylgruppen miteinander verbrückt sind. Die Verbindungen  
werden als Lochtransportmaterialien und/oder als emittierende Materialien  
in elektronischen Vorrichtungen eingesetzt.

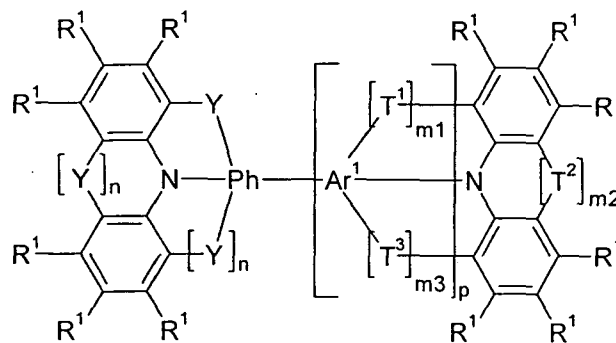
In der Anmeldung WO 10/083871 werden Verbindungen offenbart, in  
denen an einen Piperidinring Arylgruppen ankondensiert sind. Die  
30 Verbindungen werden als Lochtransportmaterialien und/oder als  
emittierende Materialien in elektronischen Vorrichtungen eingesetzt.  
Weiterhin werden in der noch nicht offengelegten Anmeldung  
DE 102009048791.3 verbrückte Carbazolderivate enthaltend  
Triazinylgruppen offenbart. Die Verbindungen werden bevorzugt als  
35

- 5 -

Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden sowie als Elektronentransportmaterialien eingesetzt.

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

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



Formel (I)

wobei für die auftretenden Symbole und Indices gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung, BR<sup>2</sup>, C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>2</sup>, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, PR<sup>2</sup>, POR<sup>2</sup> oder NR<sup>2</sup>, wobei mindestens eine Gruppe Y vorhanden ist, welche eine Einfachbindung darstellt;

T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, T<sup>3</sup> sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung, BR<sup>2</sup>, C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>2</sup>, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, PR<sup>2</sup>, POR<sup>2</sup> oder NR<sup>2</sup>;

Ph ist eine Phenylgruppe, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

- 6 -

- Ar<sup>1</sup> ist ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;
- 5 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, CR<sup>3</sup>=C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, OH, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>, C≡C, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>3</sup>, O, S oder CONR<sup>3</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Reste R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> miteinander verknüpft sein können und ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30 R<sup>3</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>4</sup>, P(=O)(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>4</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, CR<sup>4</sup>=C(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, OH, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die
- 35

- 7 -

5 jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^4$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^4C=CR^4$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^4)_2$ ,  $Ge(R^4)_2$ ,  $Sn(R^4)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^4$ ,  $P(=O)(R^4)$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $NR^4$ ,  $O$ ,  $S$  oder  $CONR^4$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch  $D$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $CN$  oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^4$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^4$  substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Reste  $R^3$  miteinander verknüpft sein können und ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;

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

30  $n$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei die Summe der Werte von  $n$  gleich 1 oder 2 ist und wobei für  $n=0$  statt einer Gruppe  $Y$  eine Gruppe  $R^1$  gebunden ist;

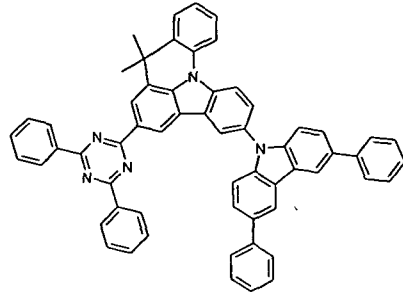
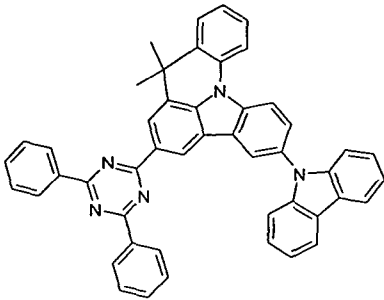
35  $m_1, m_2, m_3$  sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei für  $m_1$ ,  $m_2$  bzw.  $m_3 = 0$  gilt, dass statt einer Gruppe  $T^1$ ,  $T^2$  bzw.  $T^3$  eine Gruppe  $R^1$  gebunden ist;



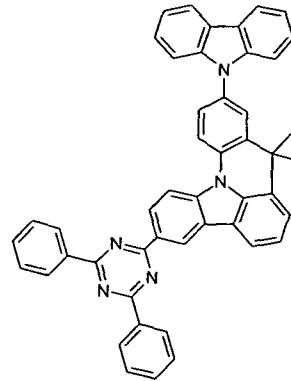
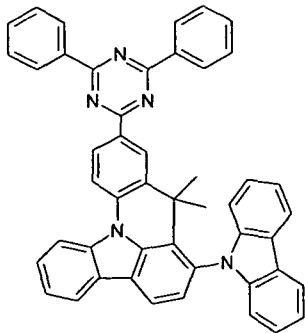
p ist gleich 0 oder 1;

wobei die folgenden Strukturen ausgenommen sind:

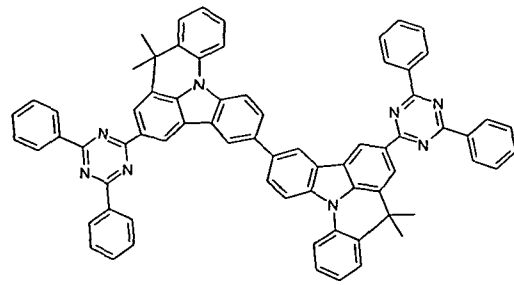
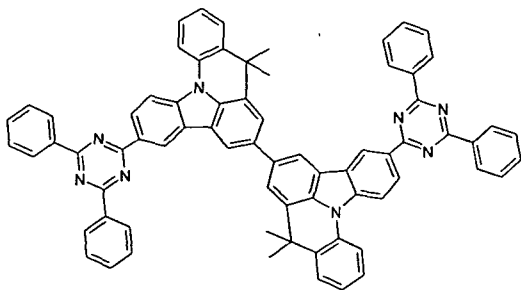
5



10



15

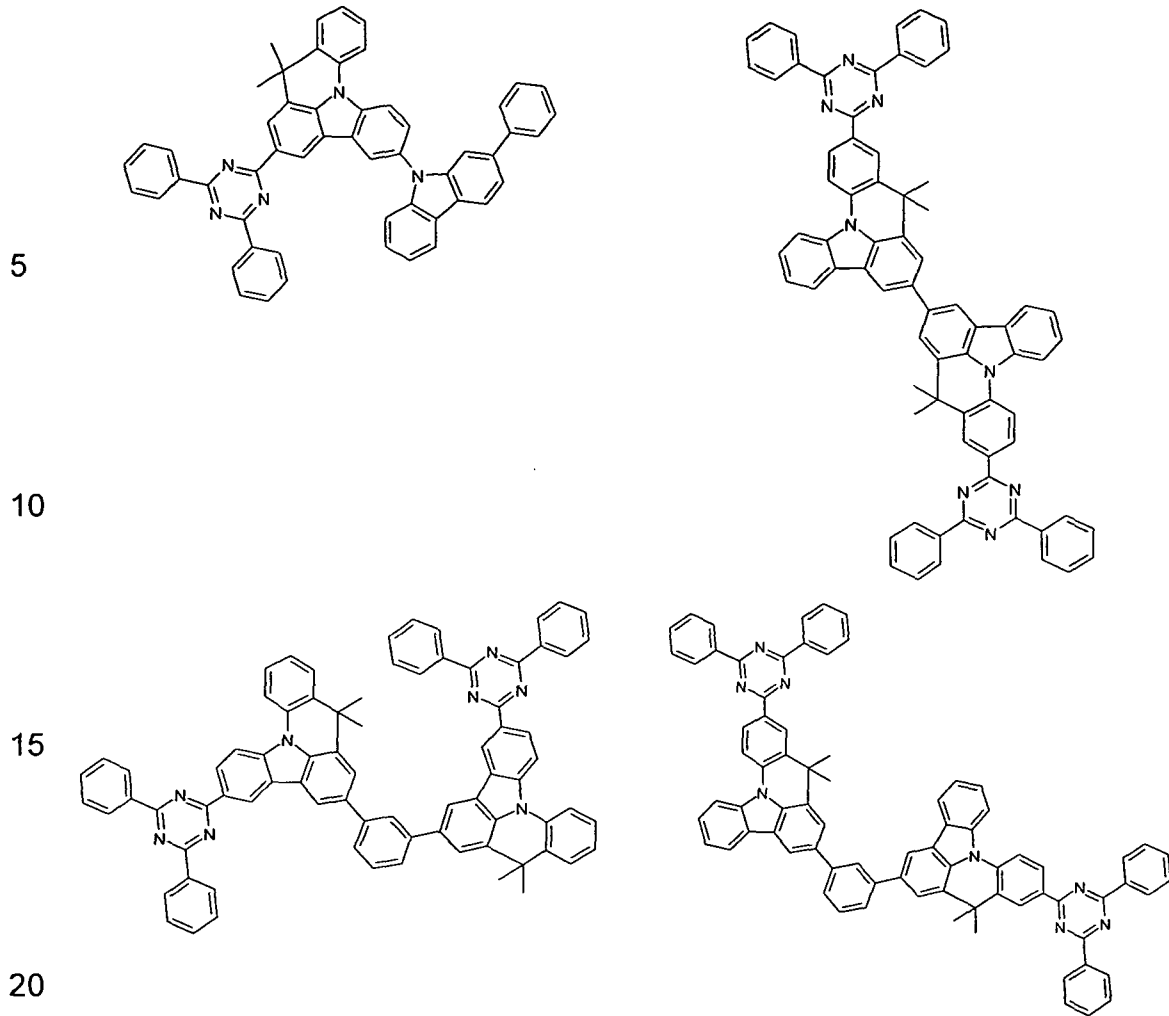


20

30

35

- 9 -



und wobei nicht mehr als eine Gruppe  $R^1$ , welche eine Gruppe der Formel  $N(R^3)_2$  darstellt, wobei  $R^3$  eine Arylgruppe ist, an eine einzelne Triarylamingruppe in Formel (I) gebunden sein darf.

25

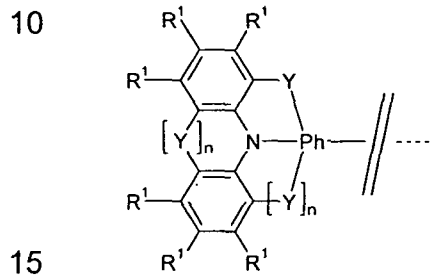
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gilt für Verbindungen der Formel (I), dass für  $p=1$  und  $m_1=m_3=0$  die Gruppe  $T^2$  keine Einfachbindung darstellen darf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gilt, dass für den Fall, dass  $p$  gleich 1 ist und die Summe der Werte der Indices  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  gleich 1 ist,  $T^1$ ,  $T^2$  bzw.  $T^3$  keine Einfachbindung darstellt. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gilt für Verbindungen der Formel (I), dass für  $m_1=m_3=0$  die Gruppe  $T^2$  keine Einfachbindung darstellen darf.

30

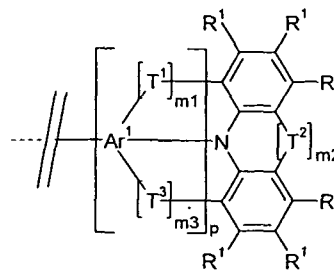
35

Die Bedingung, dass nicht mehr als eine Gruppe  $R^1$ , welche eine Gruppe der Formel  $N(R^3)_2$  mit  $R^3$  als Arylgruppe darstellt, an eine einzelne Triarylaminogruppe in Formel (I) gebunden sein darf, soll im Folgenden näher erläutert werden.

5 Sowohl der linke Teil (Formel (Ia)) als auch der rechte Teil (Formel (Ib)) der Strukturformel der erfindungsgemäßen Verbindungen stellen dabei eine einzelne Triarylaminogruppe im Sinne der obenstehenden Definition dar.

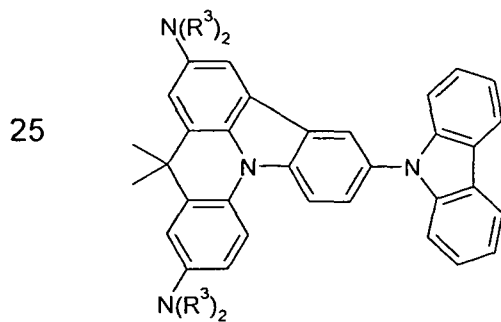


Formel (Ia)



Formel (Ib)

20 Beispielsweise werden durch die unten angegebene Formel, in der  $R^3$  für eine Arylgruppe steht, Verbindungen wiedergegeben, die nicht unter den Umfang der Ansprüche der vorliegenden Anmeldung fallen:

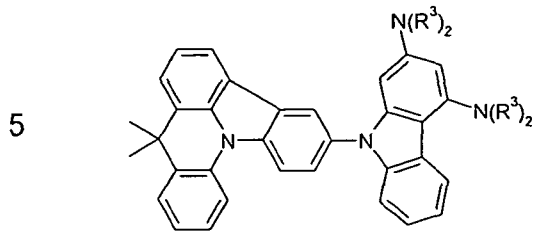


30 In den durch die oben gezeigte generische Formel wiedergegebenen Verbindungen sind zwei Gruppen  $N(R^3)_2$  mit  $R^3$  als Arylgruppe an eine einzelne Triarylaminogruppe wie oben erläutert gebunden.

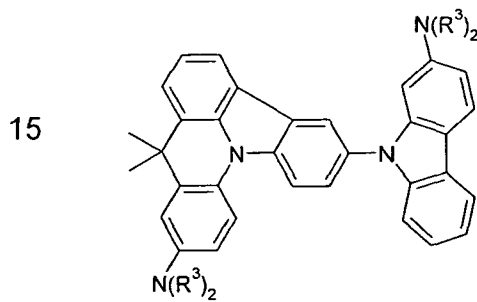
35

- 11 -

Ebenso verhält es sich mit Verbindungen der folgenden Formel, in der  $R^3$  für eine Arylgruppe steht:



10 Im Gegensatz dazu sind Verbindungen der untenstehenden Formel, in der  $R^3$  für eine Arylgruppe steht, von den Ansprüchen der vorliegenden Anmeldung umfasst:



20 In diesem Fall ist nämlich lediglich eine einzige Gruppe  $N(R^3)_2$ , wobei  $R^3$  für eine Arylgruppe steht, an eine einzelne Triarylaminogruppe wie oben erläutert gebunden.

25 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Aryl-

30 gruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (annellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, Carbazol, etc., verstanden.

35

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind  
5 bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt  
10 weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in  
15 denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind.

Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und die über beliebige Positionen  
20 am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran,  
25 Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, 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,  
30 Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol,  
35 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-

Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Kombinationen dieser Gruppen.

5 Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin,  
10 Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Indenofluoren, Indenocarbazol, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spiro-  
15 truxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol,  
20 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,  
25 Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-carbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen  
35 Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkinygruppe

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

Es ist bevorzugt, dass die Gruppen Y, soweit vorhanden, jeweils in ortho-Position zur Bindung zum Stickstoffatom an die Gruppe Ph binden.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die Gruppen T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> und T<sup>3</sup>, falls vorhanden, jeweils in ortho-Position zur Bindung zum Stickstoffatom an Ar<sup>1</sup> binden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindungen sind maximal 2 Gruppen Y vorhanden, welche eine Einfachbindung darstellen. Besonders bevorzugt ist genau eine Gruppe Y vorhanden, welche eine Einfachbindung darstellt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Summe der Werte von n gleich 1.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stellt genau eine Gruppe Y eine Einfachbindung dar und genau eine weitere Gruppe Y ist ausgewählt aus  $BR^2$ ,  $C(R^2)_2$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ , O, S,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $PR^2$ ,  $POR^2$  und  $NR^2$ .

10 Es ist weiterhin bevorzugt, dass  $T^1$ ,  $T^2$  und  $T^3$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt sind aus einer Einfachbindung,  $C(R^2)_2$ ,  $C=O$ , O, S und  $NR^2$ . In diesem Fall ist  $R^2$  bevorzugt ausgewählt aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einer oder mehreren Gruppen  $R^3$  substituiert sein können.

15 Besonders bevorzugt sind  $T^1$ ,  $T^2$  und  $T^3$  bei jedem Auftreten eine Einfachbindung. Dabei gilt in Kombination mit den beiden zuvor genannten bevorzugten Ausführungsformen von  $T^1$ ,  $T^2$  und  $T^3$  weiterhin bevorzugt, dass wenn  $p=1$  ist und  $m_1=m_3=0$  sind,  $T^2$  keine Einfachbindung darstellt.

20 Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung,  $C(R^2)_2$ ,  $C=O$ , O, S oder  $NR^2$  ist, wobei mindestens eine Gruppe Y vorhanden ist, welche eine Einfachbindung darstellt.

25 In diesem Fall ist  $R^2$  bevorzugt ausgewählt aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einer oder mehreren Gruppen  $R^3$  substituiert sein können.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Summe der Werte der Indices  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  gleich 2.

In diesem Fall ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass genau eine der beiden Gruppen  $T^1$ ,  $T^2$  bzw.  $T^3$  eine Einfachbindung darstellt und die andere der beiden vorhandenen Gruppen  $T^1$ ,  $T^2$  bzw.  $T^3$  eine Gruppe

35 ausgewählt aus der Gruppe enthaltend  $C(R^2)_2$ ,  $C=O$ , O, S, oder  $NR^2$



darstellt. In diesem Fall ist es weiterhin bevorzugt, dass gleichzeitig die Summe der Werte  $n$  gleich eins ist.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Summe der Werte der Indices  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  gleich 1. In Kombination mit der genannten bevorzugten Ausführungsform gilt bevorzugt, dass die einzige vorhandene Gruppe  $T^1$ ,  $T^2$  bzw.  $T^3$  in diesem Fall keine Einfachbindung darstellt.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind alle Indices  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  gleich Null.

Weiterhin bevorzugt ist  $R^1$  keine Gruppe  $N(R^3)_2$  mit  $R^3$  als Arylgruppe.

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

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

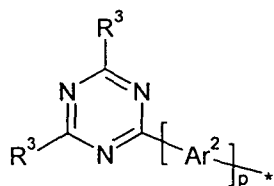
35

Besonders bevorzugt ist  $R^2$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einer oder mehreren Gruppen  $R^3$  substituiert sein können. Ganz besonders bevorzugt ist  $R^2$  gleich H, D, Methyl oder Phenyl.

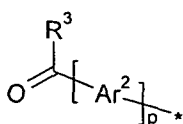
Weiterhin gilt bevorzugt, dass in den erfindungsgemäßen Verbindungen mindestens eine Gruppe  $R^2$  vorhanden sein muss, welche eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, die mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert ist. Besonders bevorzugt ist in den erfindungsgemäßen Verbindungen mindestens eine Gruppe  $R^2$  vorhanden, welche eine Phenylgruppe darstellt, die mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert ist.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass zwei oder mehr Reste  $R^2$  miteinander einen Ring bilden. Besonders bevorzugt ist es, dass durch die Ringbildung von zwei Resten  $R^2$  eine Spiro-Verbindung gebildet wird. Weiterhin besonders bevorzugt bilden zwei Reste  $R^2$  eine Spiroverbindung, die Bestandteil einer Gruppe  $C(R^2)_2$  sind, die für Y,  $T^1$ ,  $T^2$ ,  $T^3$  oder L steht. Dabei ist L wie in einem der folgenden Abschnitte definiert.

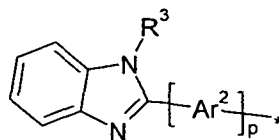
Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Reste  $R^1$  und  $R^2$  keine Strukturen gemäß den folgenden Formeln (A) bis (G) darstellen



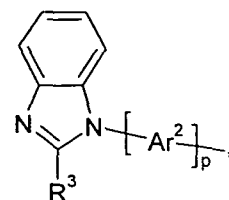
Formel (A)



Formel (B)

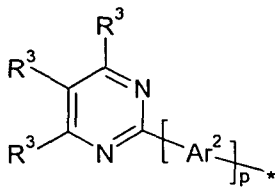


Formel (C)

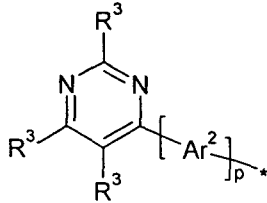


Formel (D)

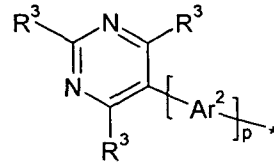
- 18 -



Formel (E)



Formel (F)



Formel (G),

5

wobei für die auftretenden Symbole und Indices gilt:

10  $Ar^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten  $R^3$  substituiert sein kann; dabei können zwei Reste  $Ar^2$ , welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus  $N(R^3)$ ,  $C(R^3)_2$  oder

15 O, miteinander verknüpft sein;

$R^3$  ist wie oben definiert;

p steht für 0 oder 1;

20

und das Symbol \* deutet die Position an, an der die Gruppe gebunden ist.

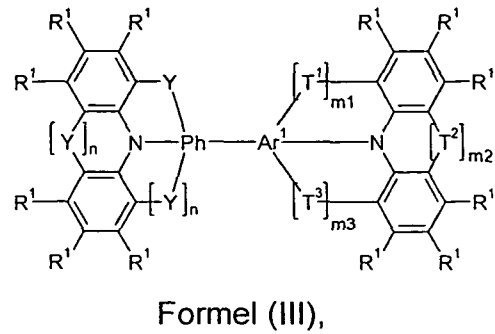
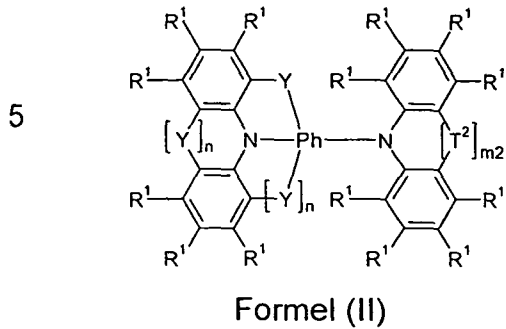
Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Reste  $R^1$  bzw.  $R^2$  nicht miteinander verknüpft sind.

25

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

35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) lassen sich auch alternativ durch eine der beiden Formeln (II) und (III) wiedergeben:

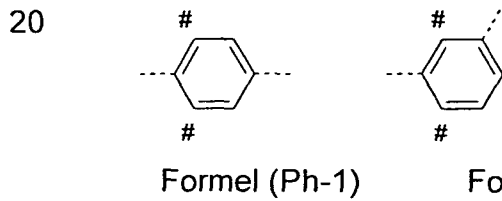


10

wobei die auftretenden Symbole und Indices wie oben angegeben definiert sind.

15 Es gilt für Verbindungen der Formel (III) bevorzugt, dass für  $m_1=m_3=0$  die Gruppe  $T^2$  keine Einfachbindung darstellen darf.

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe Ph entsprechen den Formeln (Ph-1) und (Ph-2)



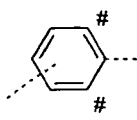
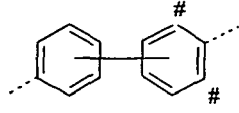
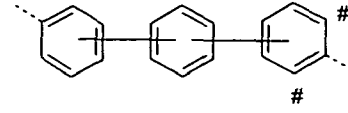
25 wobei die Bindungen an die beiden Stickstoffatome bzw. an das Stickstoffatom und an die Gruppe  $Ar^1$  durch die gestrichelten Linien wiedergegeben werden und die Symbole # die Position der Bindung an eine Gruppe Y, falls vorhanden, markieren und wobei die Strukturen an allen freien Positionen mit Resten  $R^1$  wie oben definiert substituiert sein können.

30

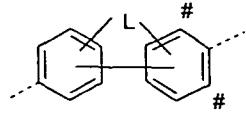
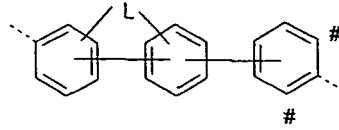
Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe  $Ar^1$  entsprechen den folgenden Formeln (Ar<sup>1</sup>-1) bis (Ar<sup>1</sup>-7)

35

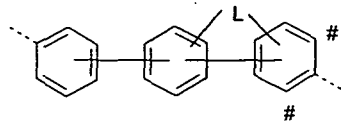
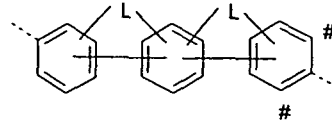
- 20 -

Formel (Ar<sup>1</sup>-1)Formel (Ar<sup>1</sup>-2)Formel (Ar<sup>1</sup>-3)

5

Formel (Ar<sup>1</sup>-4)Formel (Ar<sup>1</sup>-5)

10

Formel (Ar<sup>1</sup>-6)Formel (Ar<sup>1</sup>-7),

wobei

15

L bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus  $BR^2$ ,  $C(R^2)_2$ ,  $R^2C=CR^2$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $PR^2$ ,  $POR^2$  und  $NR^2$ ;

und wobei die Bindungen an die Gruppe Ph und an das Stickstoffatom durch die gestrichelten Linien wiedergegeben werden und die Symbole # die Position der Bindung an eine Gruppe  $T^1$ ,  $T^2$  bzw.  $T^3$ , falls vorhanden, markieren und wobei die Gruppen an allen freien Positionen mit Resten  $R^1$  wie oben definiert substituiert sein können.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist

25

L bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus  $C(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $O$ ,  $S$  und  $NR^2$ .

In diesem Fall ist  $R^2$  bevorzugt ausgewählt aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einer oder mehreren Gruppen  $R^3$  substituiert sein können.

30

Ganz besonders bevorzugt ist L bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus  $C(R^2)_2$  und  $NR^2$ .

35

- 21 -

In diesem Fall ist  $R^2$  bevorzugt ausgewählt aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einer oder mehreren Gruppen  $R^3$  substituiert sein können.

5

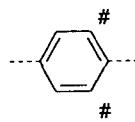
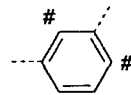
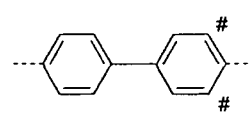
Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass  $Ar^1$  ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 20 aromatischen Ringatomen darstellt, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert ist. Besonders bevorzugt ist  $Ar^1$  ein aromatisches System mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches ausschließlich Phenylgruppen umfasst und welches mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $Ar^1$  eine Phenylgruppe, die mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert ist.

10

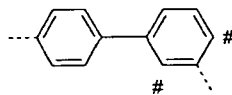
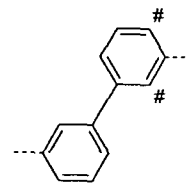
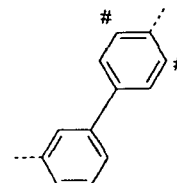
15

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe  $Ar^1$  entsprechen den folgenden Formeln ( $Ar^1$ -8) bis ( $Ar^1$ -35),

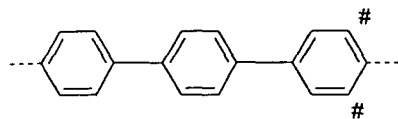
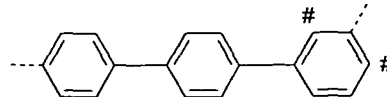
20

Formel ( $Ar^1$ -8)Formel ( $Ar^1$ -9)Formel ( $Ar^1$ -10)

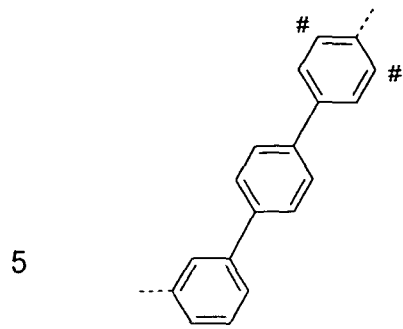
25

Formel ( $Ar^1$ -11)Formel ( $Ar^1$ -12)Formel ( $Ar^1$ -13)

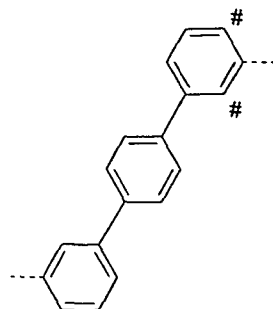
30

Formel ( $Ar^1$ -14)Formel ( $Ar^1$ -15)

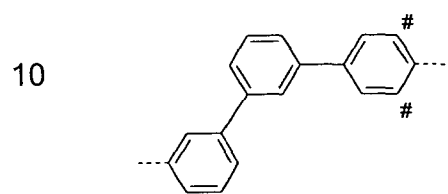
35



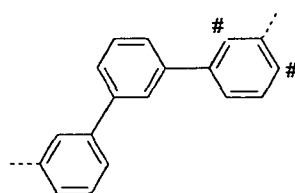
Formel (Ar<sup>1</sup>-16)



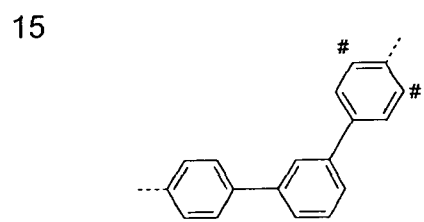
Formel (Ar<sup>1</sup>-17)



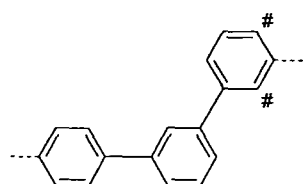
Formel (Ar<sup>1</sup>-18)



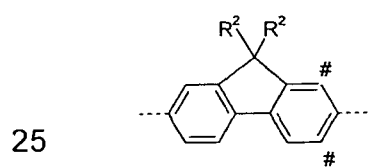
Formel (Ar<sup>1</sup>-19)



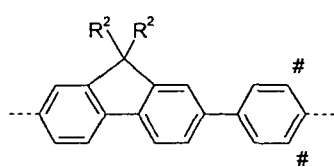
Formel (Ar<sup>1</sup>-20)



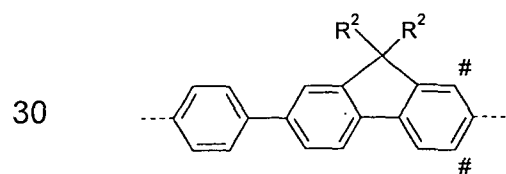
Formel (Ar<sup>1</sup>-21)



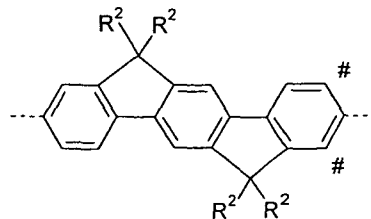
Formel (Ar<sup>1</sup>-22)



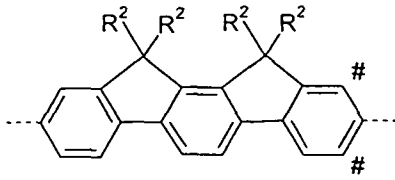
Formel (Ar<sup>1</sup>-23)



Formel (Ar<sup>1</sup>-24)

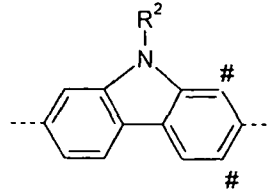


Formel (Ar<sup>1</sup>-25)

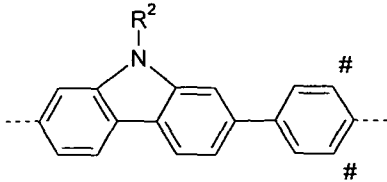


Formel (Ar<sup>1</sup>-26)

5

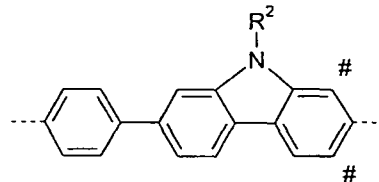


Formel (Ar<sup>1</sup>-27)

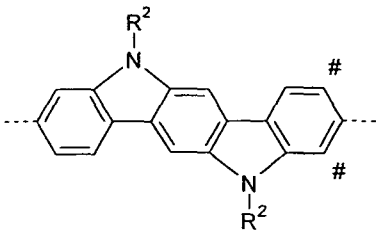


Formel (Ar<sup>1</sup>-28)

10

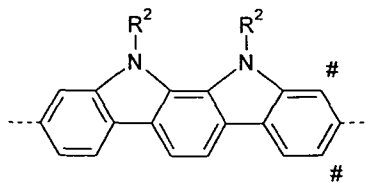


Formel (Ar<sup>1</sup>-29)

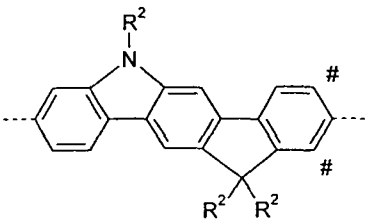


Formel (Ar<sup>1</sup>-30)

15

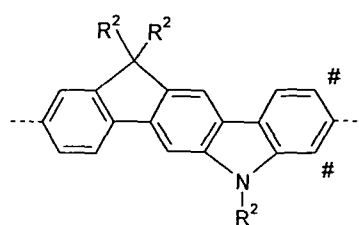


Formel (Ar<sup>1</sup>-31)



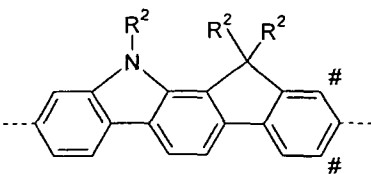
Formel (Ar<sup>1</sup>-32)

20



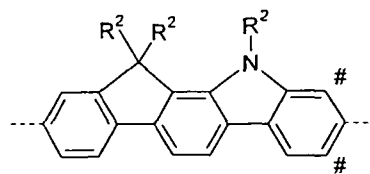
Formel (Ar<sup>1</sup>-33)

25



Formel (Ar<sup>1</sup>-34)

30



Formel (Ar<sup>1</sup>-35),

wobei die Bindungen an die Gruppe Ph und an das Stickstoffatom durch die gestrichelten Linien wiedergegeben werden und die Symbole # die Position der Bindung an eine Gruppe T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> bzw. T<sup>3</sup>, falls vorhanden,

markieren und wobei die Gruppen an allen freien Positionen mit Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können und die Gruppen R<sup>1</sup> miteinander verknüpft sein

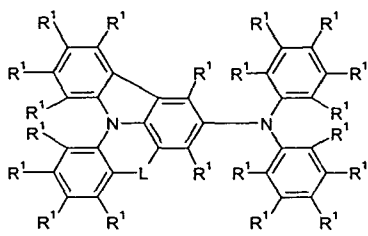
35



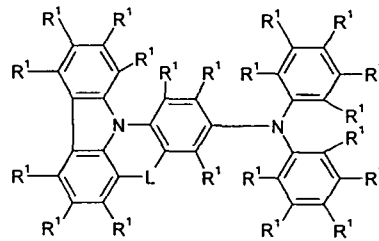
können und dadurch einen weiteren aliphatischen oder aromatischen Ring aufspannen können.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) werden durch die folgenden Formeln (I-1) bis (I-55) wiedergegeben:

5

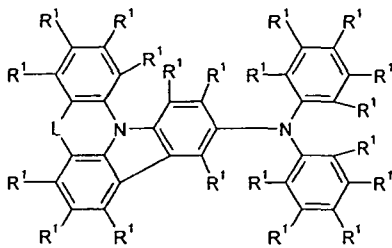


Formel (I-1)

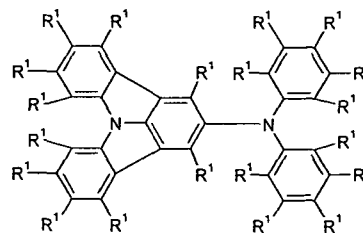


Formel (I-2)

10

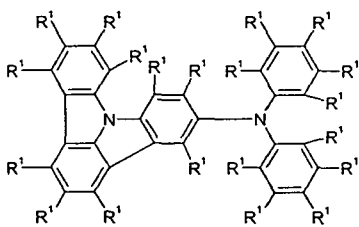


Formel (I-3)

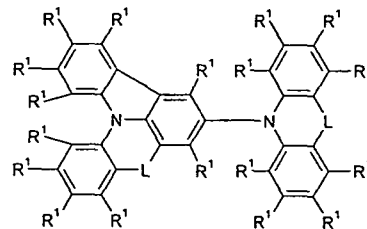


Formel (I-4)

15

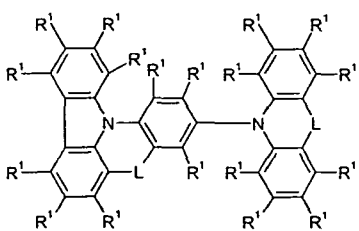


Formel (I-5)

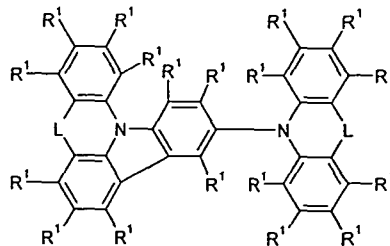


Formel (I-6)

20



Formel (I-7)

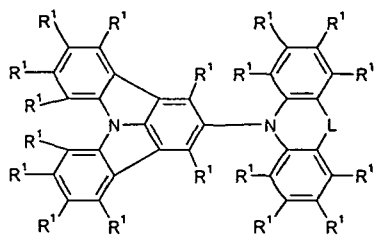


Formel (I-8)

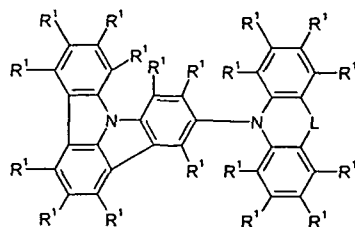
25

30

35

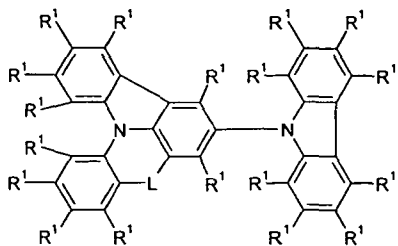


Formel (I-9)

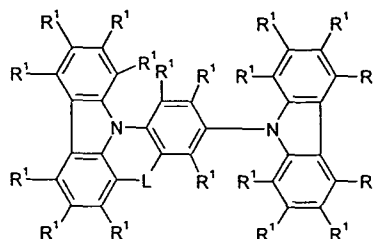


Formel (I-10)

5

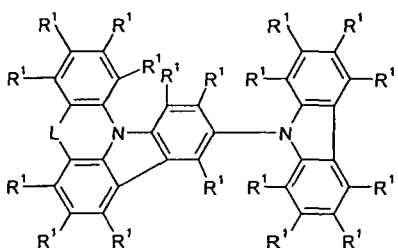


Formel (I-11)

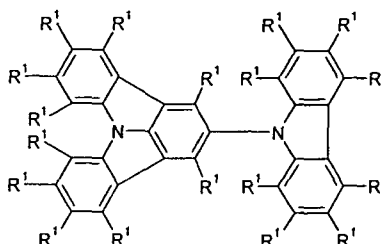


Formel (I-12)

10

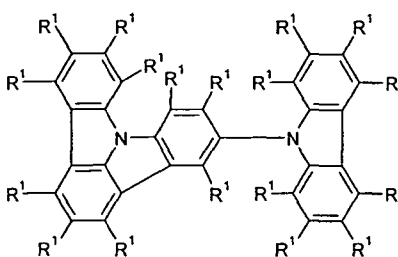


Formel (I-13)

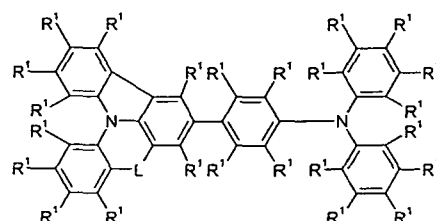


Formel (I-14)

15



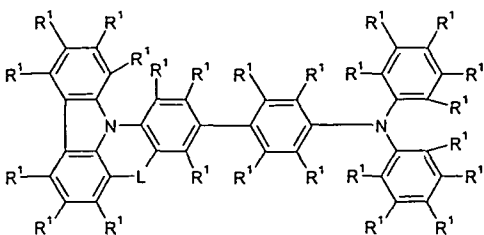
Formel (I-15)



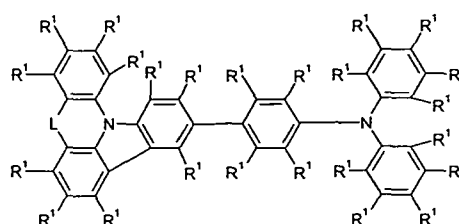
Formel (I-16)

20

25



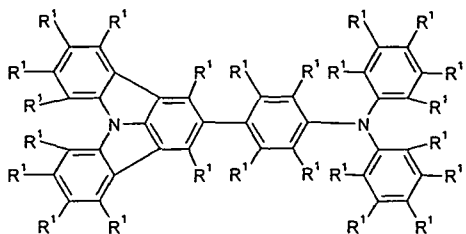
Formel (I-17)



Formel (I-18)

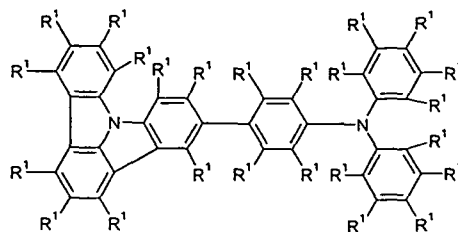
30

35

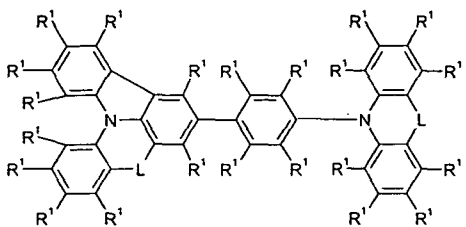


5

Formel (I-19)

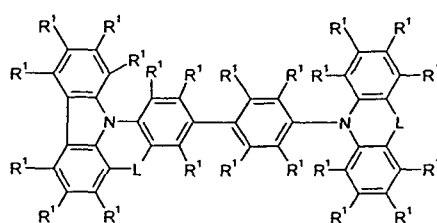


Formel (I-20)

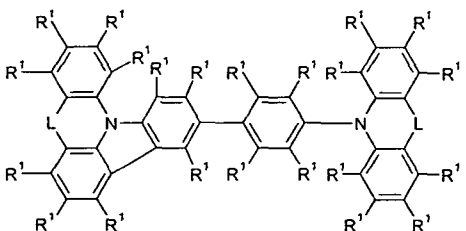


10

Formel (I-21)

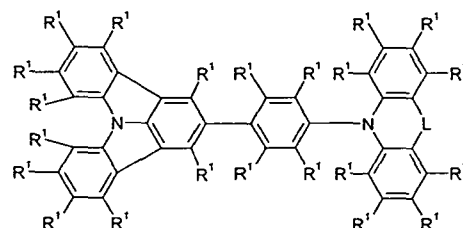


Formel (I-22)

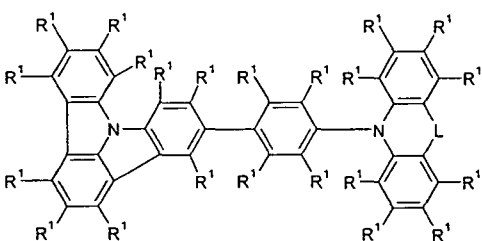


15

Formel (I-23)

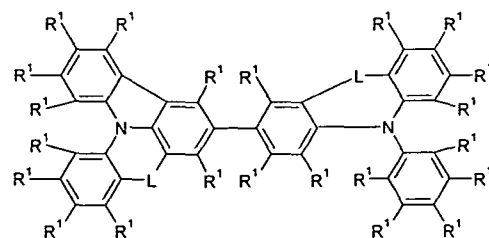


Formel (I-24)



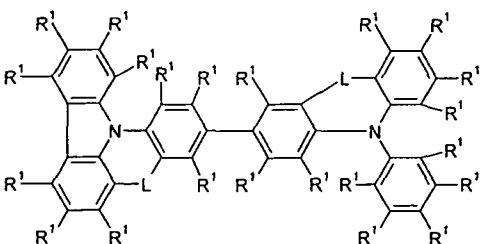
20

Formel (I-25)



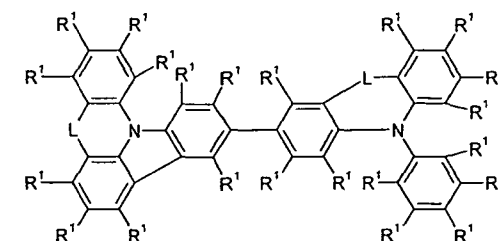
25

Formel (I-26)



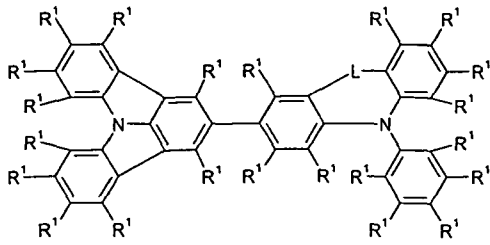
30

Formel (I-27)

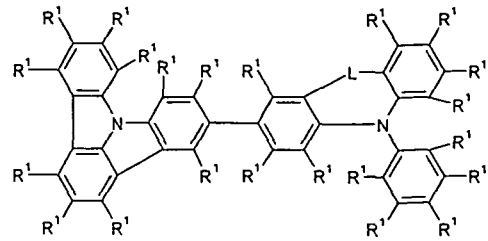


35

Formel (I-28)

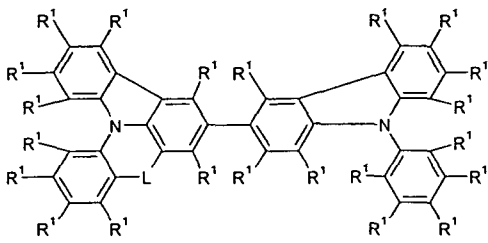


Formel (I-29)

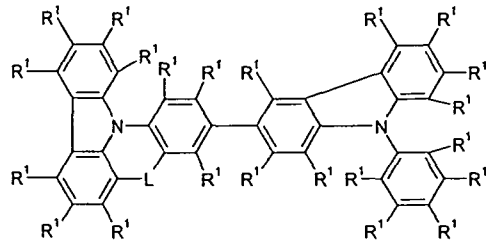


Formel (I-30)

5

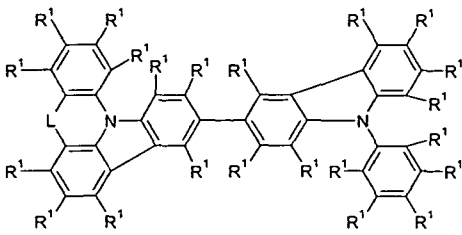


Formel (I-31)

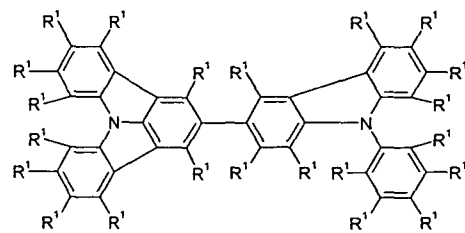


Formel (I-32)

10

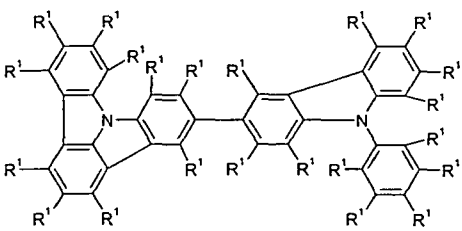


Formel (I-33)

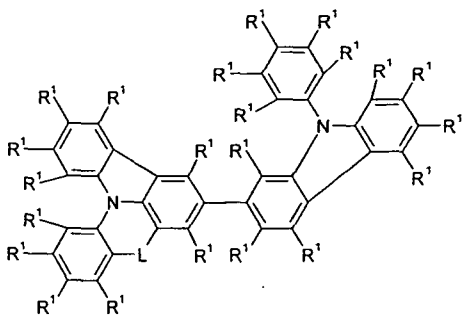


Formel (I-34)

15



Formel (I-35)



Formel (I-36)

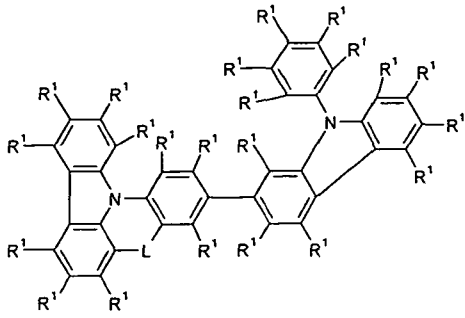
20

25

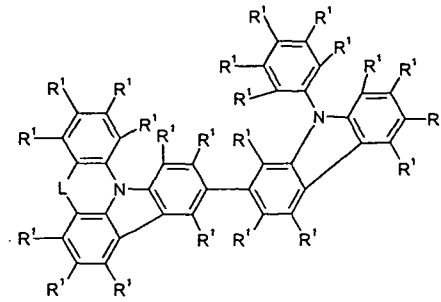
30

35

5

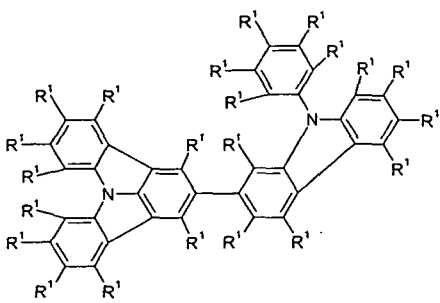


Formel (I-37)

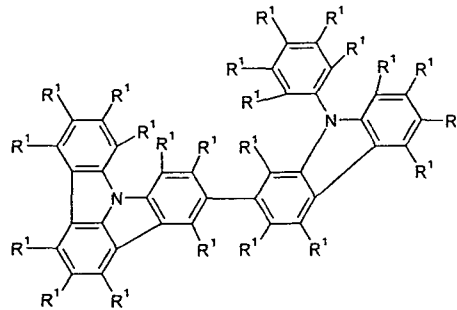


Formel (I-38)

10

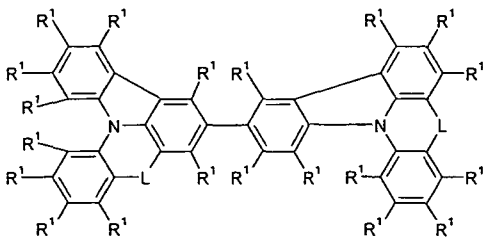


Formel (I-39)

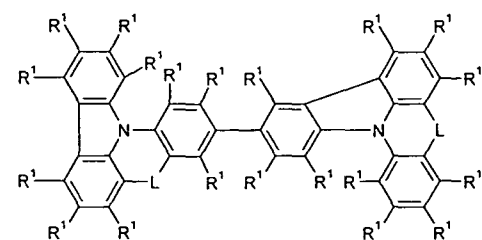


Formel (I-40)

15



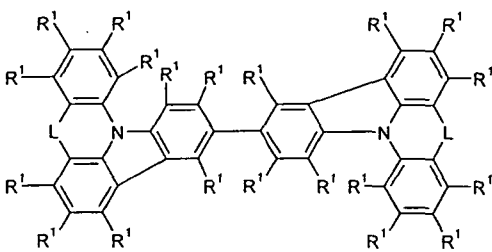
Formel (I-41)



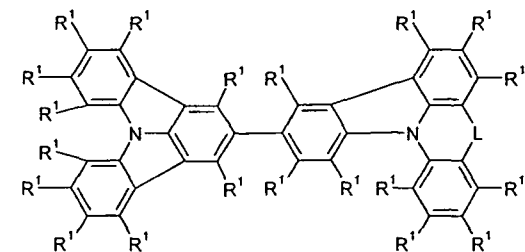
Formel (I-42)

20

25



Formel (I-43)

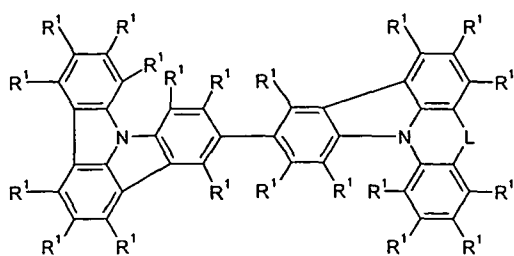


Formel (I-44)

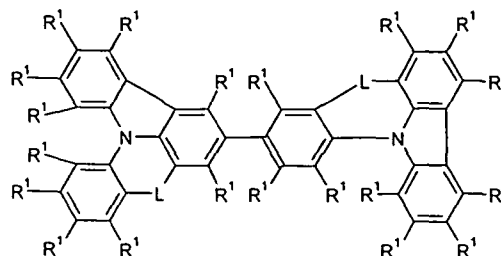
30

35

5

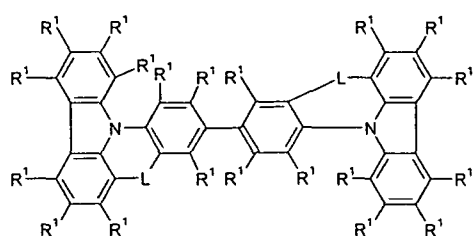


Formel (I-45)

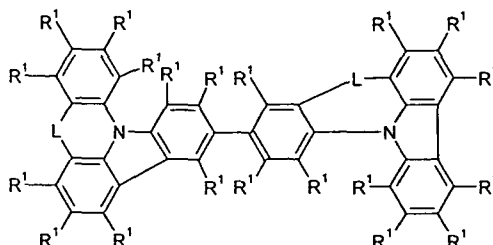


Formel (I-46)

10

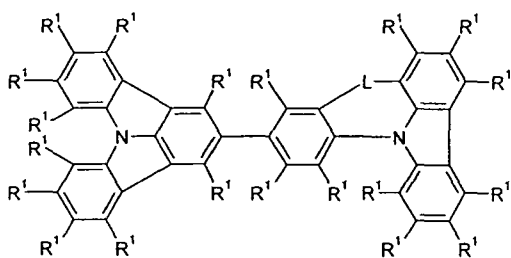


Formel (I-47)

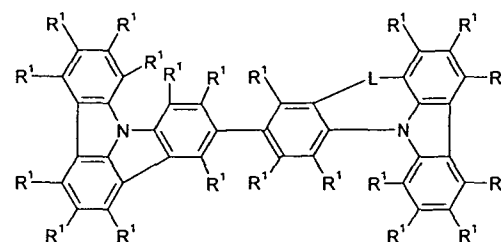


Formel (I-48)

15

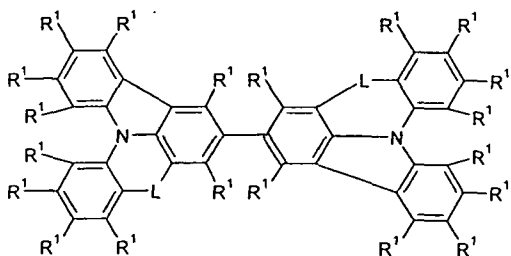


Formel (I-49)

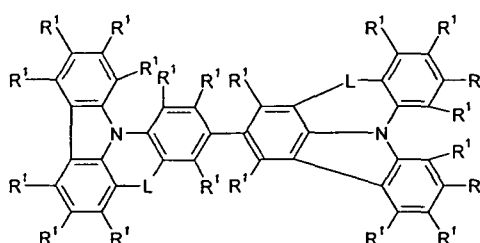


Formel (I-50)

20

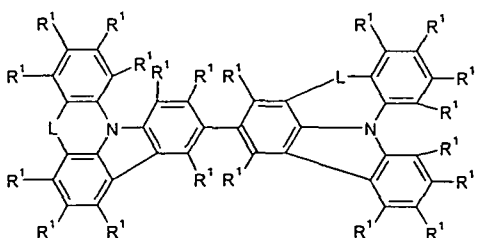


Formel (I-51)

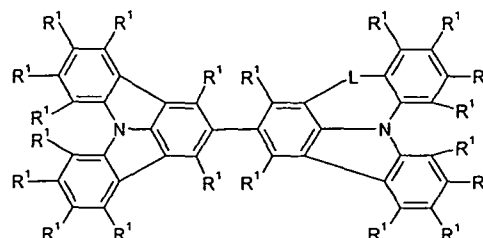


Formel (I-52)

25

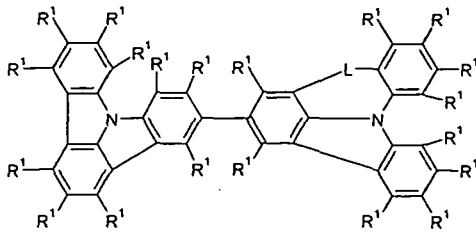


Formel (I-53)



Formel (I-54)

35



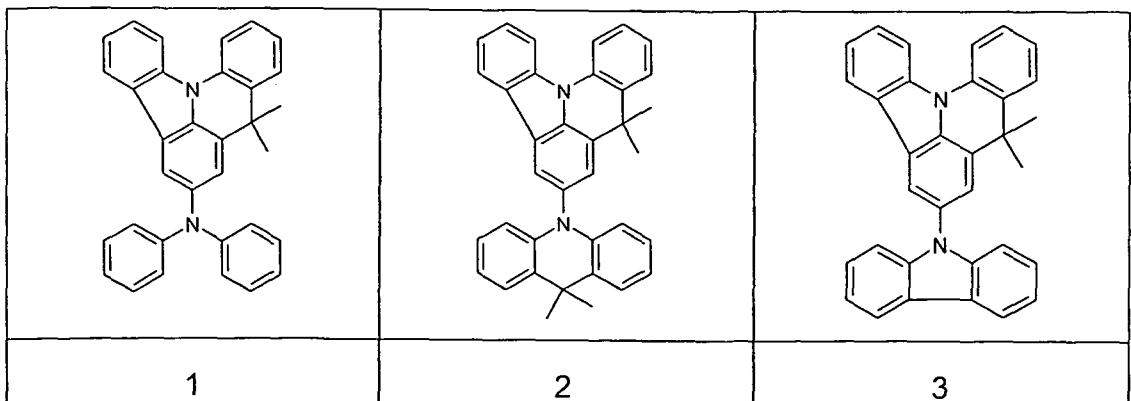
5 Formel (I-55),

wobei die Gruppen L und R<sup>1</sup> wie oben angegeben definiert sind. Ganz  
 besonders bevorzugt ist L in den oben angegebenen Formeln bei jedem  
 Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> und NR<sup>2</sup>.  
 10 In diesem Fall ist R<sup>2</sup> bevorzugt ausgewählt aus H, D, einer geradkettigen  
 Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten Alkylgruppe  
 mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 10  
 Kohlenstoffatomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einer oder  
 15 mehreren Gruppen R<sup>3</sup> substituiert sein können.

Generell sind die in der vorliegenden Anmeldung genannten bevorzugten  
 und besonders bevorzugten Ausführungsformen erfindungsgemäß  
 beliebig miteinander kombinierbar.

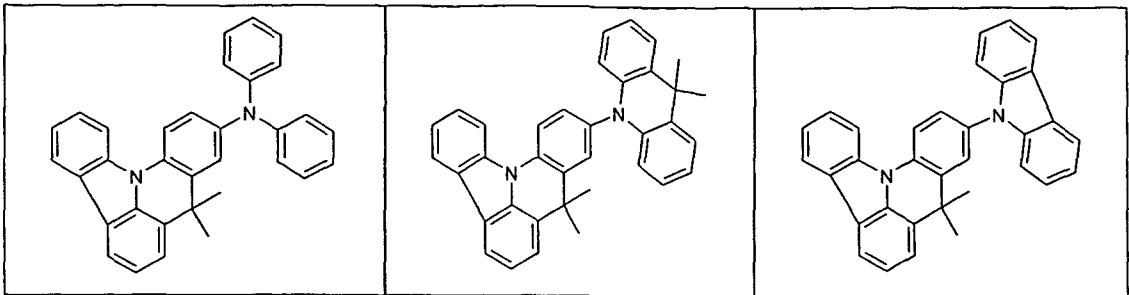
20 Insbesondere ist es bevorzugt, dass die genannten bevorzugten  
 Ausführungsformen für Ar<sup>1</sup>, R<sup>1</sup>, Y, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, T<sup>3</sup> und L in Kombination  
 miteinander auftreten.

25 Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (I) sind die im  
 Folgenden abgebildeten Strukturen.



35

5

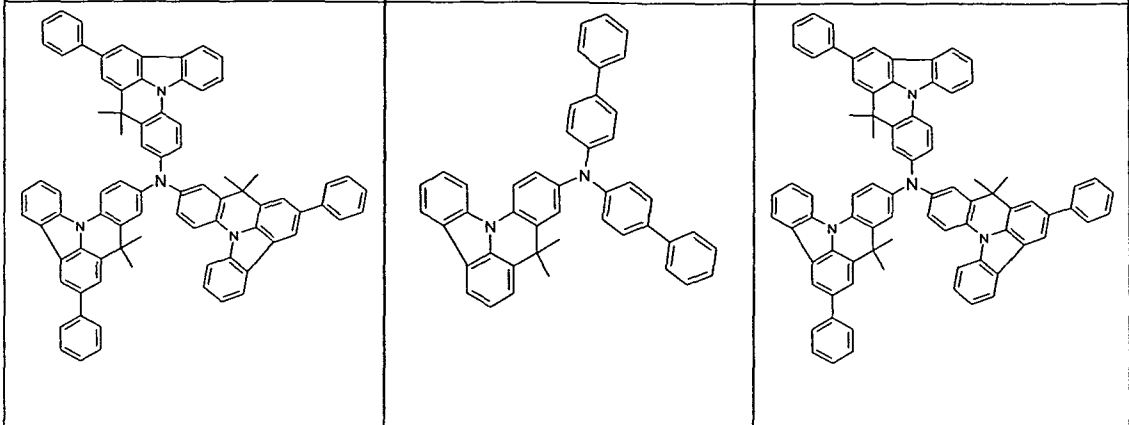


4

5

6

10



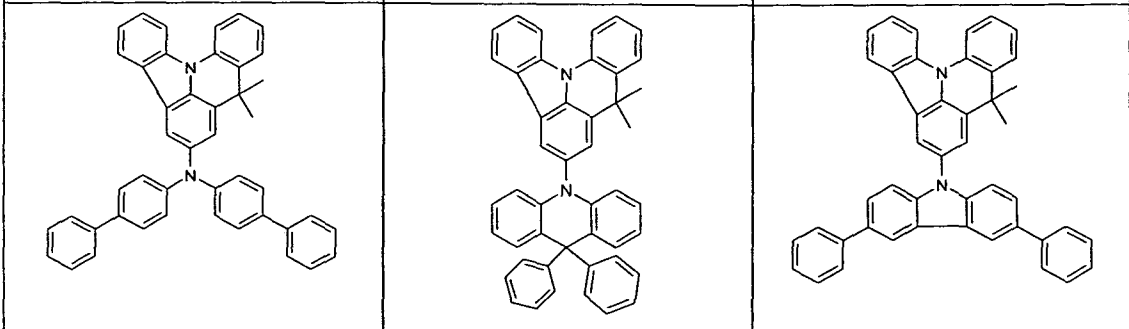
15

7

8

9

20



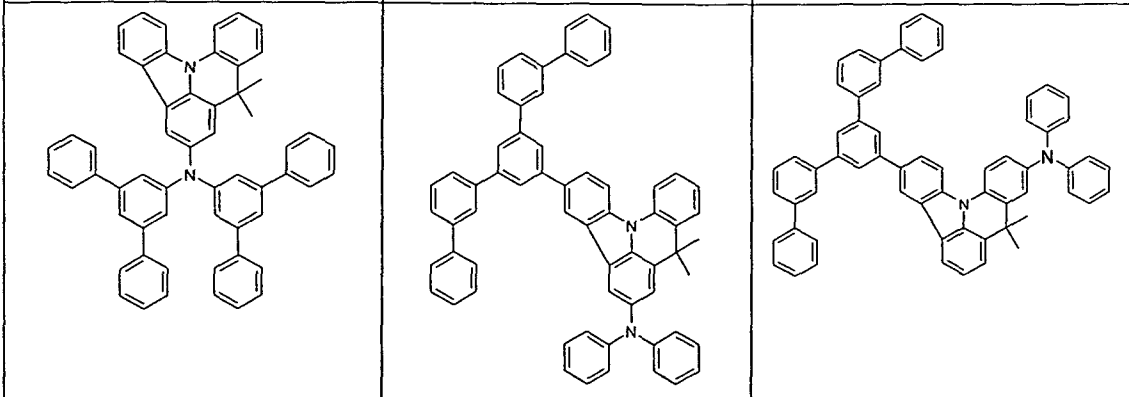
25

10

11

12

30



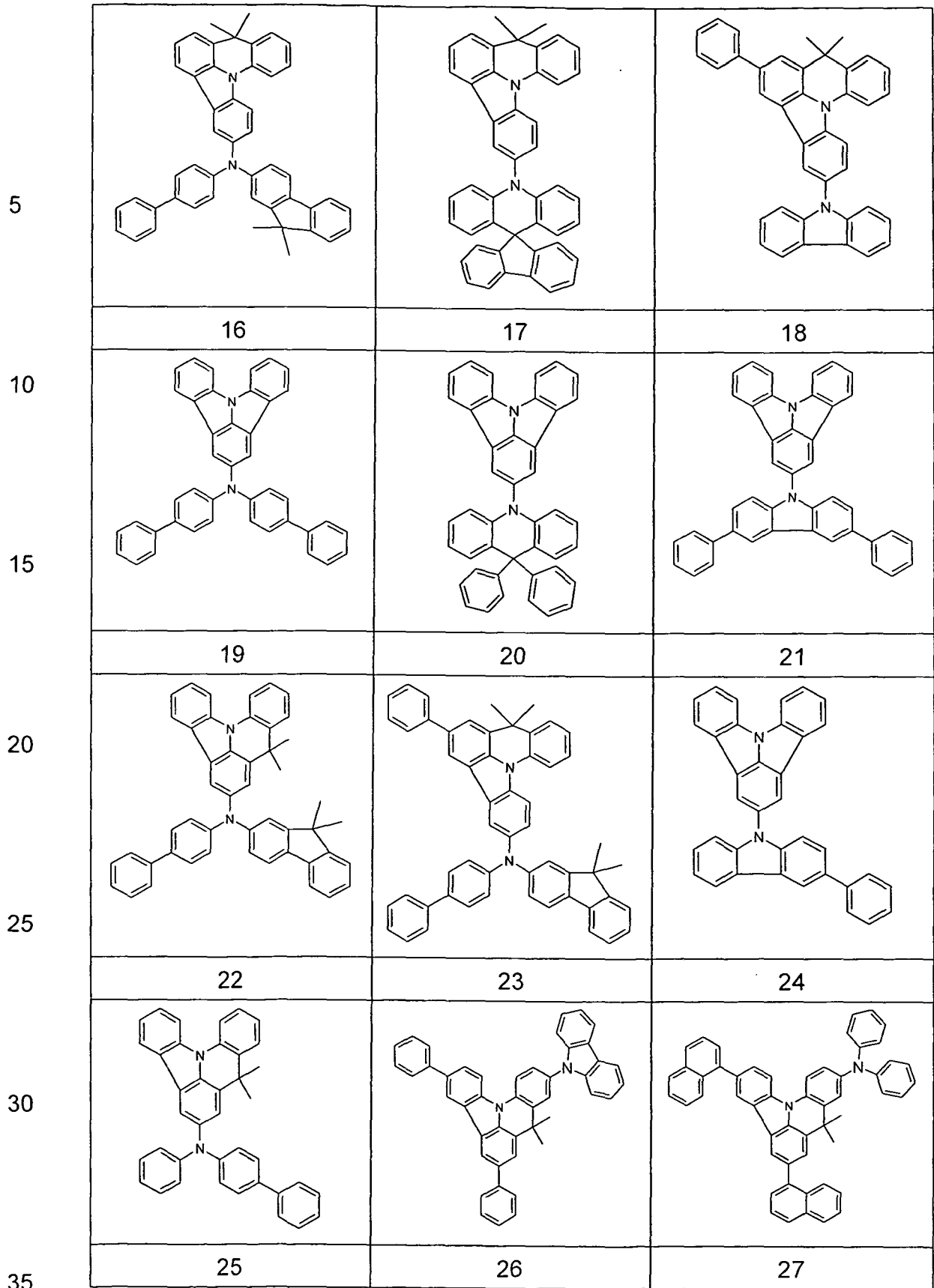
35

13

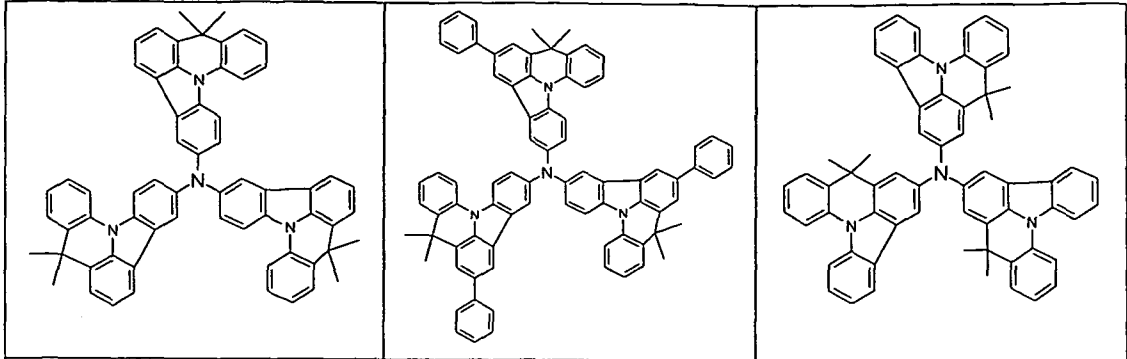
14

15





5

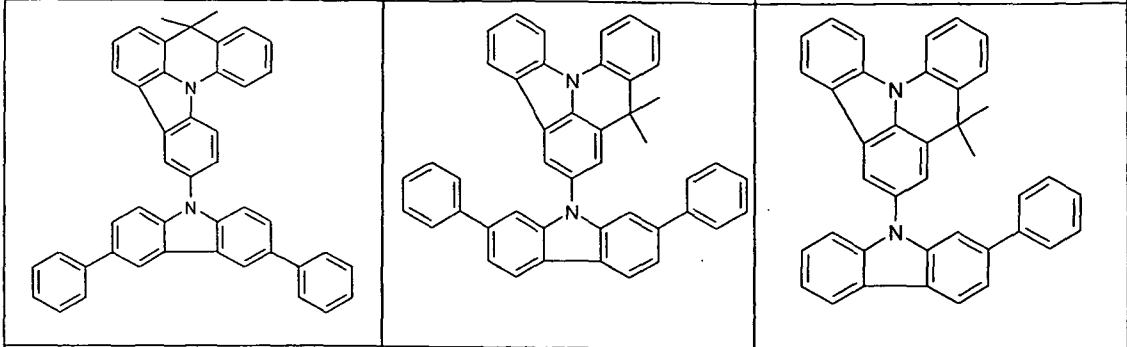


28

29

30

10

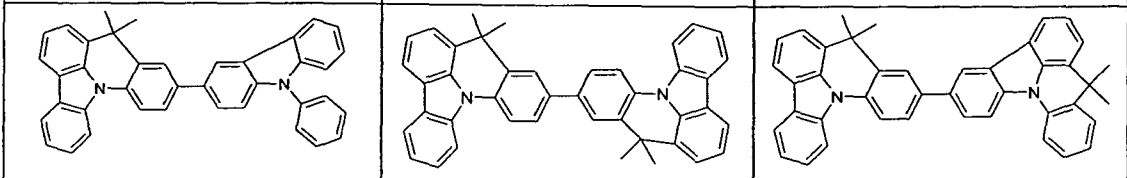


31

32

33

15

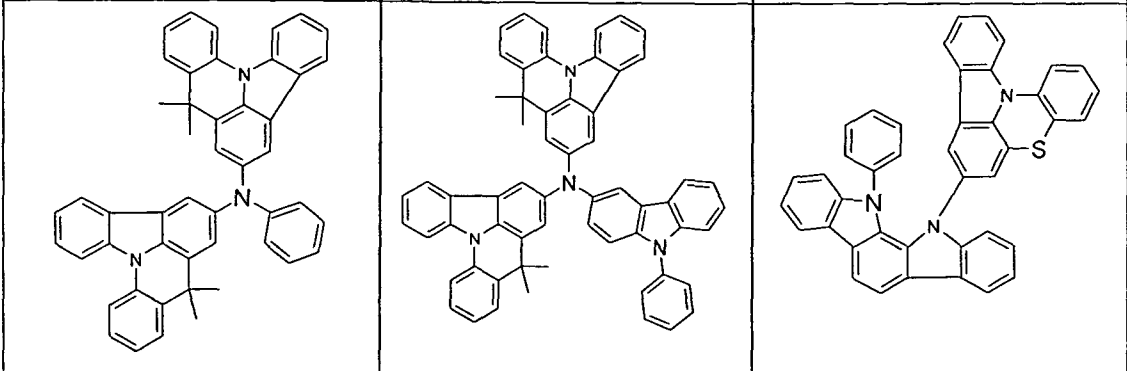


34

35

36

20



37

38

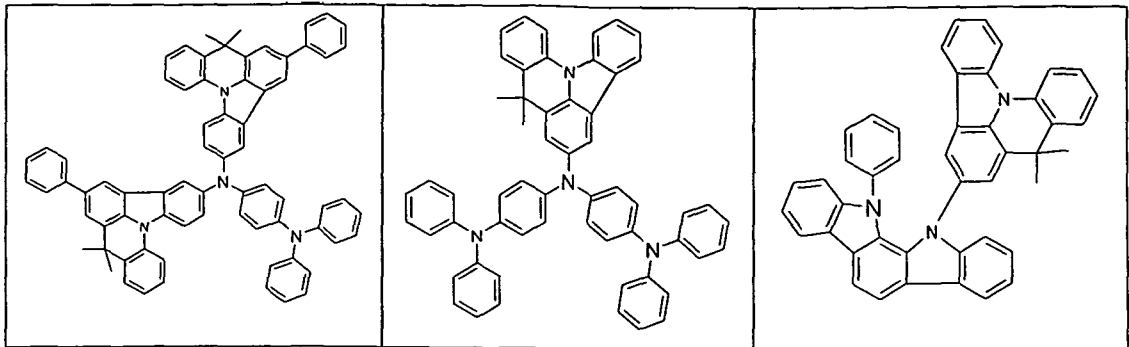
39

25

30

35

5

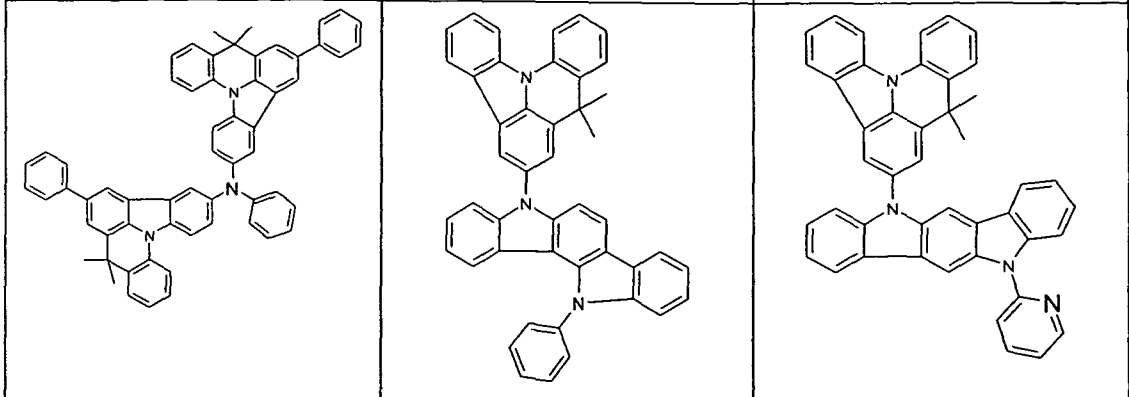


40

41

42

10



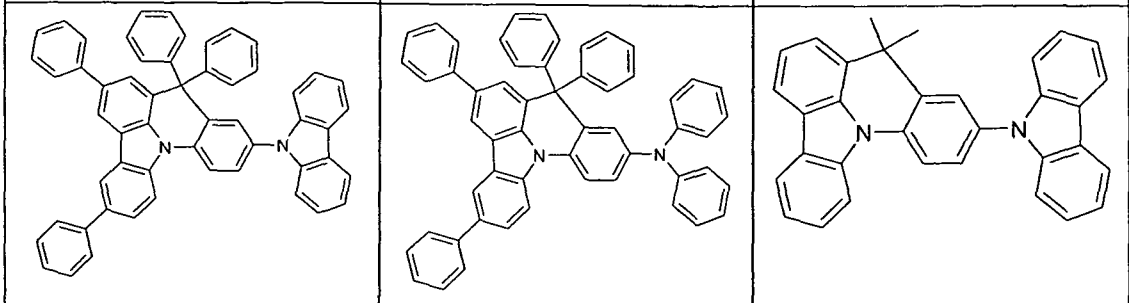
43

44

45

15

20



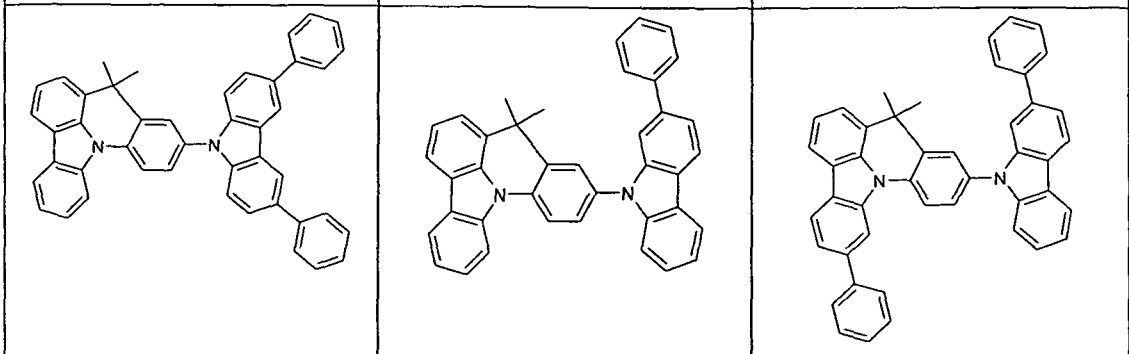
46

47

48

25

30



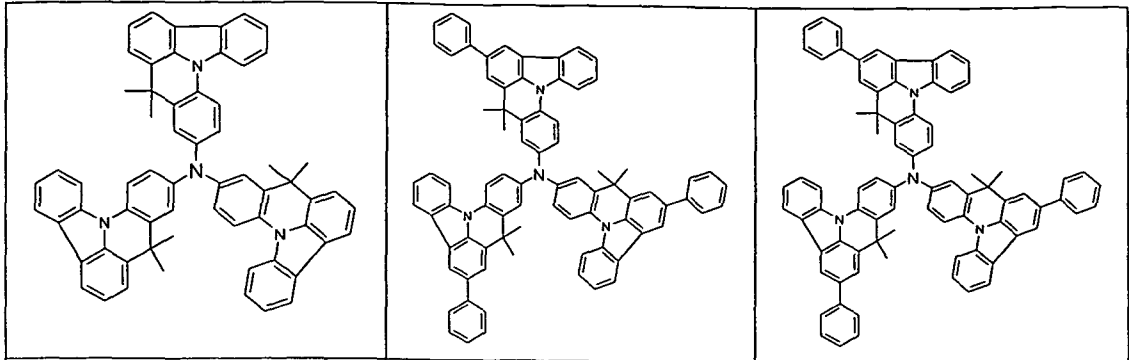
49

50

51

35

5

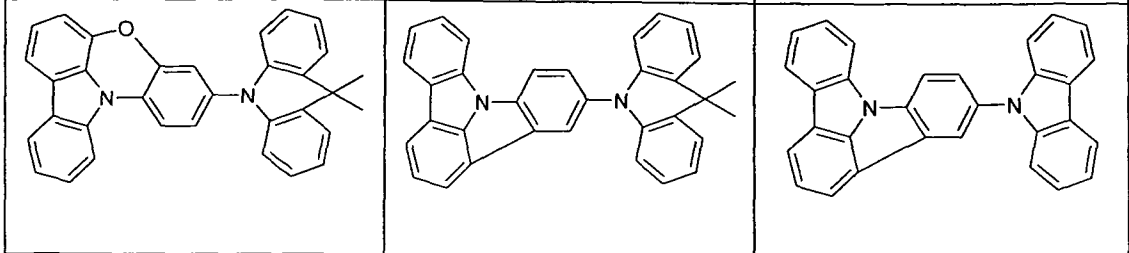


52

53

54

10

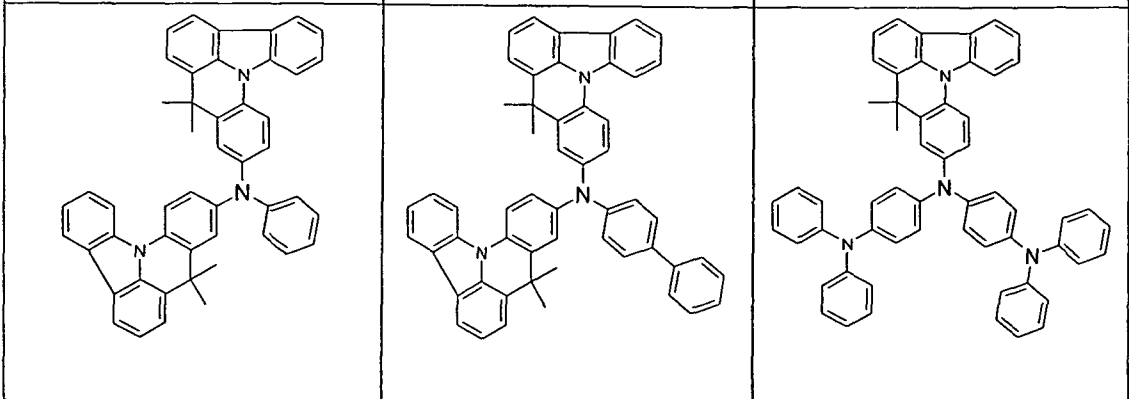


55

56

57

15

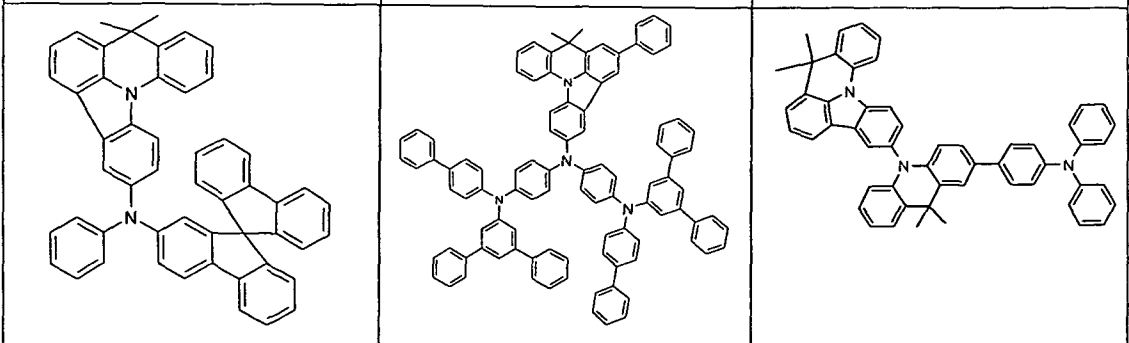


58

59

60

25



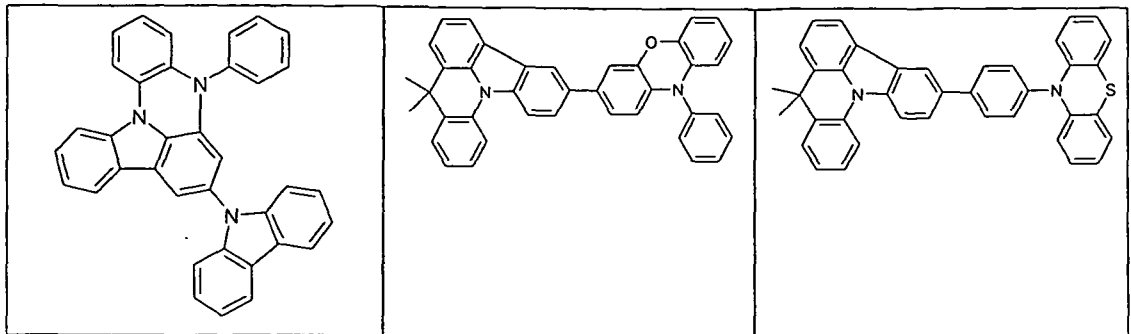
61

62

63

35

5

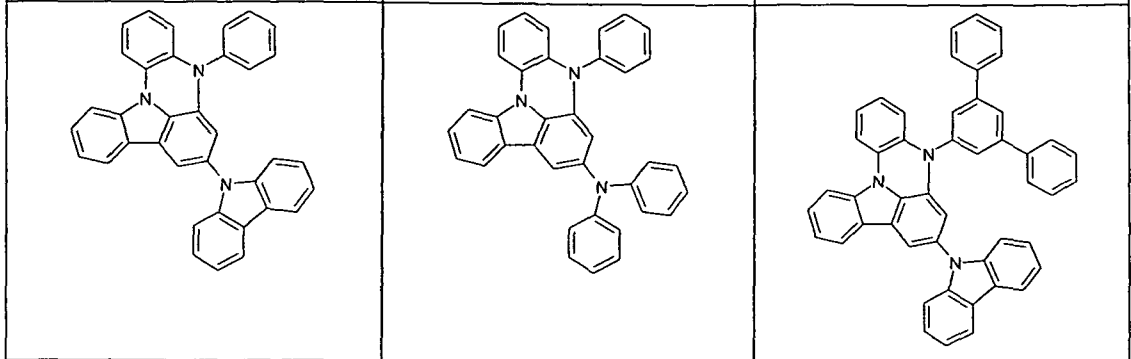


64

65

66

10

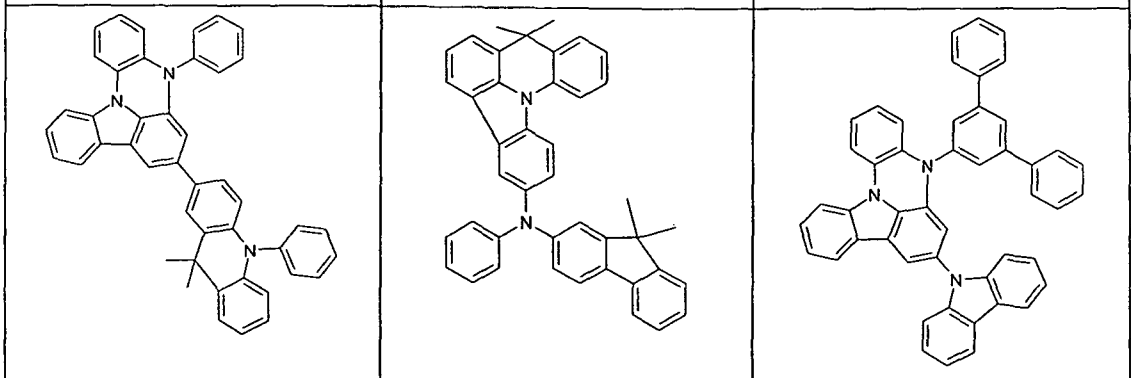


67

68

69

15

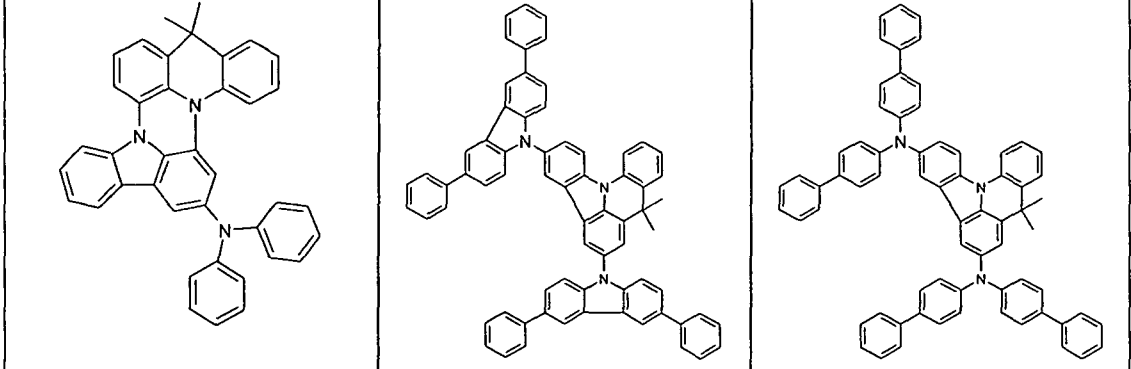


70

71

72

20



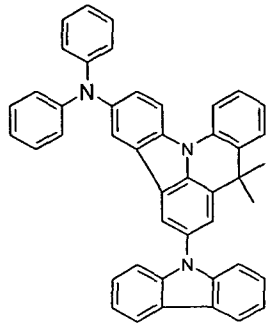
73

74

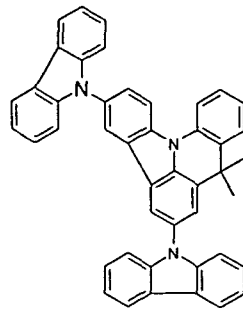
75

35

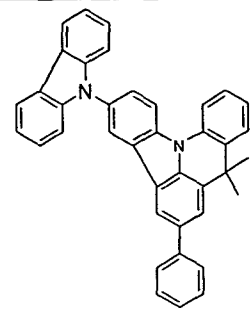
5



76

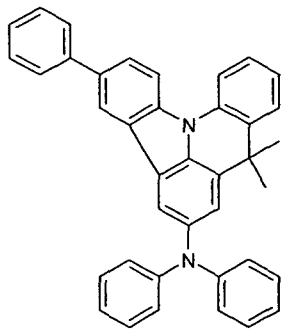


77

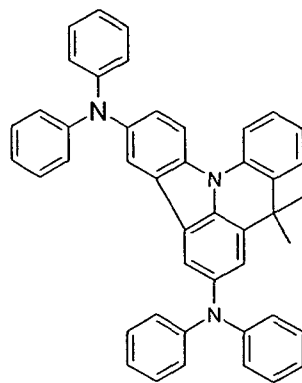


78

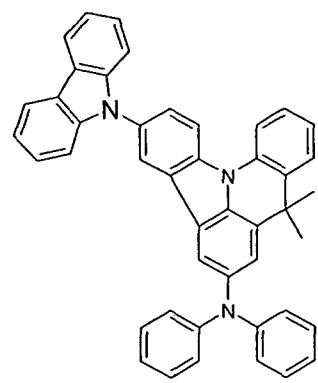
10



79



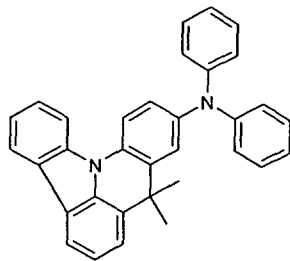
80



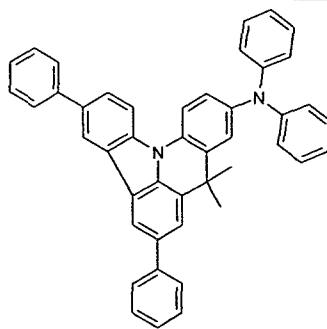
81

15

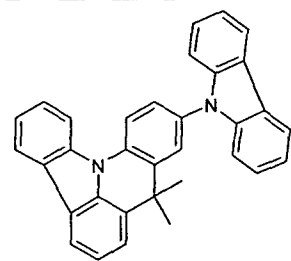
20



82



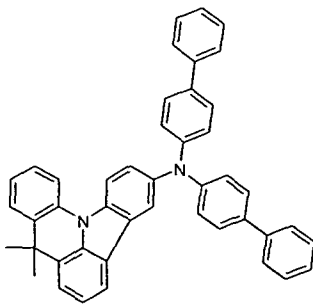
83



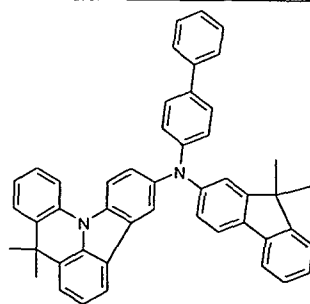
84

25

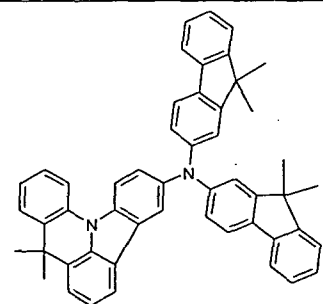
30



85



86

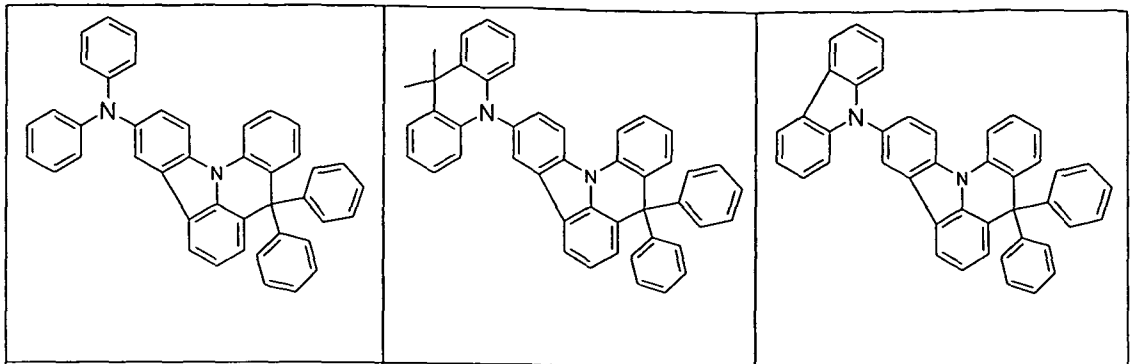


87

35

5			
	88	89	90
10			
	91	92	93
20			
	94	95	96
30			
	97	98	99

5

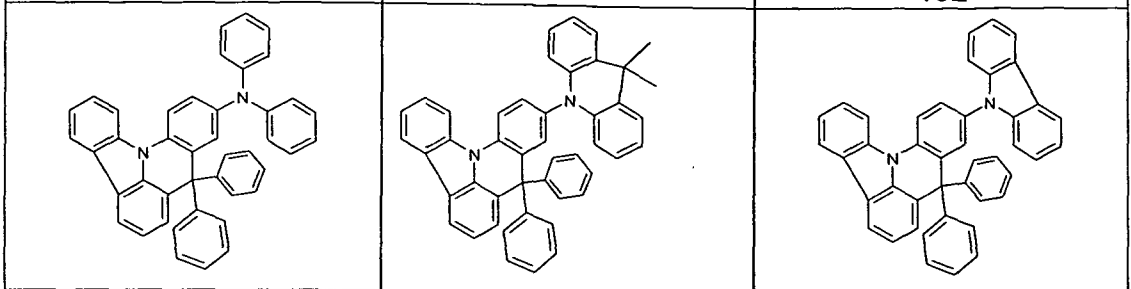


100

101

102

10

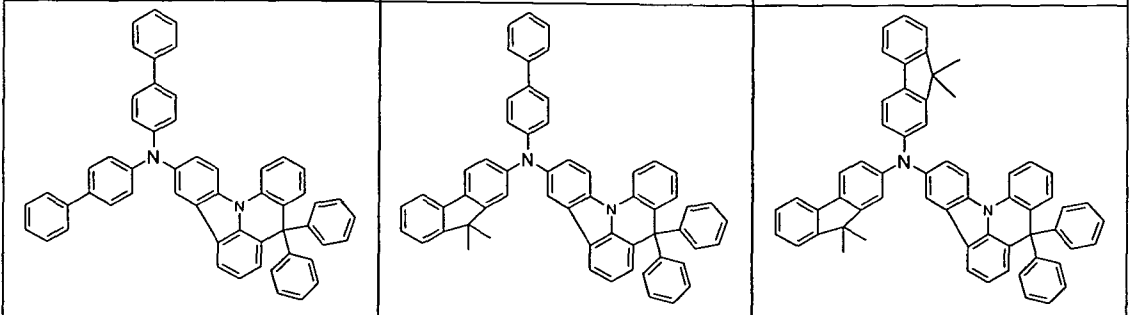


103

104

104

15



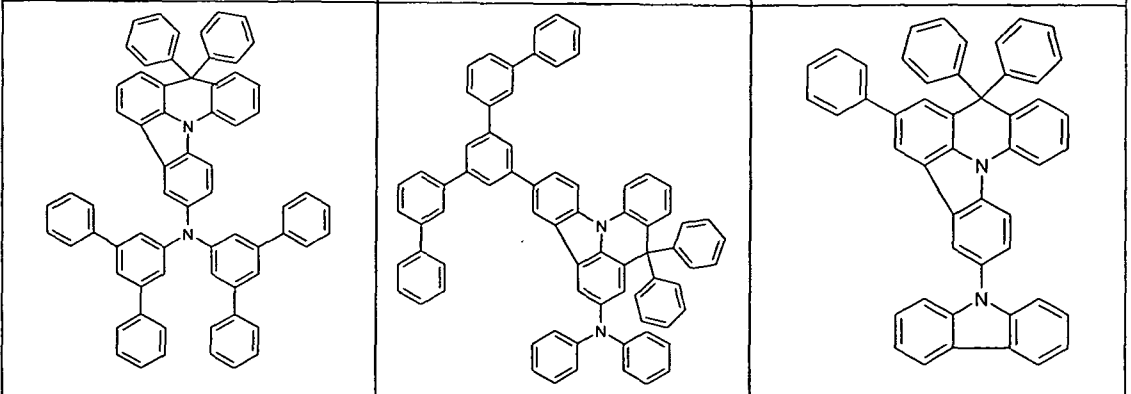
106

107

108

20

25



109

110

111

30

35



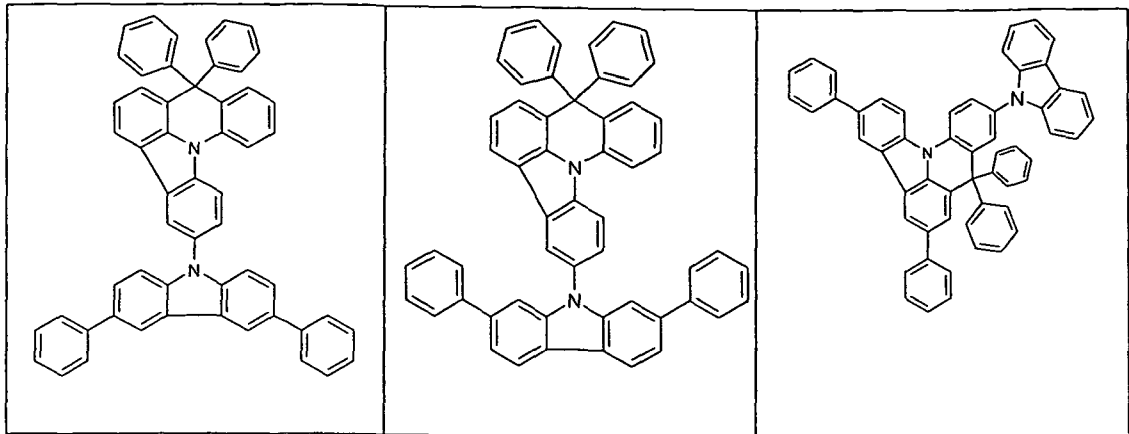
5

<p>112</p>	<p>113</p>	<p>114</p>
<p>115</p>	<p>116</p>	<p>117</p>
<p>118</p>	<p>118</p>	<p>120</p>

30

35

5

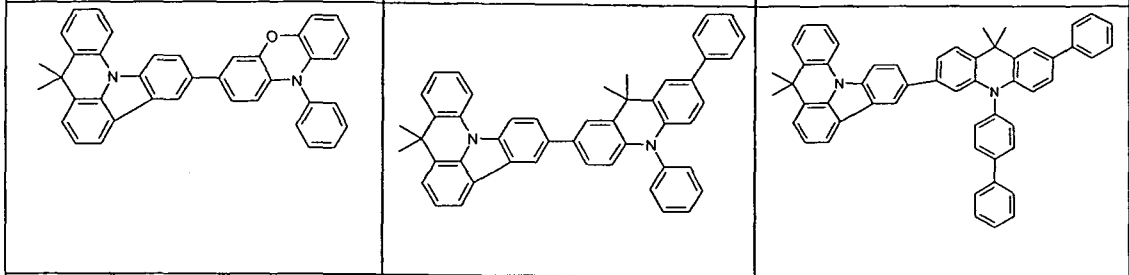


121

122

123

10

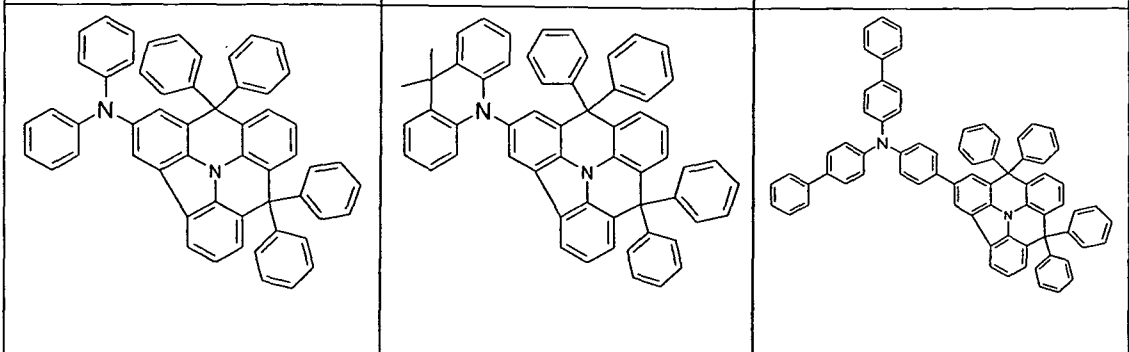


124

125

126

15



127

128

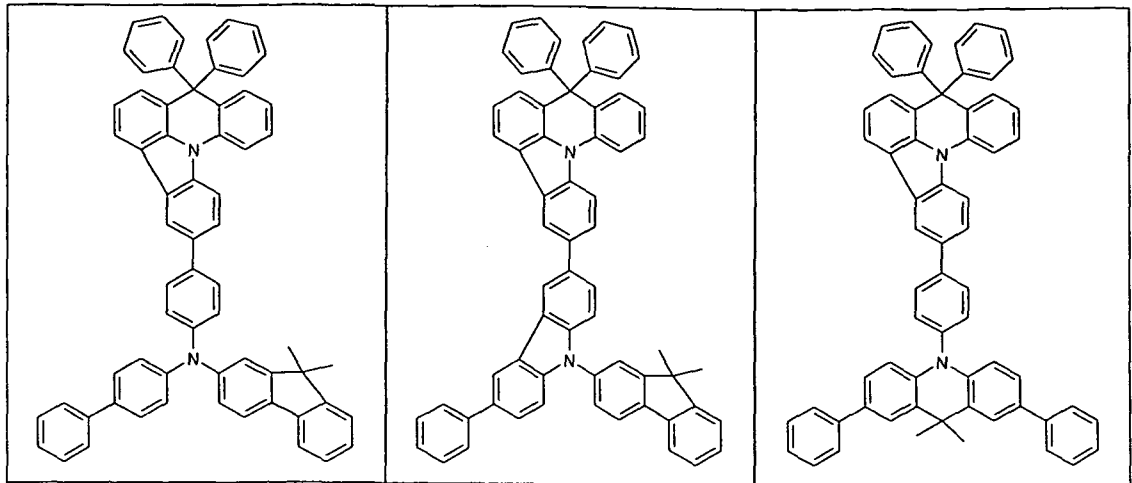
129

25

30

35

5



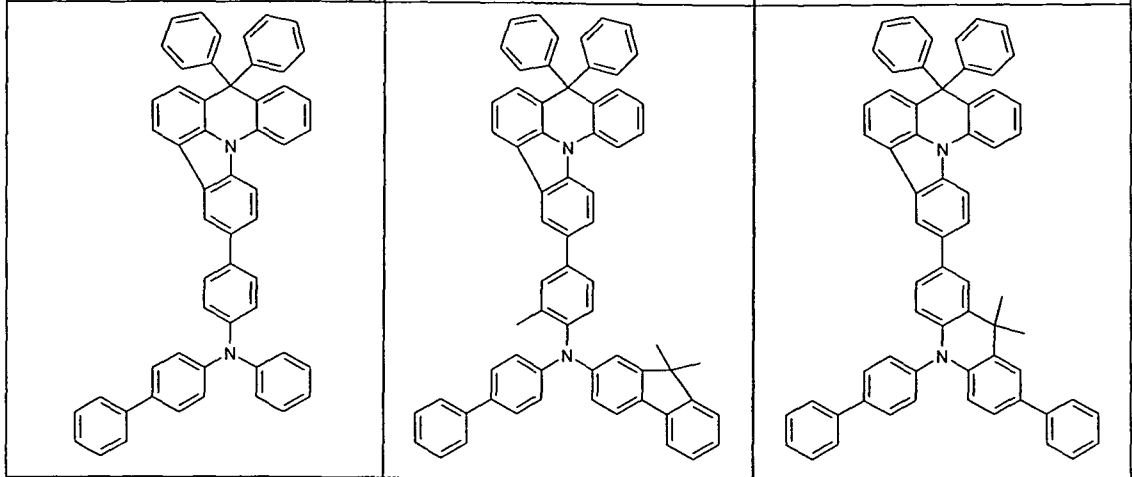
10

130

131

132

15



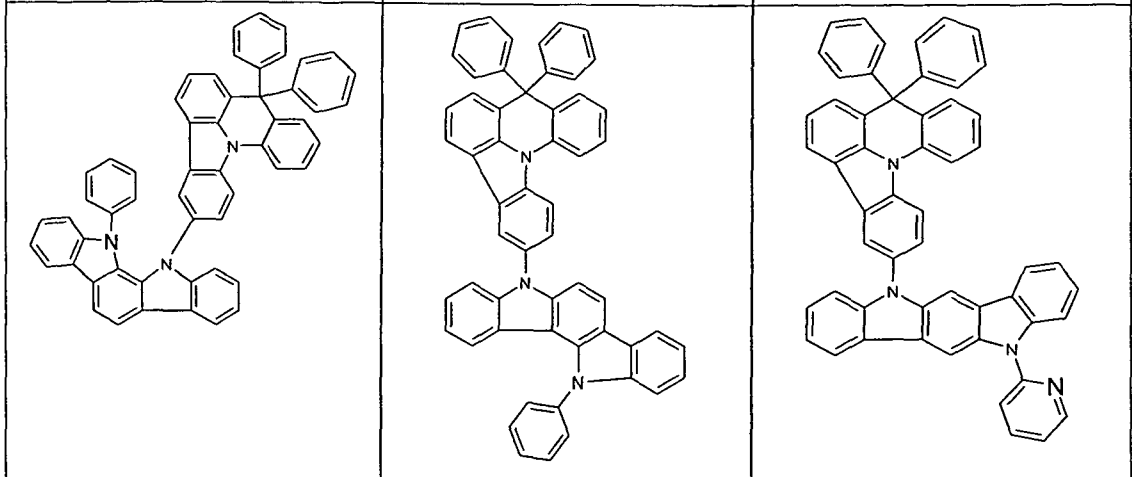
20

133

134

135

25



30

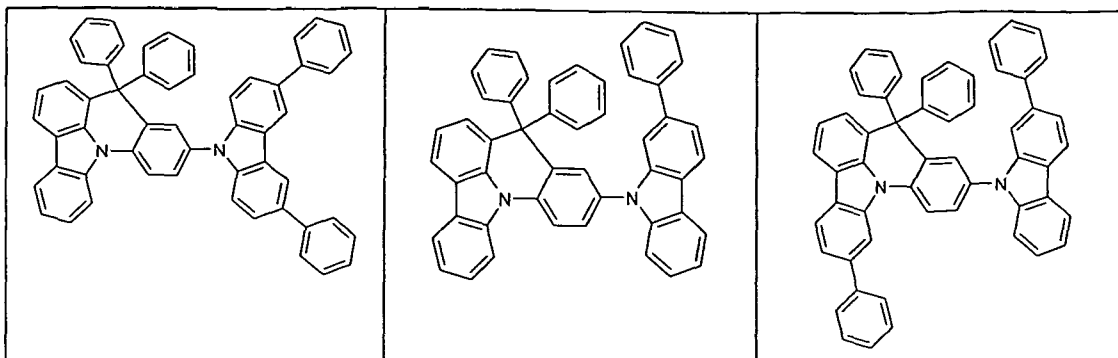
136

137

138

35

5

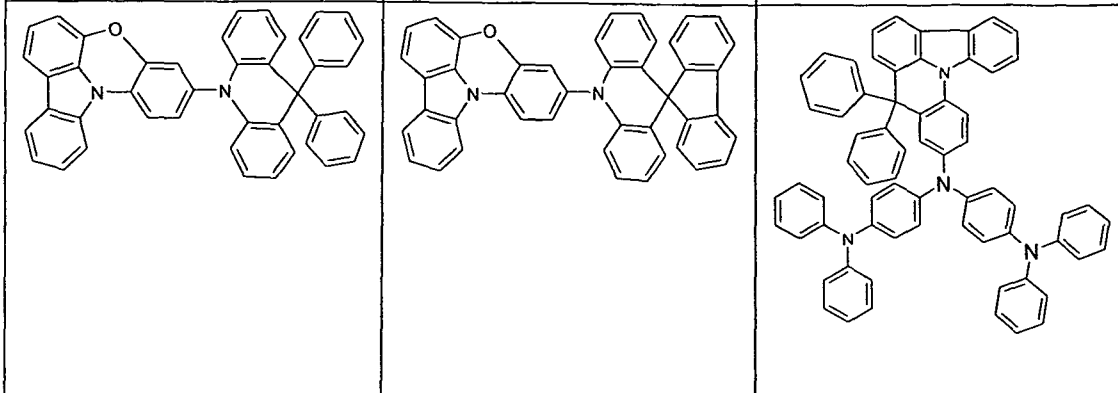


139

140

141

10



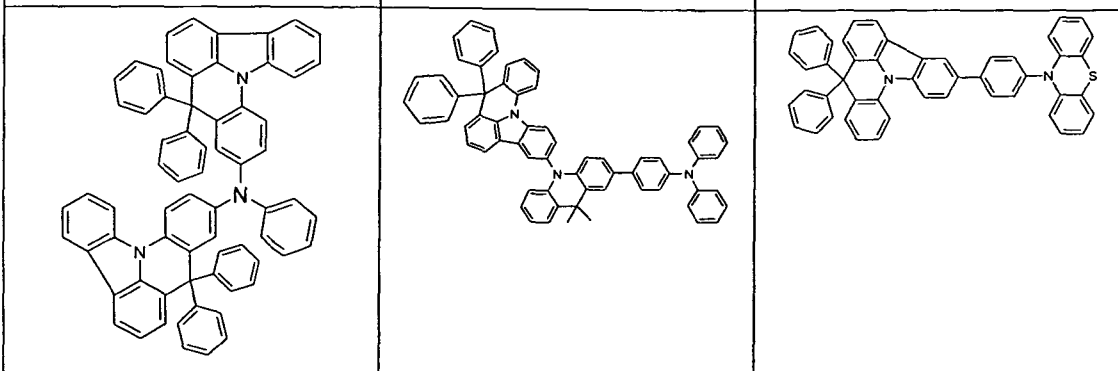
142

143

144

15

20



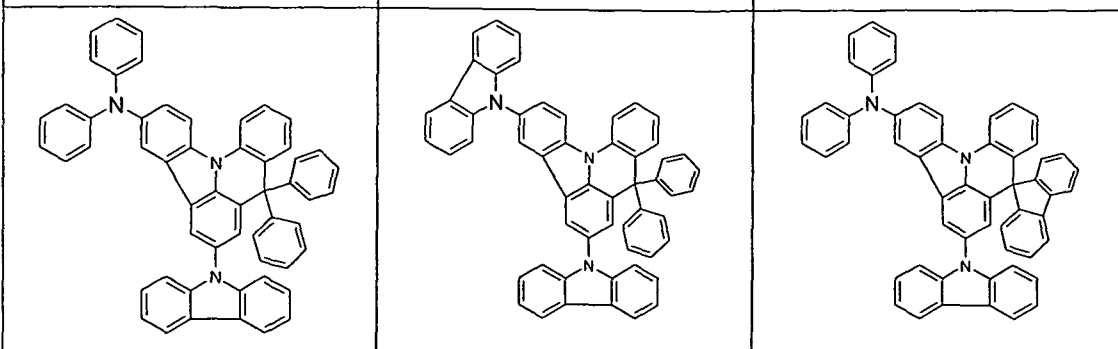
145

146

147

25

30



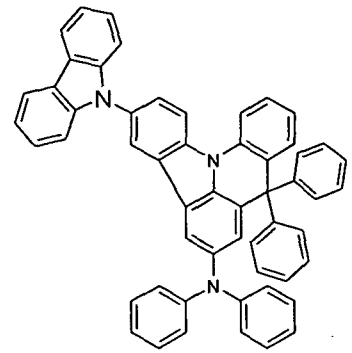
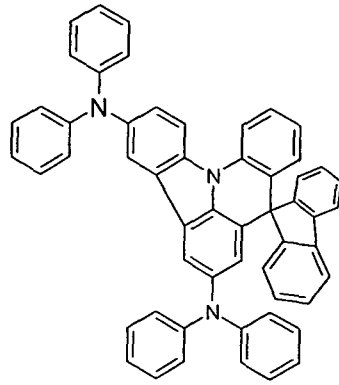
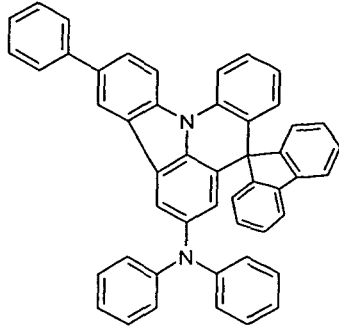
148

149

150

35

5



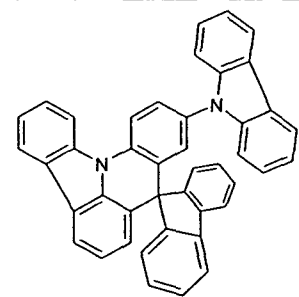
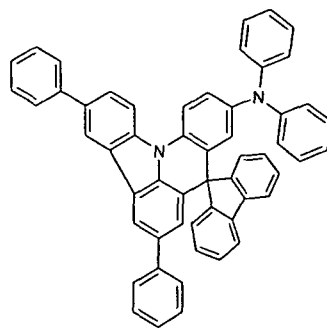
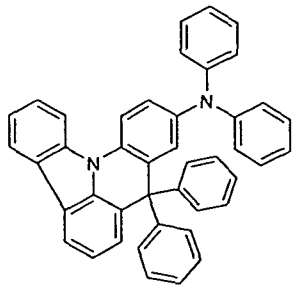
10

151

152

153

15



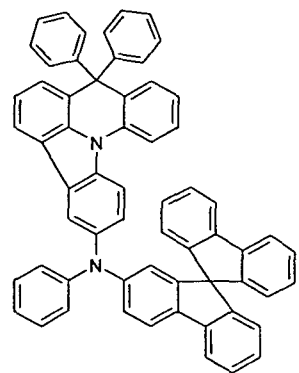
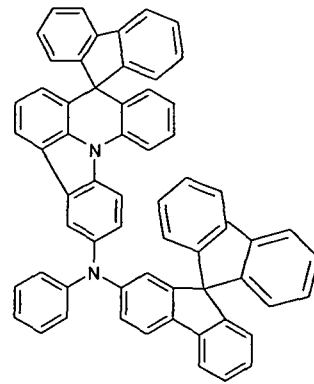
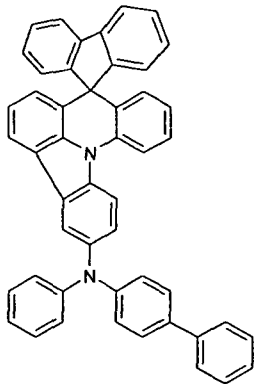
20

154

155

156

25



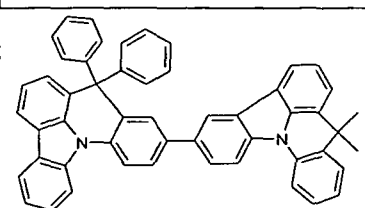
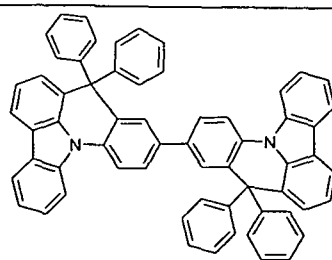
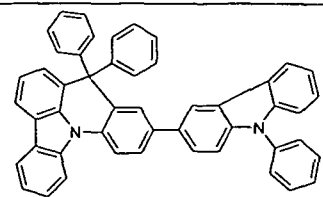
30

157

158

159

35

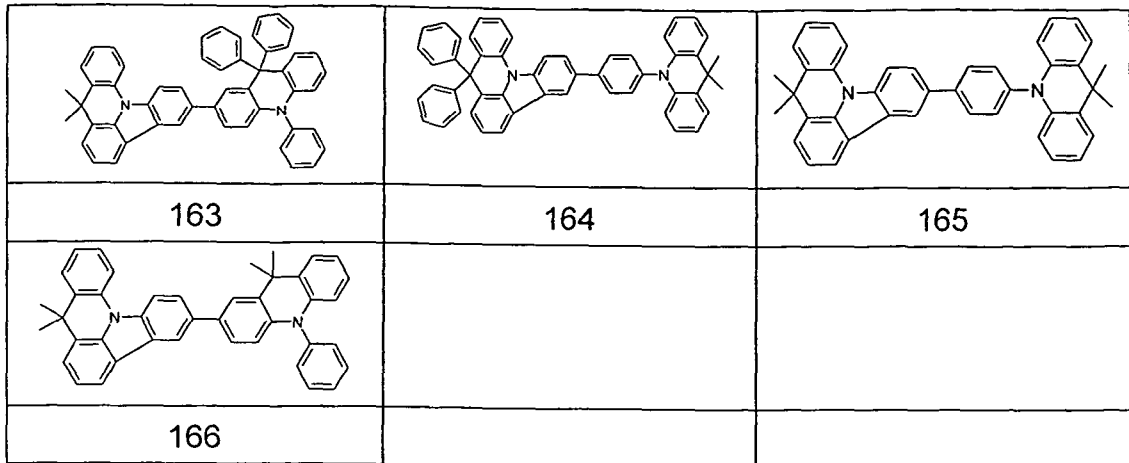


160

161

162

- 45 -



10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen und säurekatalysierte Ringschlussreaktionen, erhalten werden.

15

So kann beispielsweise eine Diarylaminogruppe durch Hartwig-Buchwald-Kupplung eingeführt werden, wenn in einem Vorläufermolekül der erfindungsgemäßen Verbindungen eine halogensubstituierte Gruppe  $Ar^1$  vorhanden ist.

20

Im folgenden Schema 1 ist die Synthese von verschiedenen verbrückten Triarylamin-Bausteinen (A-E) gezeigt, welche wichtige Zwischenstufen in der Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen darstellen. Allgemein steht R und R' in den folgenden Schemata für einen Rest wie oben durch  $R^1$  und  $R^2$  definiert.

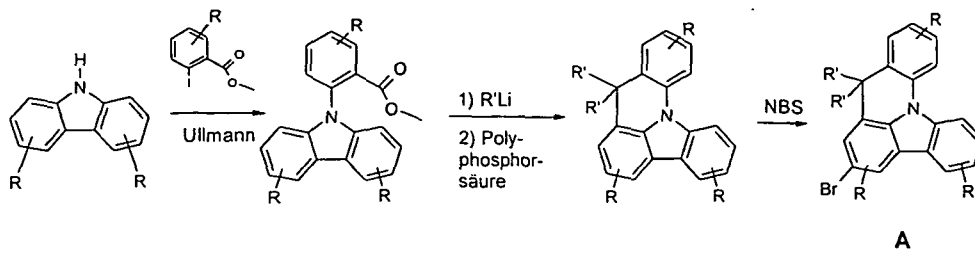
25

30

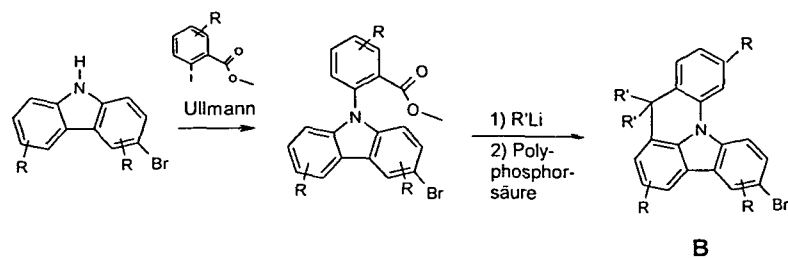
35

**Schema 1**

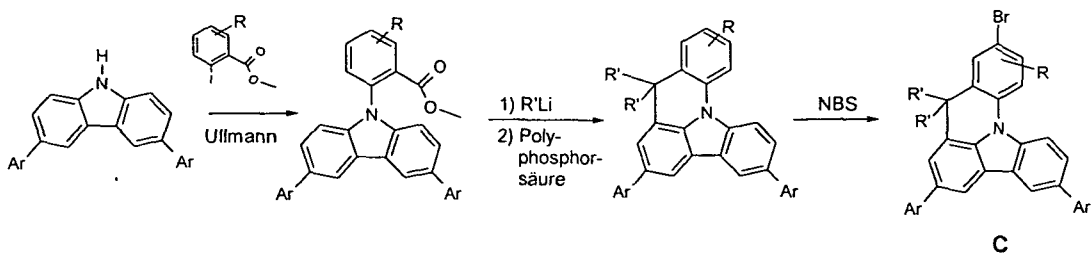
5



10



15



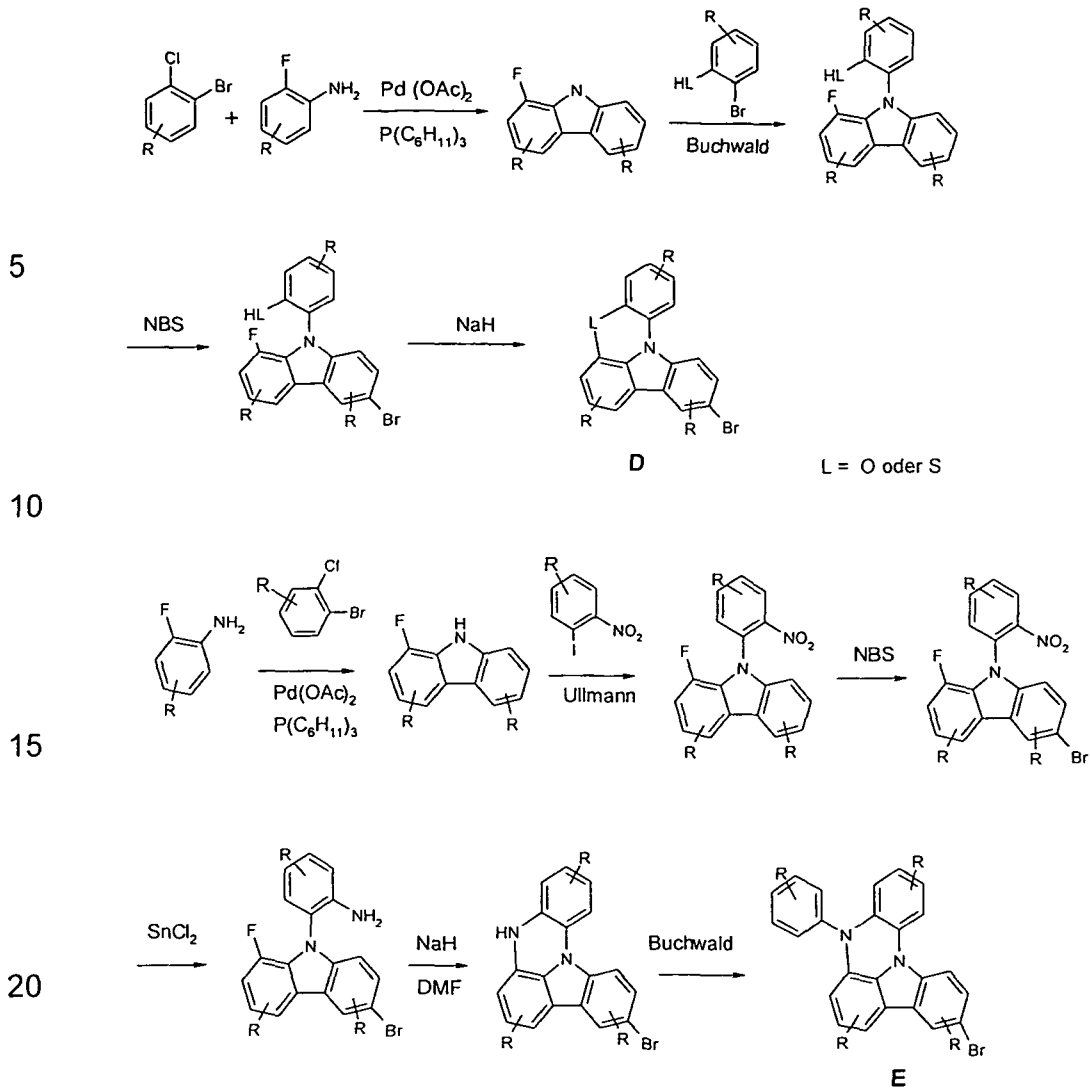
20

25

30

35

- 47 -



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

Als Ausgangsverbindungen zur Bildung der C(R')<sub>2</sub>-Verbrückung eignen  
 30 sich beispielsweise eine Carbonsäureestergruppe oder eine Acetylgruppe,  
 welche dann in der Ringschlussreaktion zu einer Kohlenstoffbrücke  
 umgesetzt werden kann. Weiterhin eignet sich eine Phenolgruppe oder  
 Thiophenolgruppe, welche dann in der Ringschlussreaktion zu einer  
 Sauerstoff- bzw. Schwefelbrücke umgesetzt werden kann (D). Ebenso  
 35 eignet sich eine Nitrogruppe oder Aminogruppe, welche dann in der



- 48 -

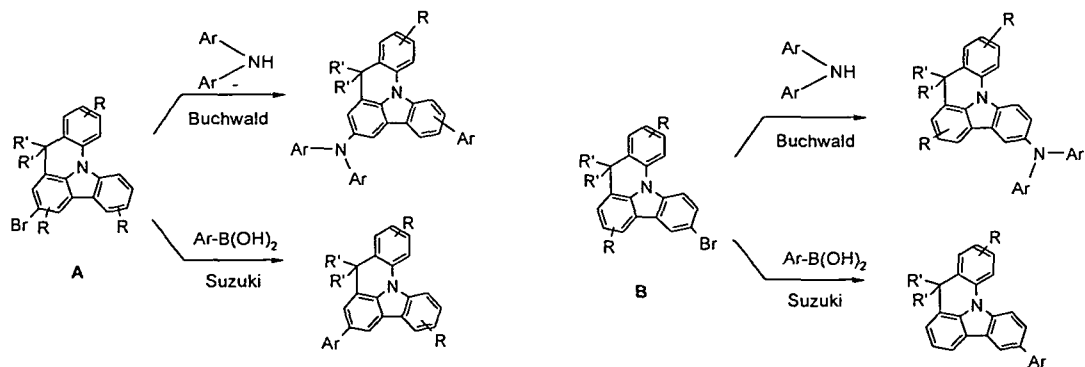
Ringschlussreaktion zu einer Stickstoffbrücke umgesetzt werden kann (E). Die bivalente Brücke kann im weiteren Verlauf mit weiteren Resten substituiert werden, beispielsweise mit Alkyl- oder Arylgruppen. Die so hergestellte verbrückte Carbazolverbindung kann nun in einem weiteren Schritt funktionalisiert werden, beispielsweise halogeniert, bevorzugt bromiert.

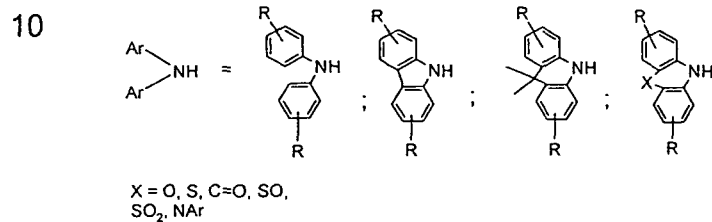
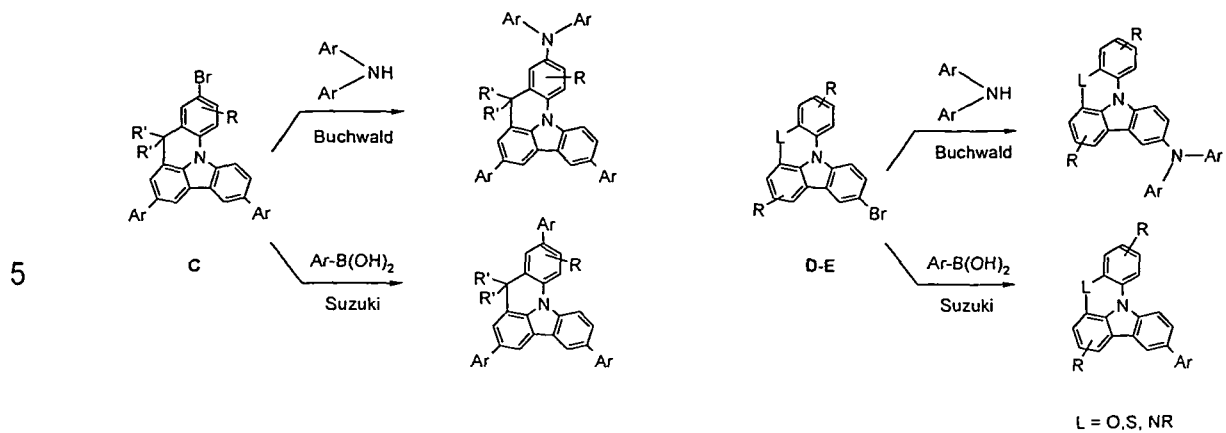
Die funktionalisierten, insbesondere bromierten Verbindungen aus Schema 1 stellen einen zentralen Baustein für die weitere Funktionalisierung dar, wie in Schema 2 dargestellt wird.

Die Kupplung mit Diarylaminen nach Hartwig-Buchwald führt direkt zu den erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. zu Vorläuferverbindungen, welche weiter funktionalisiert werden können. Auf diese Weise können Arylamino- und Carbazolgruppen eingeführt werden (Schema 2).

Alternativ lassen sich die Verbindungen A bis E mit entsprechenden Arylboronsäuren durch Suzuki-Kupplung zu Aryl-substituierten Verbindungen umsetzen. Auf diese Weise können größere aromatische Systeme als Ausführungsformen der Gruppen Ar<sup>1</sup> in den Verbindungen gemäß Formel (I) realisiert werden. Anschließend kann eine Halogenierung und eine Kupplung mit Arylamino- bzw. Carbazolgruppen folgen, so dass erneut erfindungsgemäße Verbindungen erhalten werden.

### Schema 2





15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine Ringschlussreaktion zur Einführung einer verbrückenden Gruppe Y, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, T<sup>3</sup> oder L durchgeführt wird.

An die Ringschlussreaktion kann sich gegebenenfalls eine Kupplungsreaktion zur Einführung der Diarylaminogruppe anschließen. Alternativ kann die genannte Diarylaminogruppe bereits vor Einführung der verbrückenden Gruppen im Molekül vorhanden sein.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß

35

Formel (I), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (I) ist die Verbindung Bestandteil einer Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder Bestandteil der Hauptkette. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche aus mindestens drei Monomereinheiten aufgebaut ist. Unter einem Polymer im Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die aus mindestens zehn Monomereinheiten aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (I) direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe miteinander verknüpft sein. In verzweigten und dendritischen Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (I) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein. Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (I) in Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für Verbindungen gemäß Formel (I) beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689 oder WO 07/006383), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder

auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 07/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 06/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

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

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

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

Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in WO 03/048225, WO 04/037887 und WO 04/037887, im Detail beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß

dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, wie z. B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; 5 Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6; WO 02/067343 A1 und WO 2005/026144 A1.

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Abhängig von der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten 15 eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) in elektronischen Vorrichtungen. Dabei sind die elektronischen Vorrichtungen bevorzugt 20 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen licht-emittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, 25 organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und besonders bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

30 Gegenstand der Erfindung sind auch Formulierungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Einheit gemäß Formel (I) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein 35 organisches Lösungsmittel.

35

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

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

25 Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission  
30 resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues und gelbes, orange oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei mindestens eine dieser  
35 Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält und

wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). Alternativ und/oder zusätzlich können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in der Lochtransportschicht vorhanden sein. Ebenso eignen sich für weiße Emission Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und  
5 dadurch weiße Emission zeigen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial eingesetzt. Die Verbindungen werden dann bevorzugt in einer Lochtransportschicht  
10 und/oder in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen der Lochinjektionsschicht und der Emissionsschicht liegt. Die Lochtransportschicht kann direkt an die Emissionsschicht  
15 angrenzen. Wenn die Verbindungen gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial verwendet werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert sind, beispielsweise mit F<sub>4</sub>-TCNQ oder mit Verbindungen, wie sie in EP 1476881 oder EP 1596445 beschrieben werden. Wird die Verbindung gemäß Formel (I) als  
20 Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht eingesetzt, so kann die Verbindung als Reinmaterial, d.h. in einem Anteil von 100 % in der Lochtransportschicht eingesetzt werden oder sie kann in Kombination mit weiteren Verbindungen in der Lochtransportschicht eingesetzt werden.

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

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der Formel (I) als Matrixmaterial für emittierende Materialien, vorzugsweise phosphoreszierende Dotanden eingesetzt. Hierbei ist es  
35 besonders bevorzugt, dass die Verbindungen der Formel (I) als Matrix-

material für emittierende Materialien in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt werden.

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 (I) und mindestens einen bevorzugt phosphoreszierenden Emitter enthält.

10 Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (I) und dem phosphoreszierenden 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 (I) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend  
15 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 phosphoreszierenden Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

20 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden  
25 können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 oder der Anmeldung WO 10/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP  
30 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, Azaborole oder Boronester, z. B.  
35 gemäß WO 06/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß der Anmeldung



5 WO 10/015306, WO 07/063754 oder WO 08/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 09/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß der Anmeldung WO 10/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß der Anmeldung WO 10/054730, oder Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102009023155.2.

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

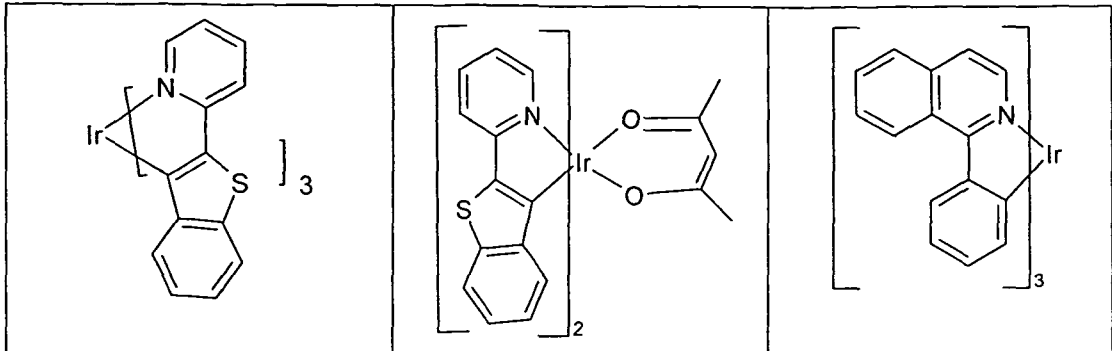
Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373 und  
20 US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphores-  
25 zierende Komplexe verwenden.

Beispiele für geeignete phosphoreszierende Emitterverbindungen können der folgenden Tabelle entnommen werden:

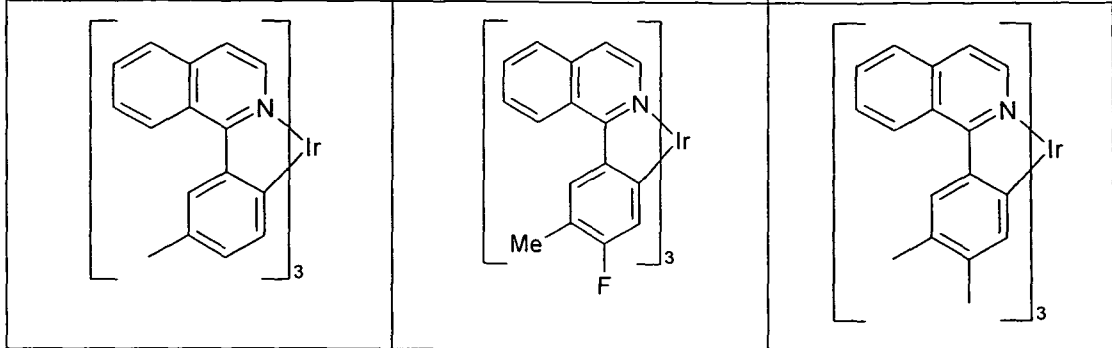
30

35

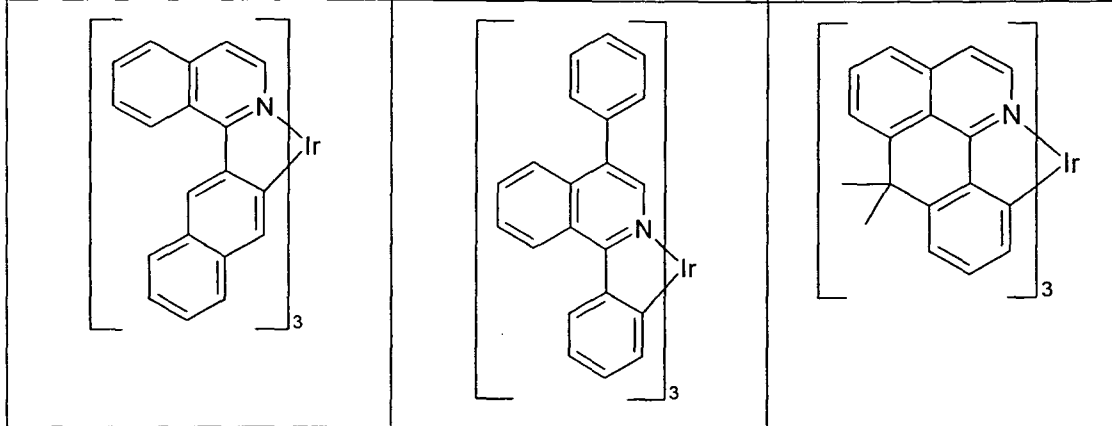
5



10

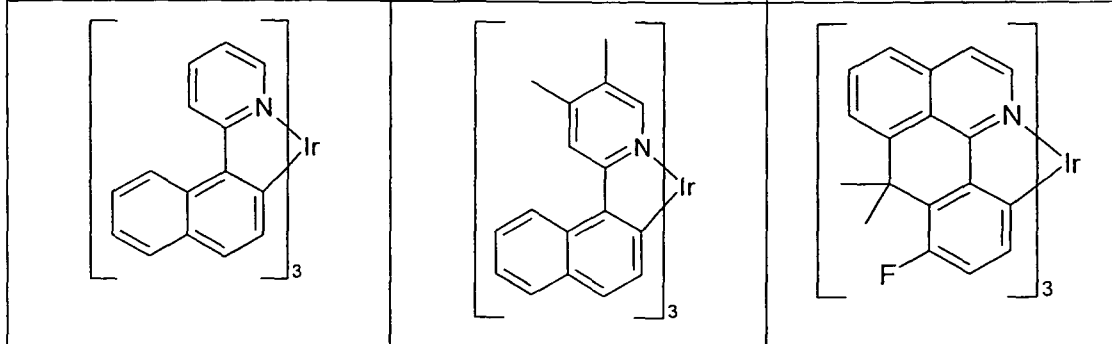


15



20

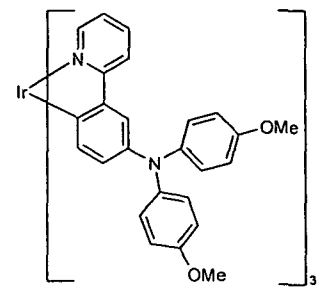
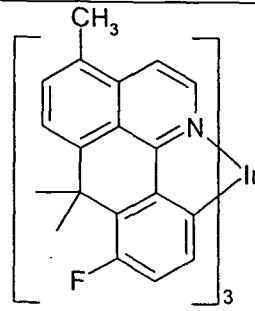
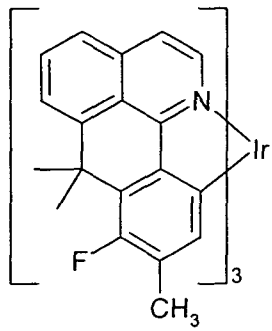
25



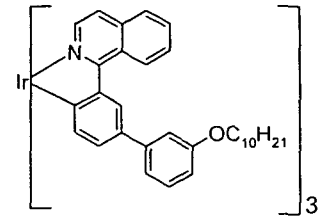
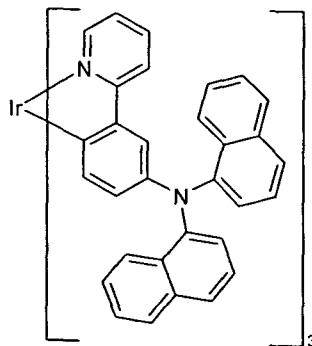
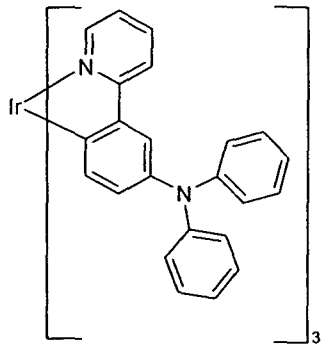
30

35

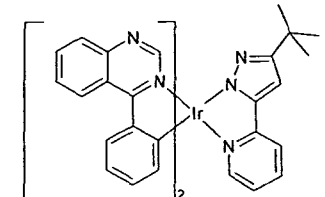
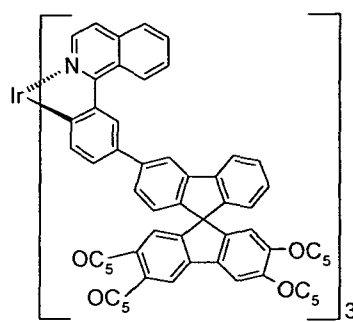
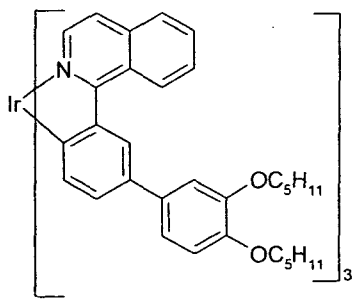
5



10

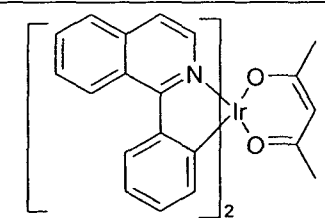
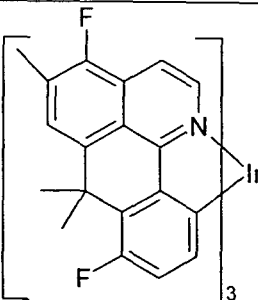
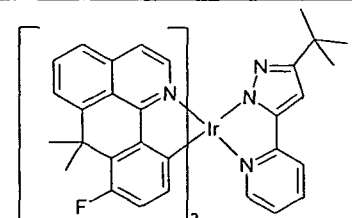


15



20

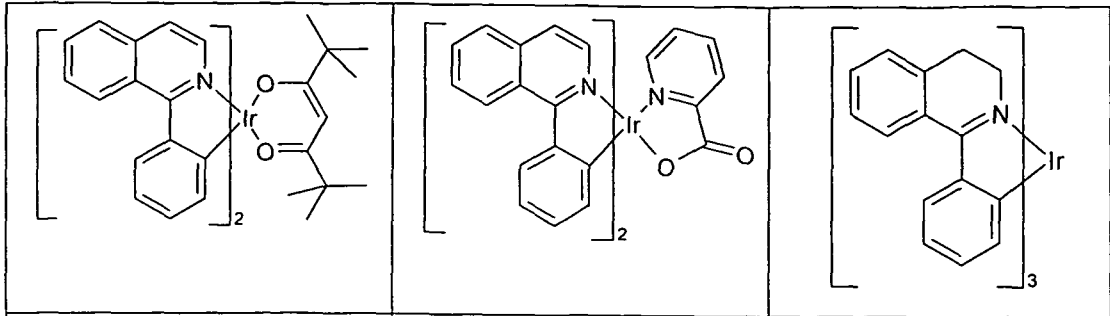
25



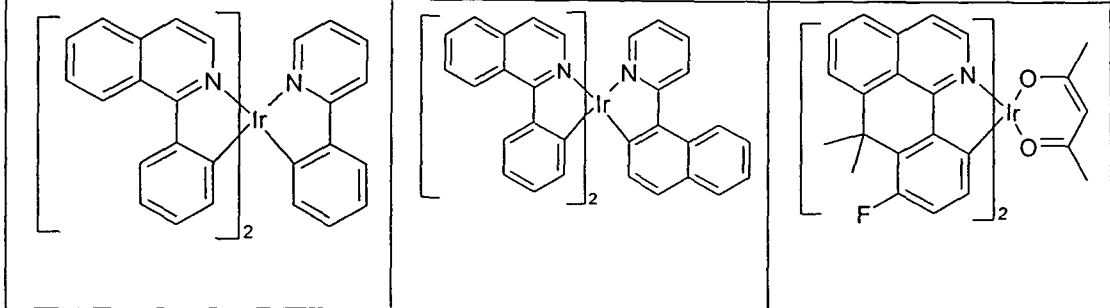
30

35

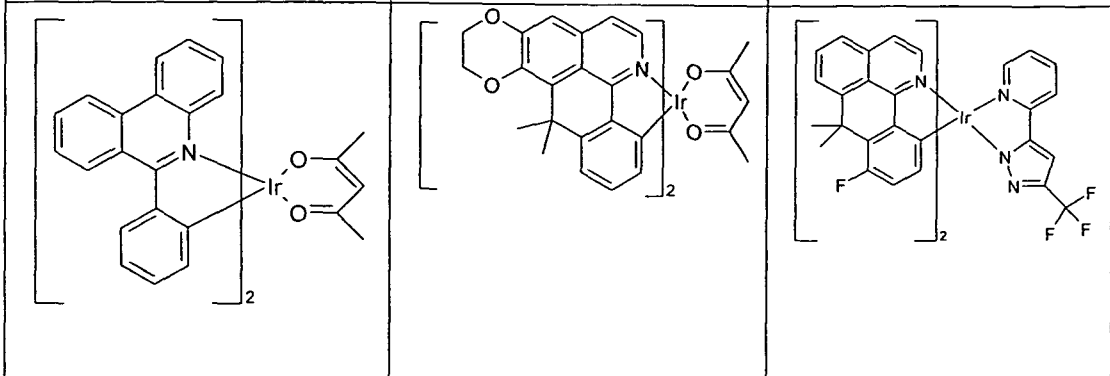
5



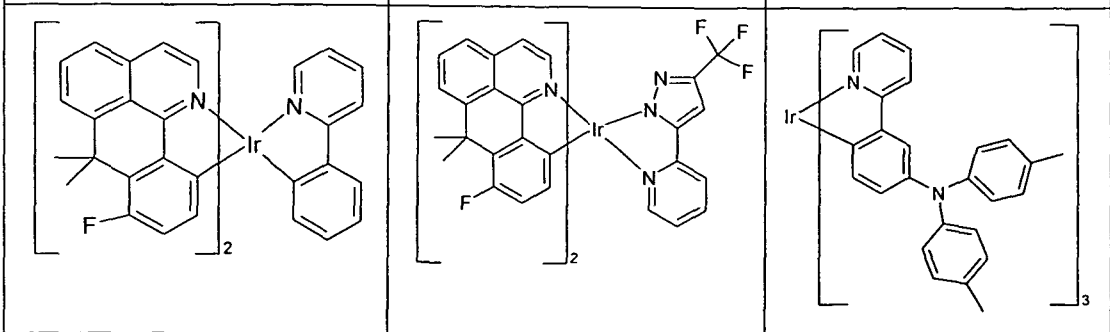
10



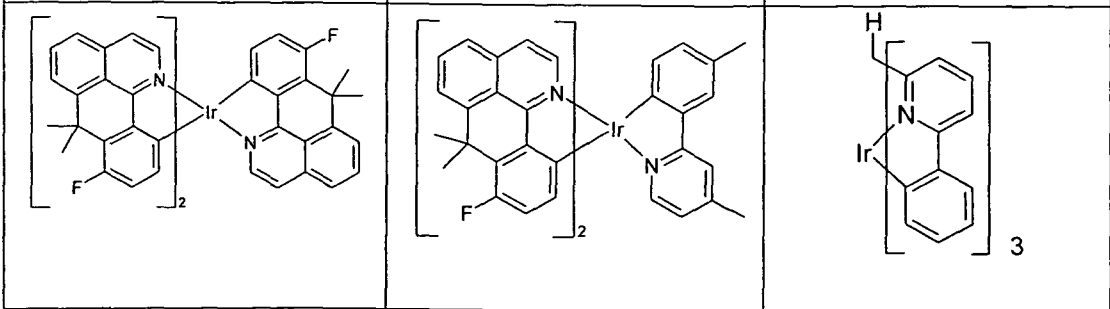
15



20



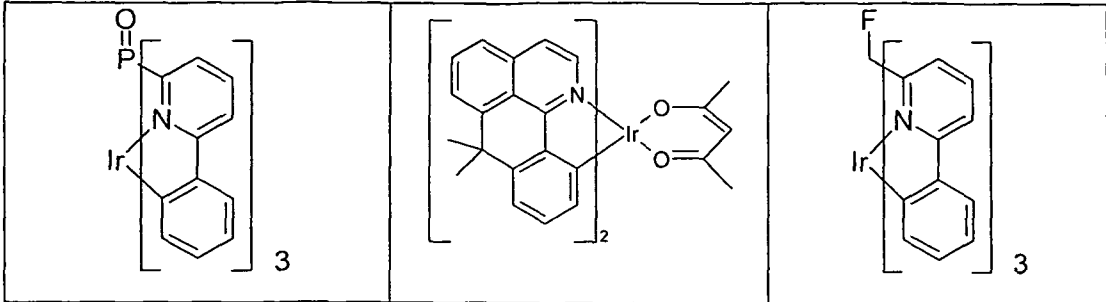
25



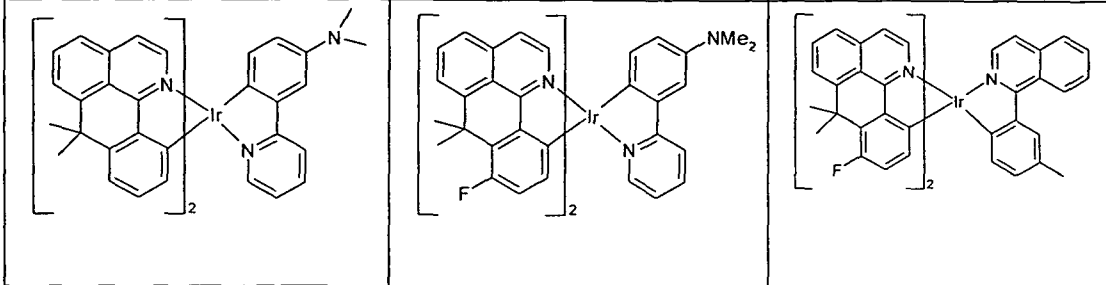
30

35

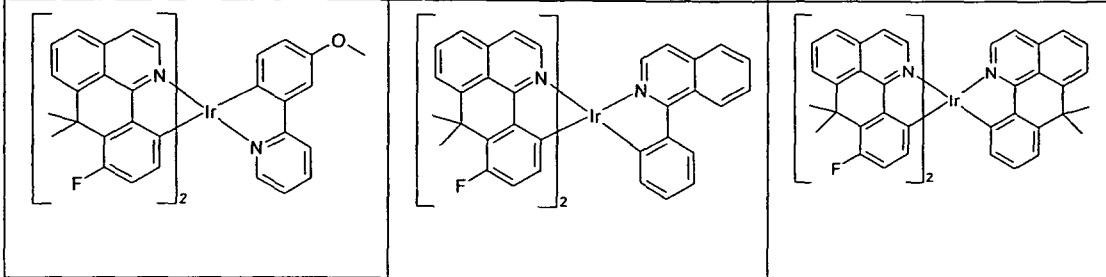
5



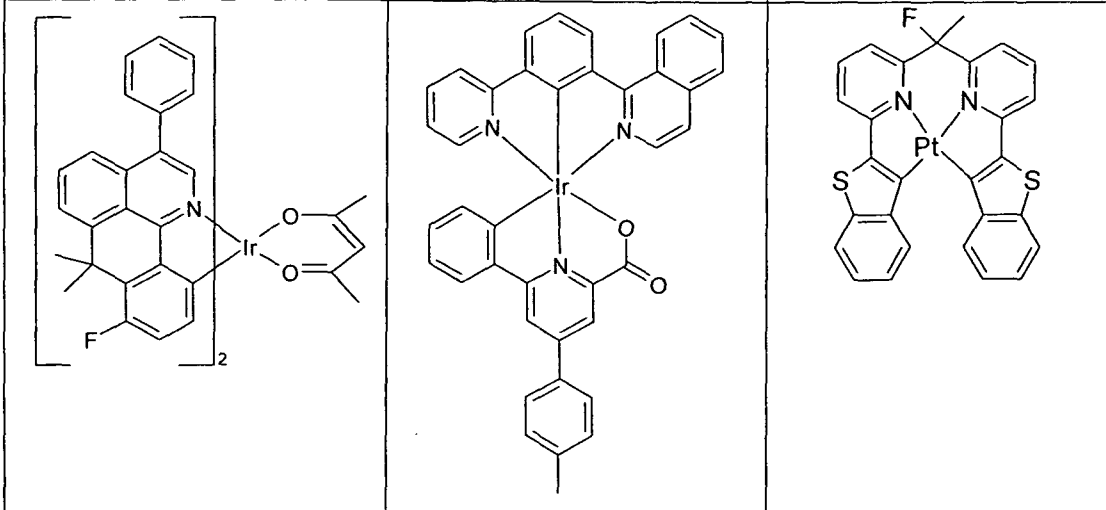
10



15



20



25

30

35

5

10

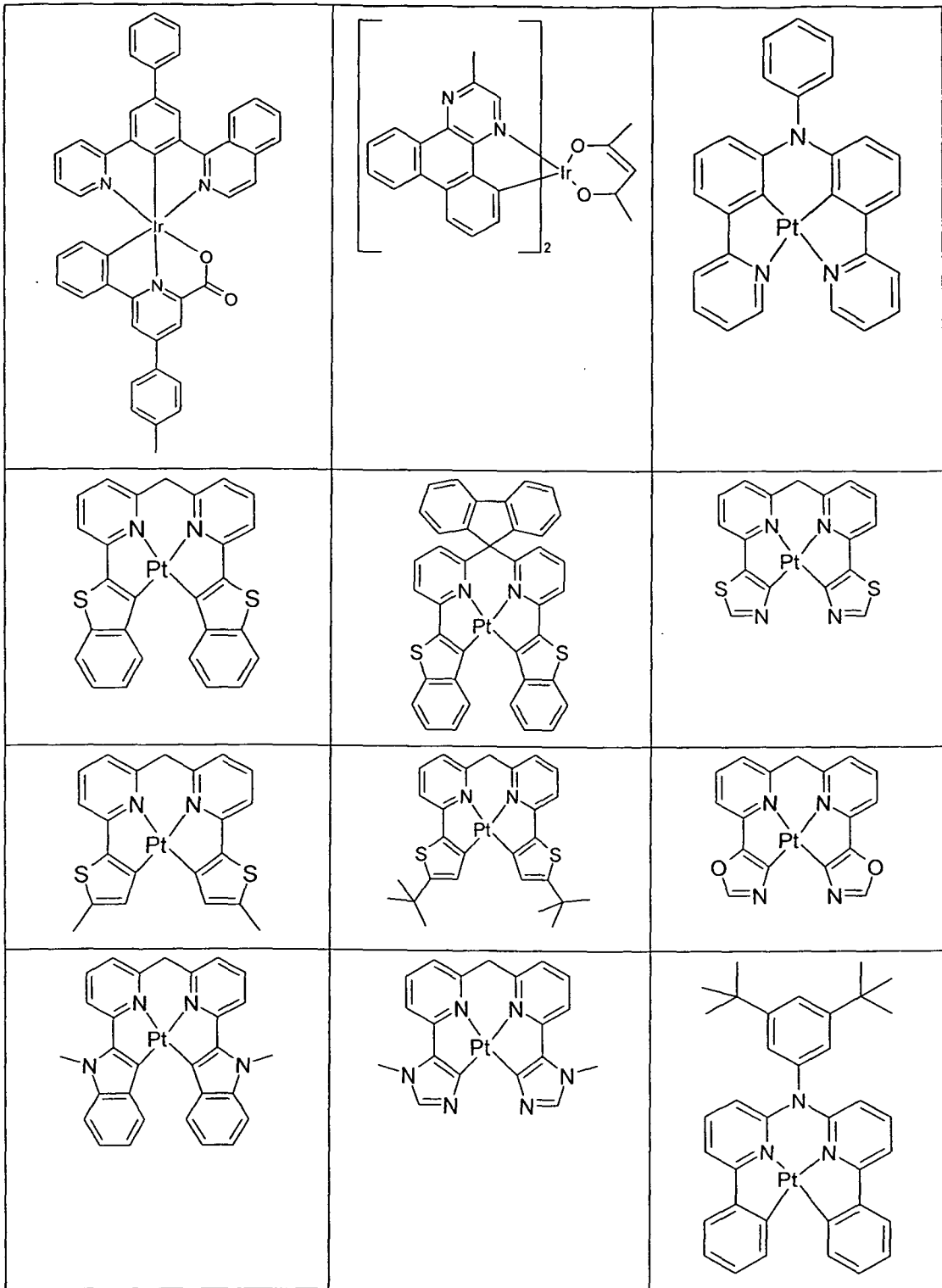
15

20

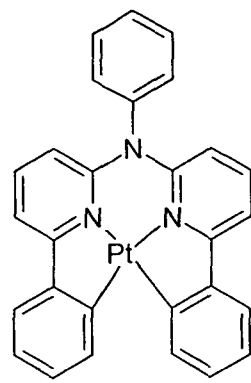
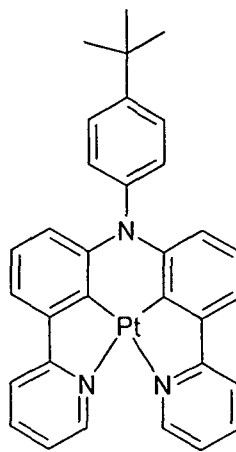
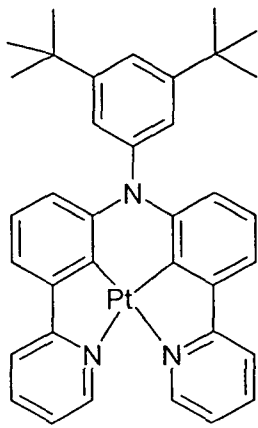
25

30

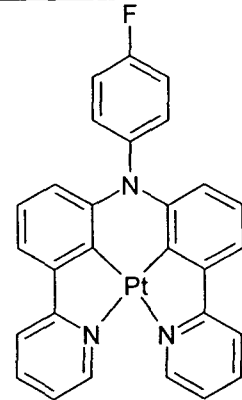
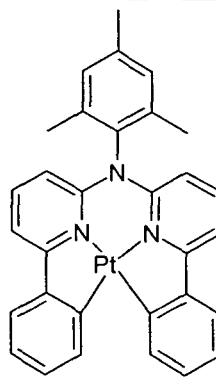
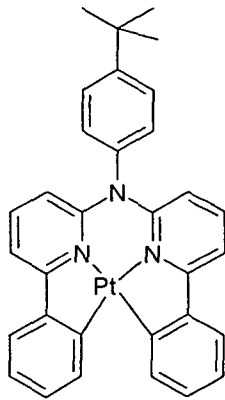
35



5

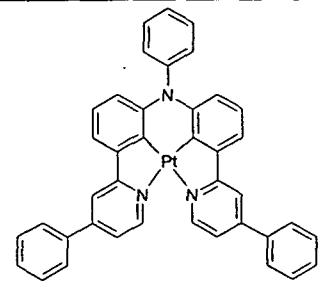
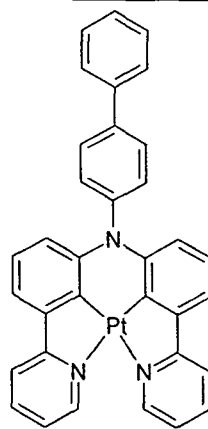
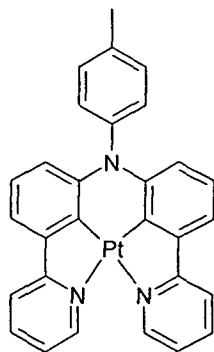


10



15

20

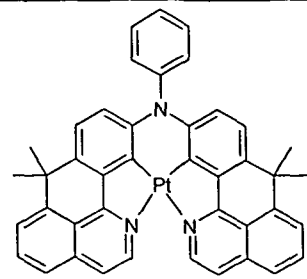
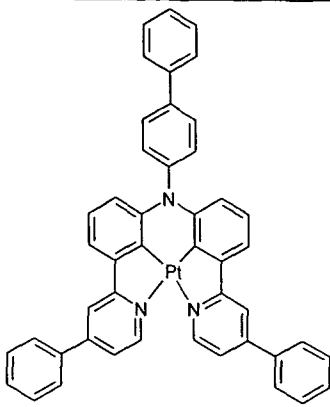
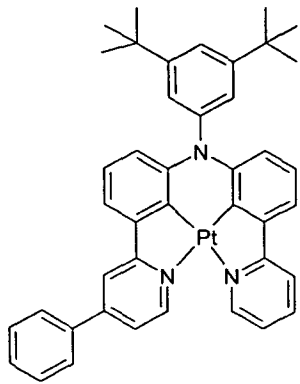


25

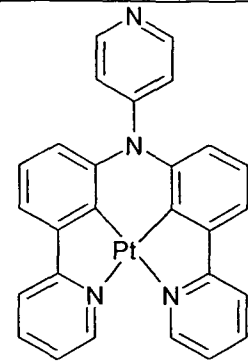
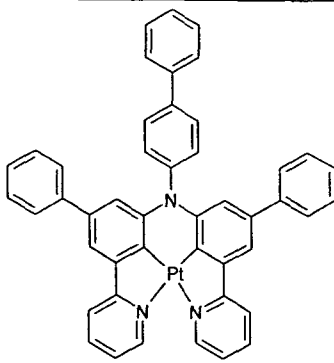
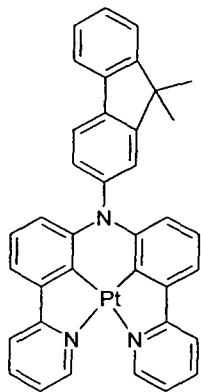
30

35

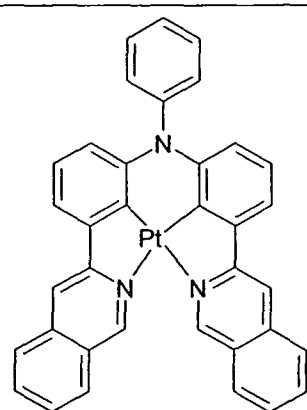
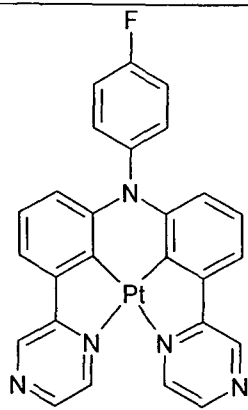
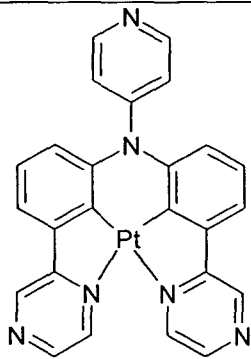
5



10

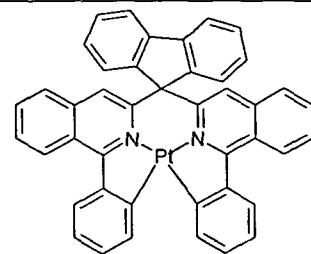
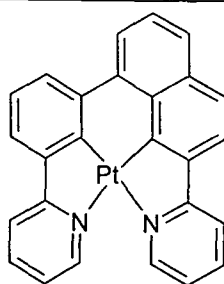
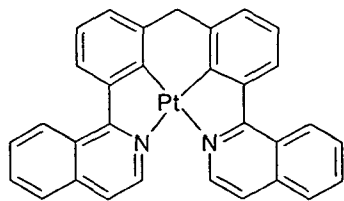


15



20

25

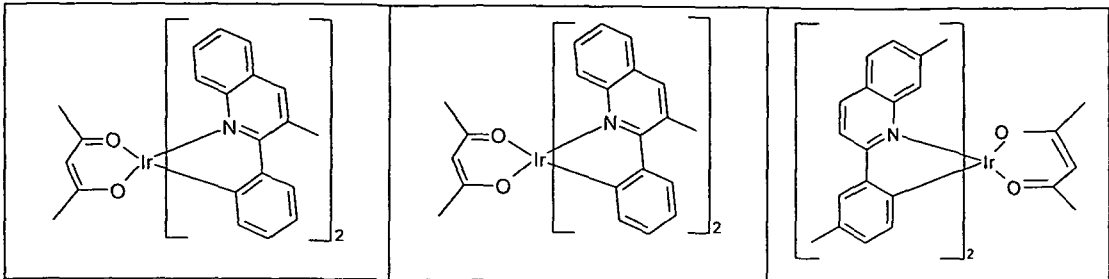


30

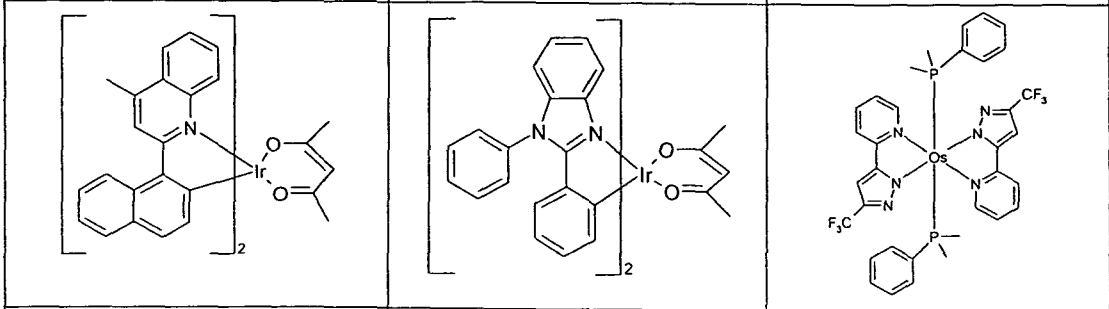
35



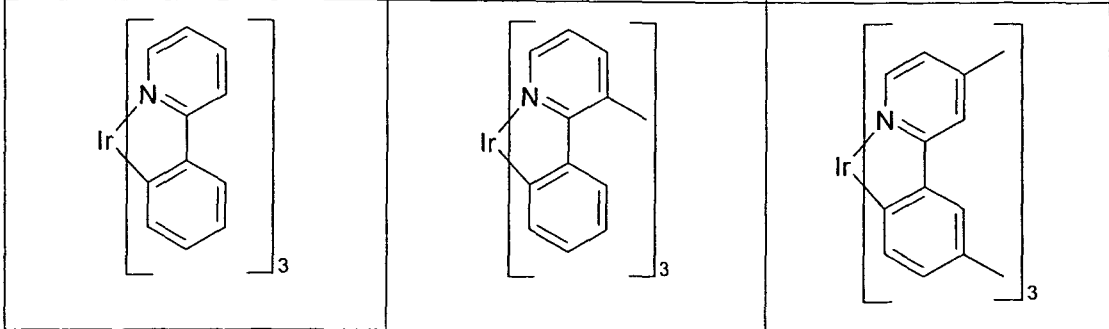
5



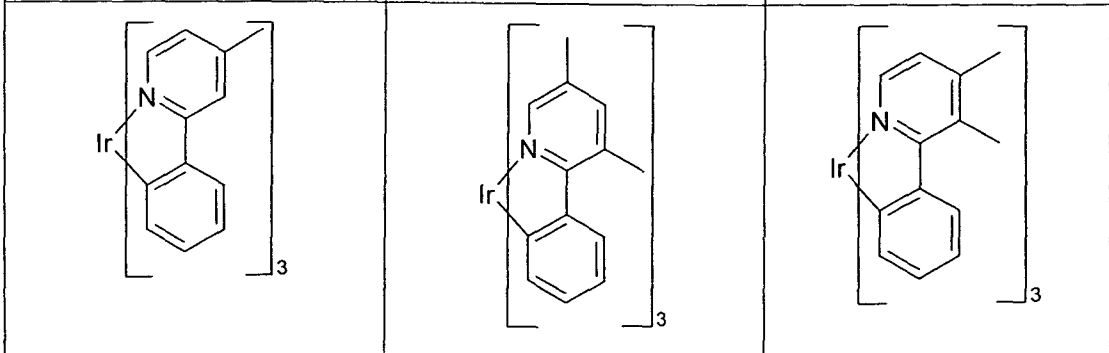
10



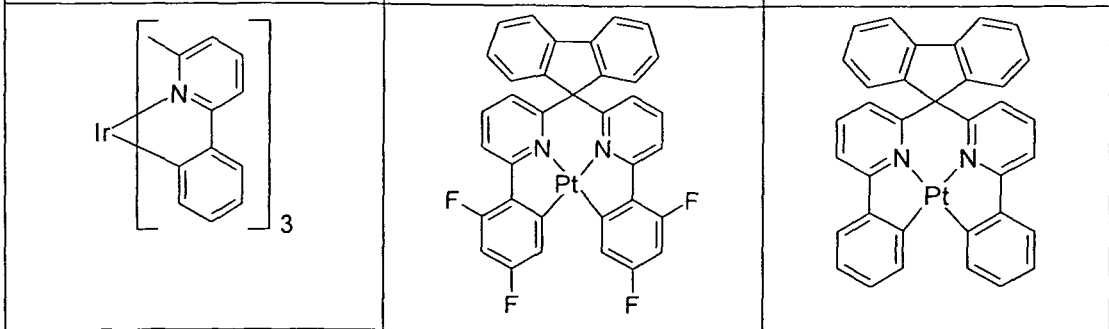
15



20



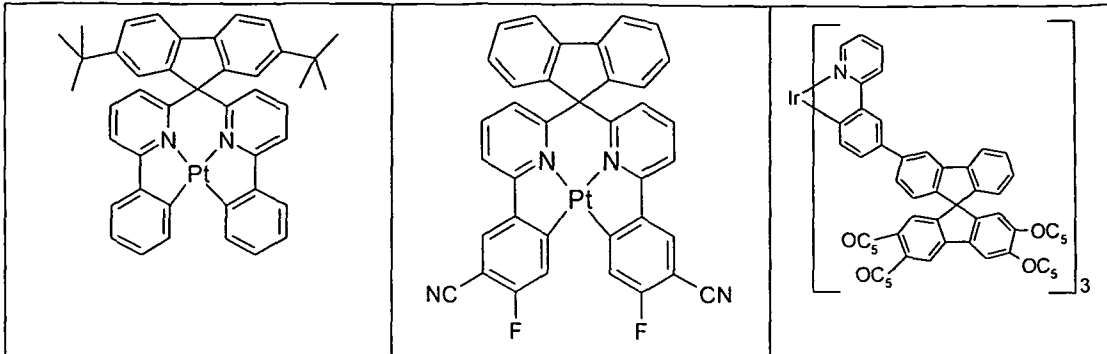
25



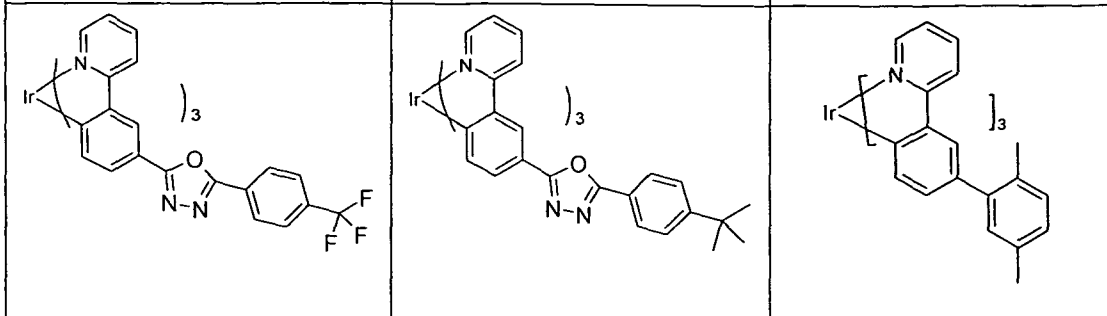
30

35

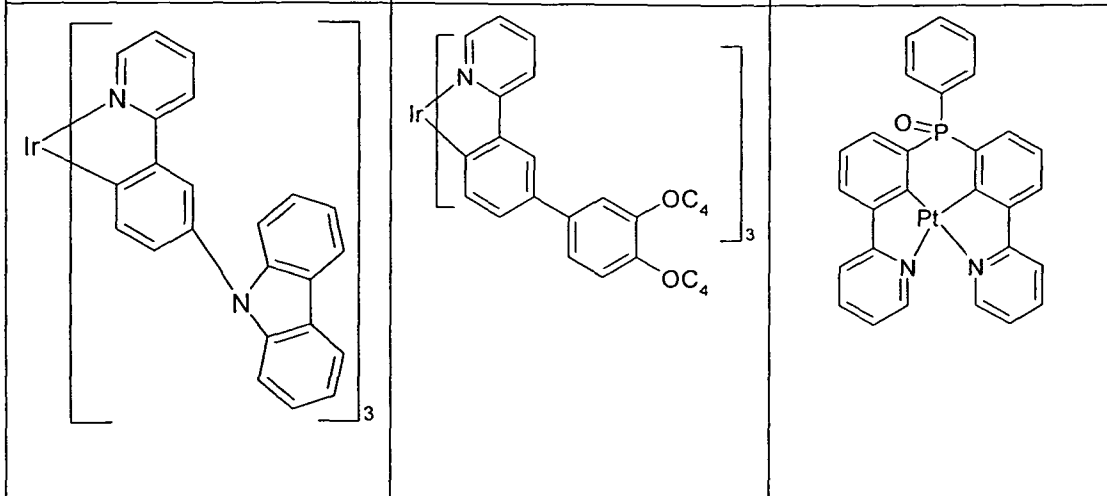
5



10

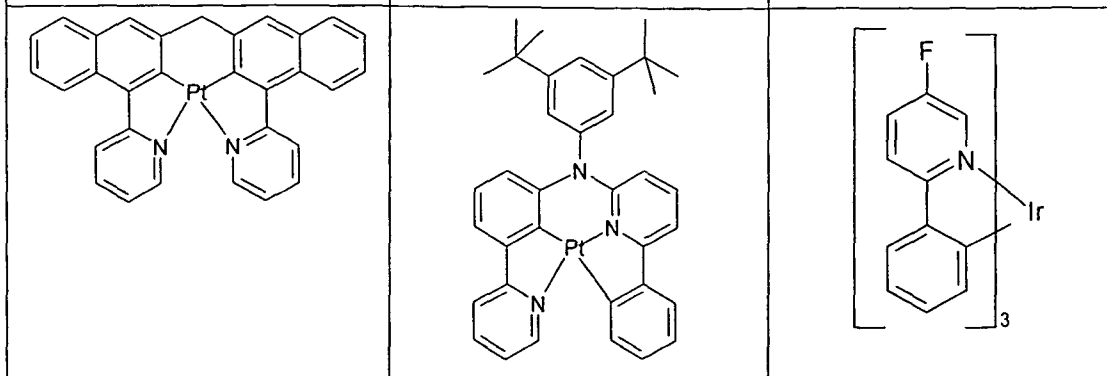


15



20

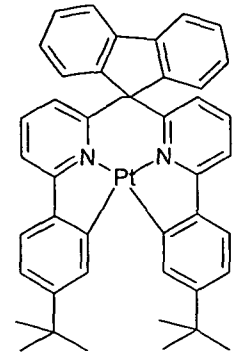
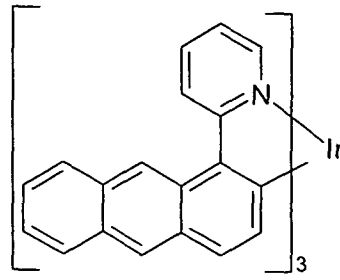
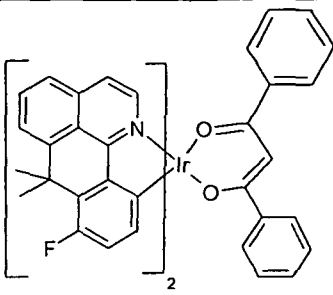
25



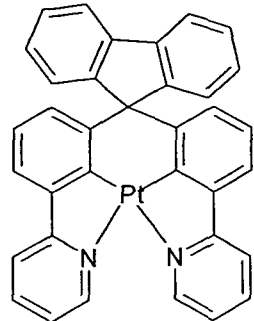
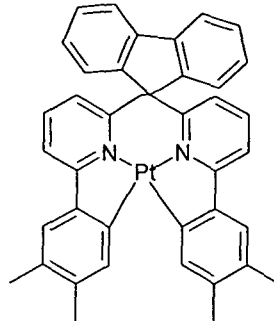
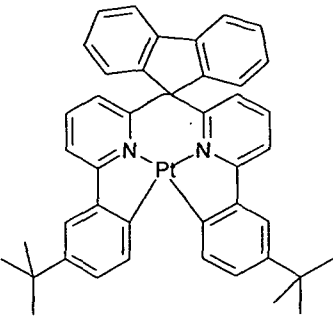
30

35

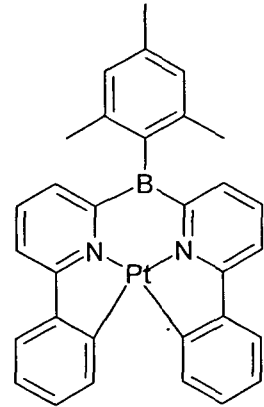
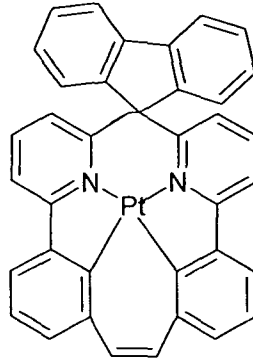
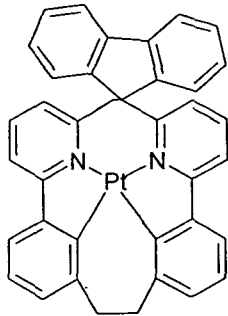
5



10



15

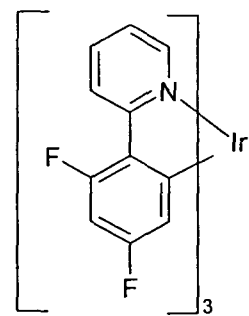
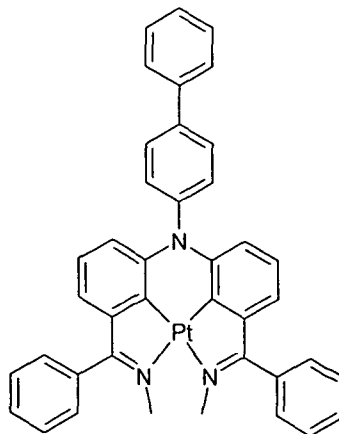
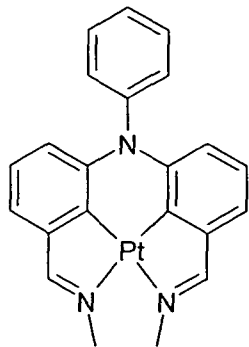


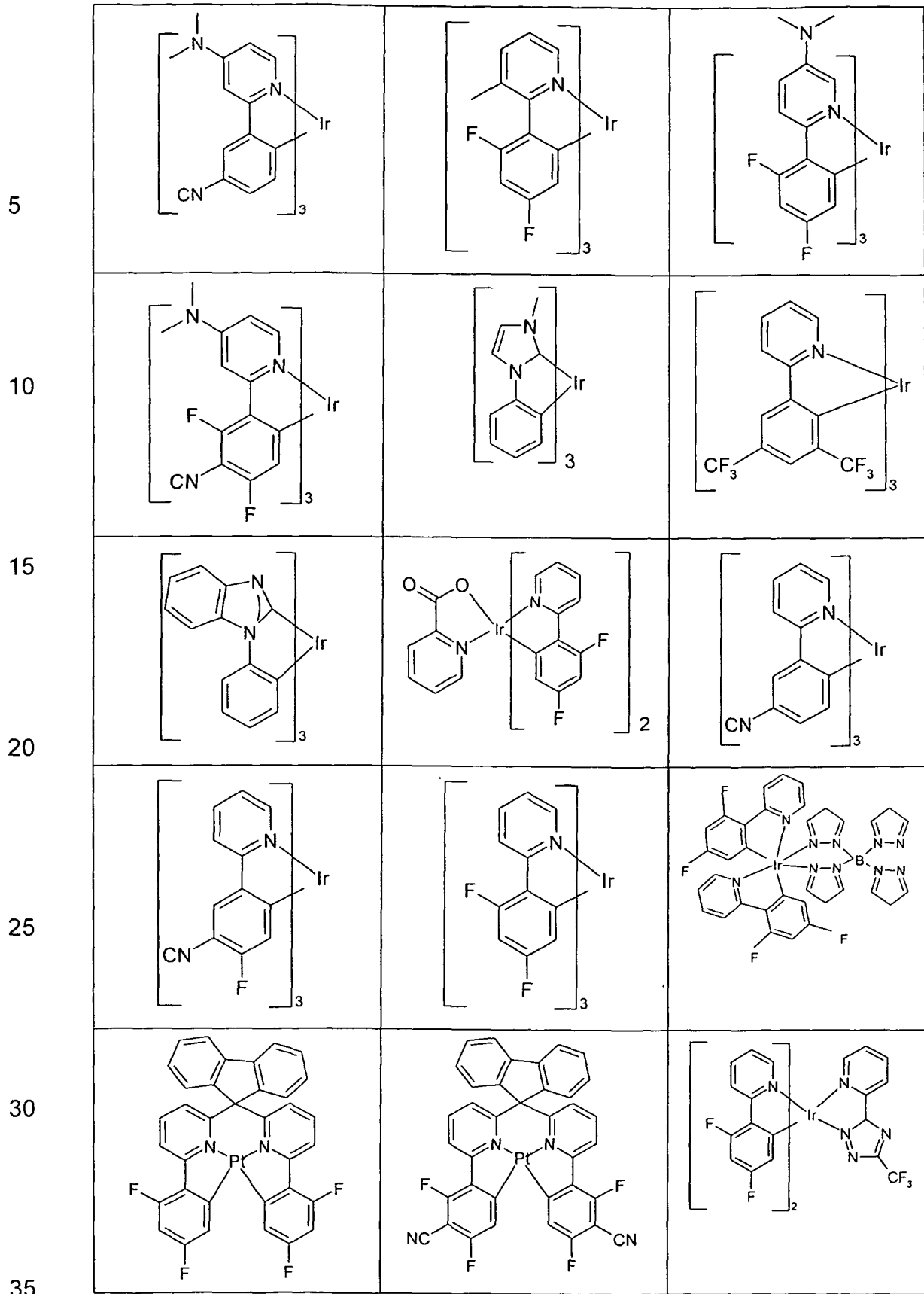
20

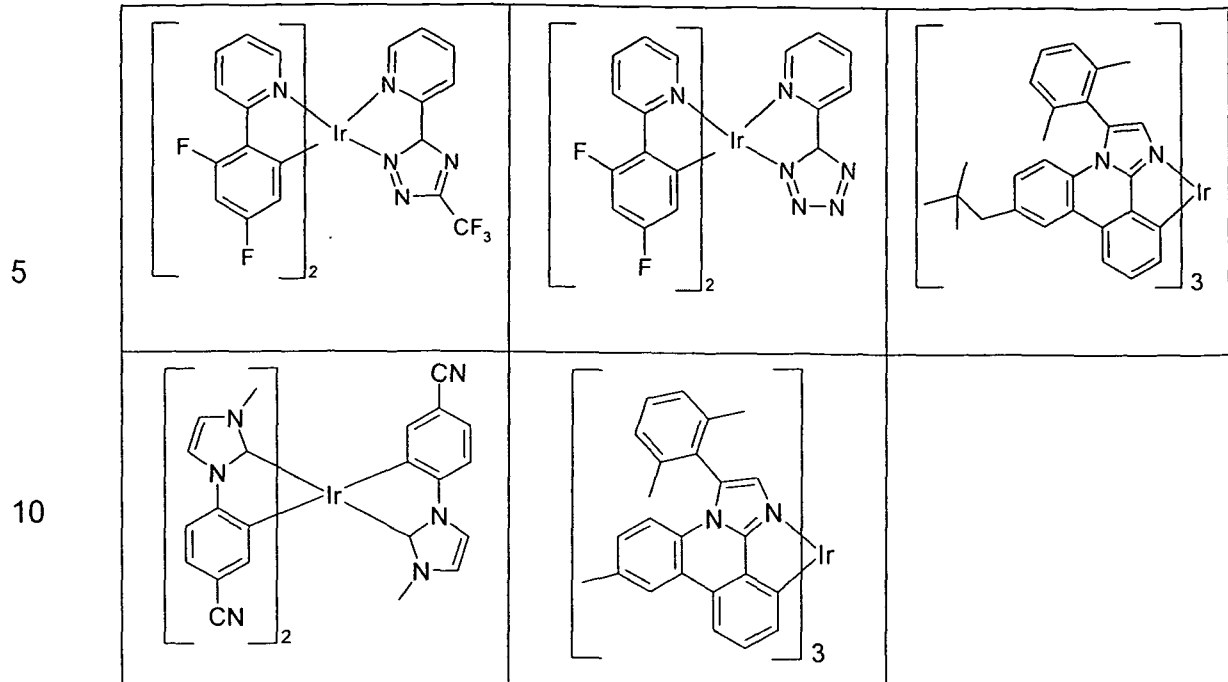
25

30

35







15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (I) in einer Interlayer zwischen einer Emissionsschicht enthaltend eine Singulett-Emitterverbindung und einer Emissionsschicht enthaltend eine Triplet-Emitterverbindung eingesetzt. In diesem Zusammenhang wird auf die Anmeldung WO 10/115498 verwiesen. Wenn  
 20 die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Interlayer verwendet werden, ist es bevorzugt, dass diese Interlayer in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend drei emittierende Schichten zwischen einer grün emittierenden Schicht enthaltend eine Triplet-Emitterverbindung und einer blau emittierenden Schicht enthaltend eine Singulett-Emitterverbindung eingesetzt wird.  
 25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (I) als emittierendes Material in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere dann als emittierendes Material, wenn mindestens eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe oder ein weiterer Diarylaminosubstituent im Molekül vorhanden ist.  
 30

35 Wenn die Verbindung gemäß Formel (I) als emittierendes Material in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination

mit einem Matrixmaterial eingesetzt. Unter einem Matrixmaterial wird in einem System aus Matrix und Dotand diejenige Komponente verstanden, die in dem System im höheren Anteil vorliegt. Bei einem System aus einer Matrix und mehreren Dotanden wird als Matrix diejenige Komponente verstanden, deren Anteil der höchste in der Mischung ist.

5

Der Anteil der Verbindung gemäß Formel (I) in der Mischung der emittierenden Schicht beträgt zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 Vol.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Matrixmaterials zwischen 10 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 Vol.-%.

Erfindungsgemäß bevorzugte Matrixmaterialien werden in einem folgenden Abschnitt aufgeführt.

15

Im Folgenden werden die in den erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen für die jeweiligen Funktionen bevorzugt eingesetzten Materialien aufgeführt.

20

Bevorzugte Emittiermaterialien sind ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt 25 aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, 30 bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein können. Entsprechende Phosphine und Ether sind 35 in Analogie zu den Aminen definiert. Unter einem Arylamin bzw. einem

- 70 -

aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders  
5 bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in  
10 der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am  
15 Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte Emittermaterialien sind gewählt aus Indenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 06/122630, Benzoidenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 08/006449, und Diben-  
20 zoidenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 07/140847. Beispiele für Emittermaterialien aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Emittermaterialien, die in WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 und WO 07/115610 beschrieben sind. Weiterhin bevorzugt  
25 sind die in der Anmeldung WO 10/012328 offenbarten kondensierten Kohlenwasserstoffe.

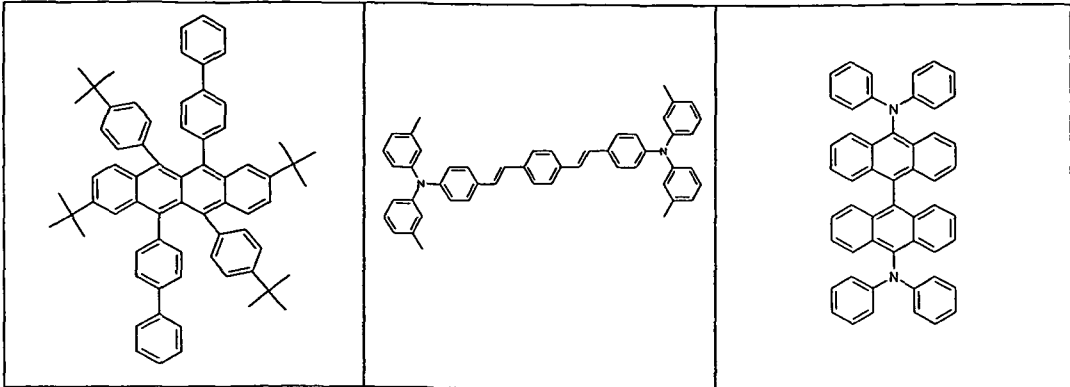
Weiterhin bevorzugt sind als Emittermaterialien die erfindungsgemäßen Verbindungen nach Formel (I).

30

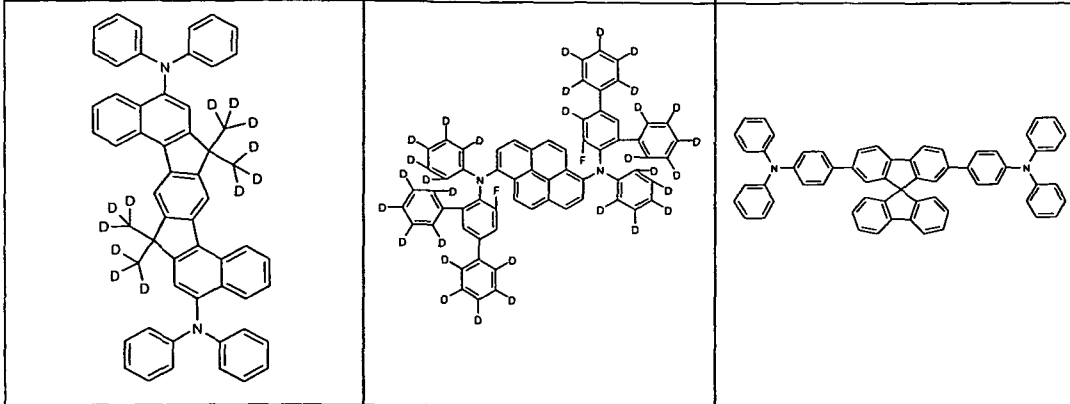
Geeignete Emittermaterialien sind weiterhin die in der folgenden Tabelle abgebildeten Strukturen, sowie die in JP 06/001973, WO 04/047499, WO 06/098080, WO 07/065678, US 2005/0260442 und WO 04/092111 offenbarten Derivate dieser Strukturen.

35

5

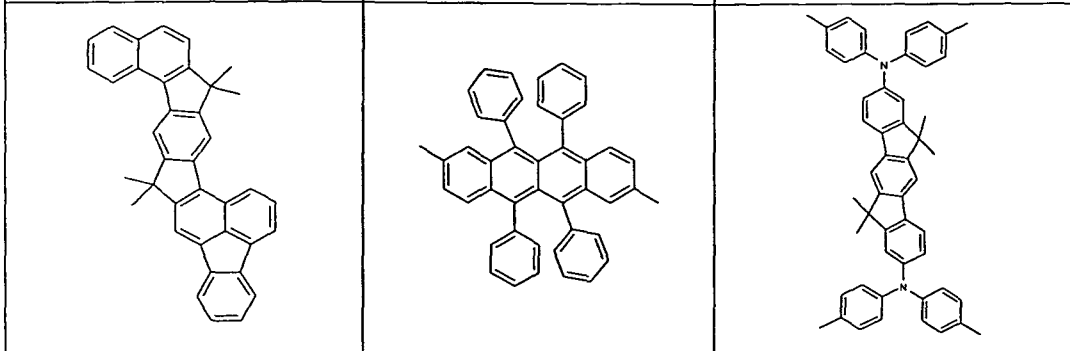


10

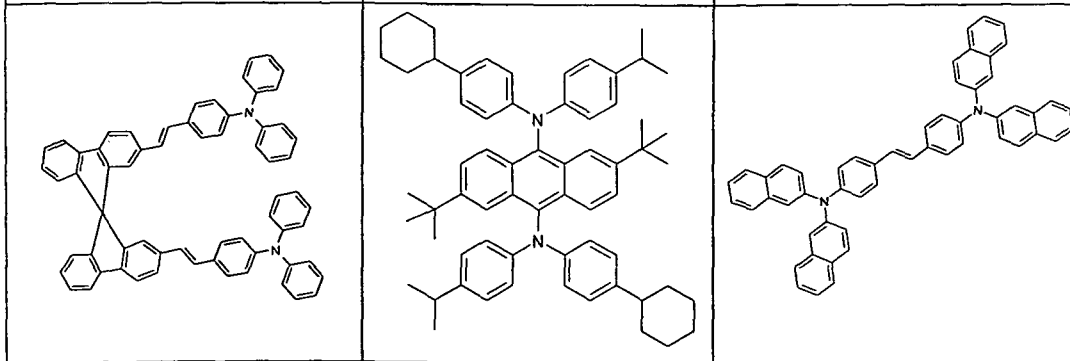


15

20



25

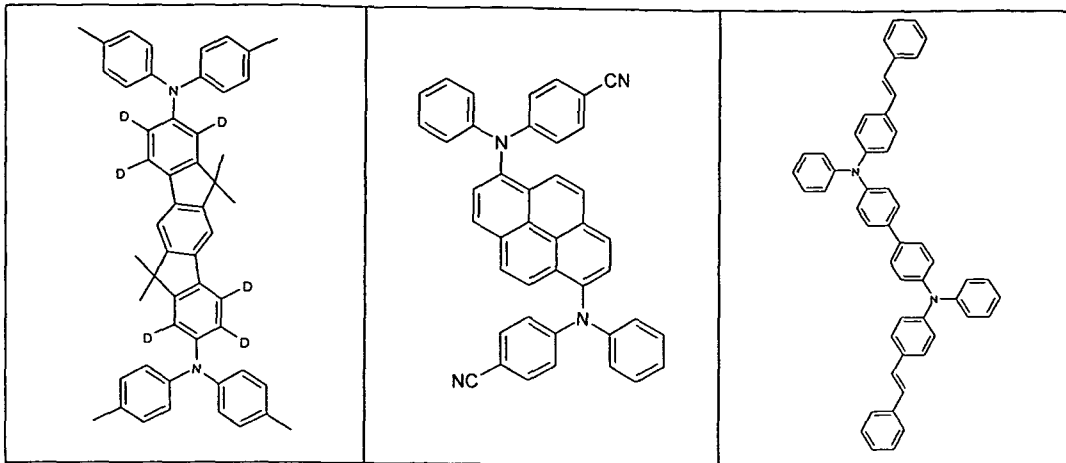


30

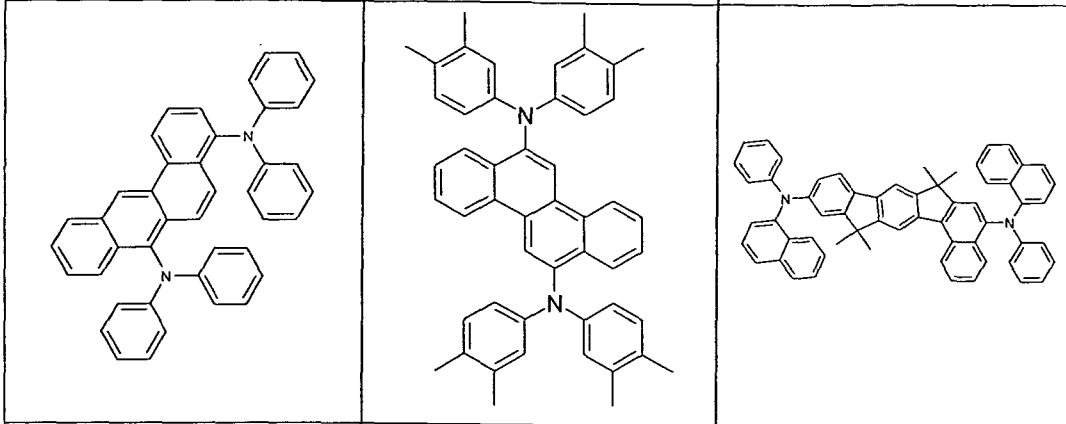
35



5

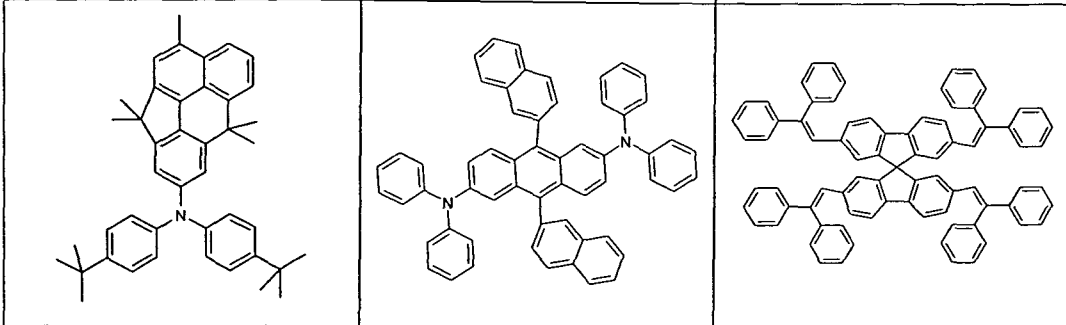


10



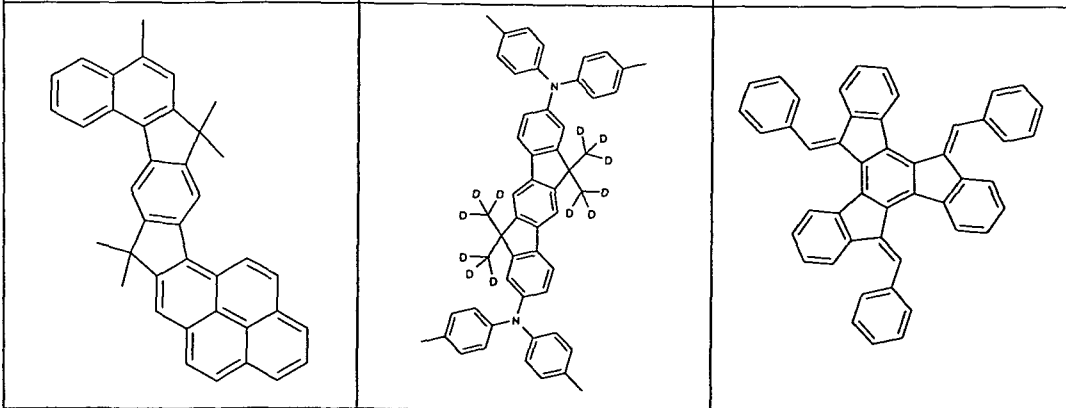
15

20



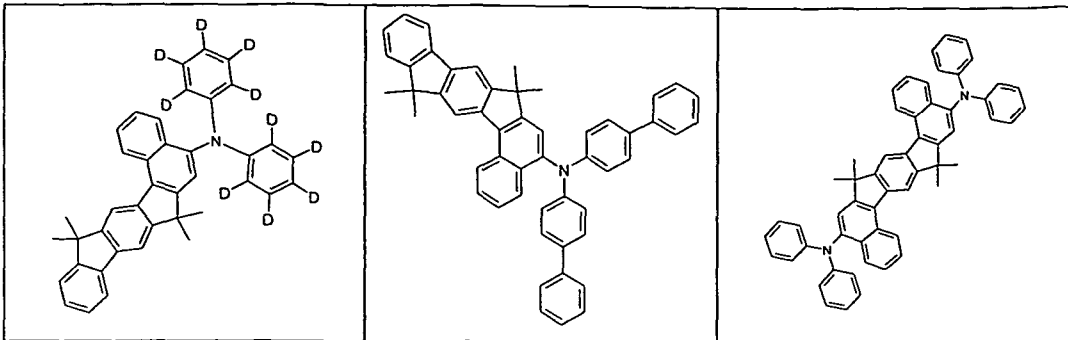
25

30

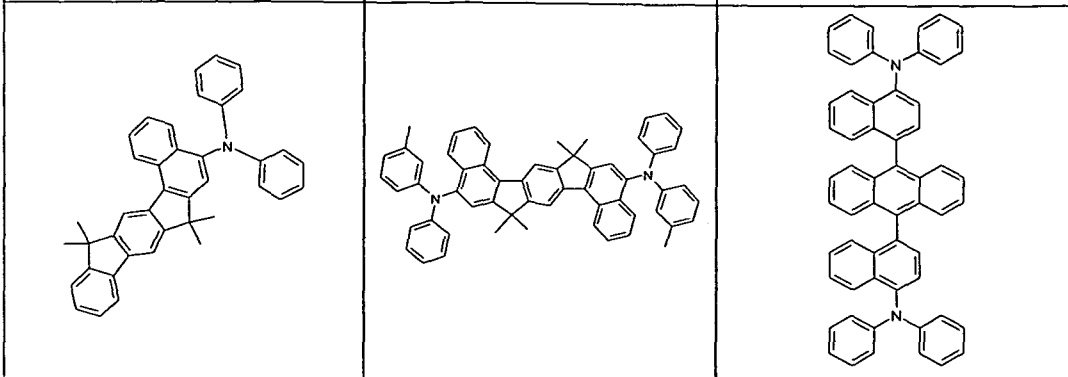


35

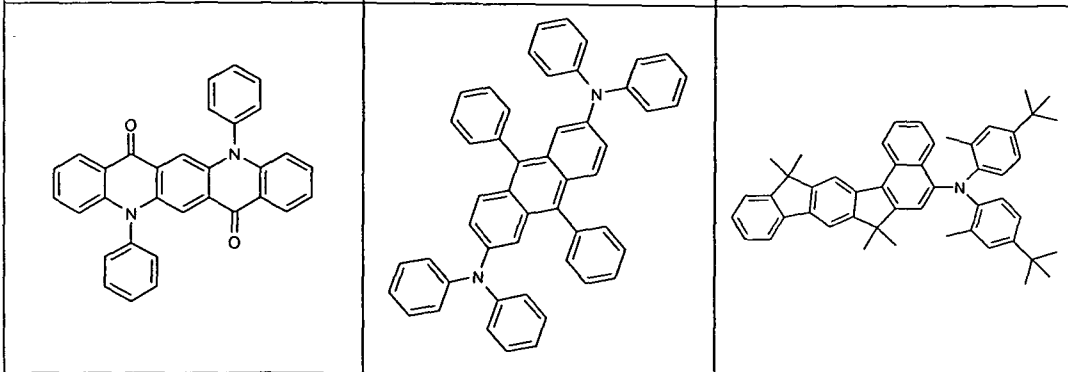
5



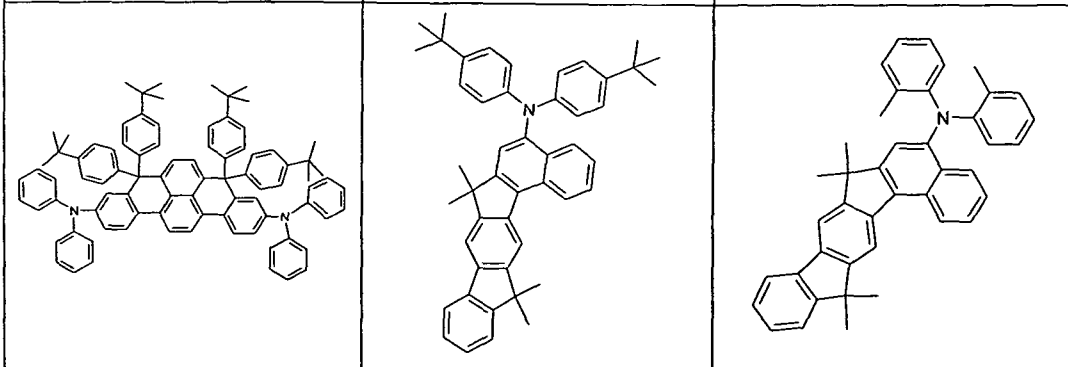
10



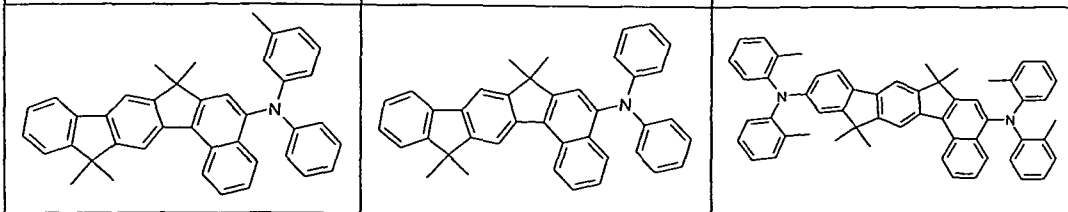
15



20

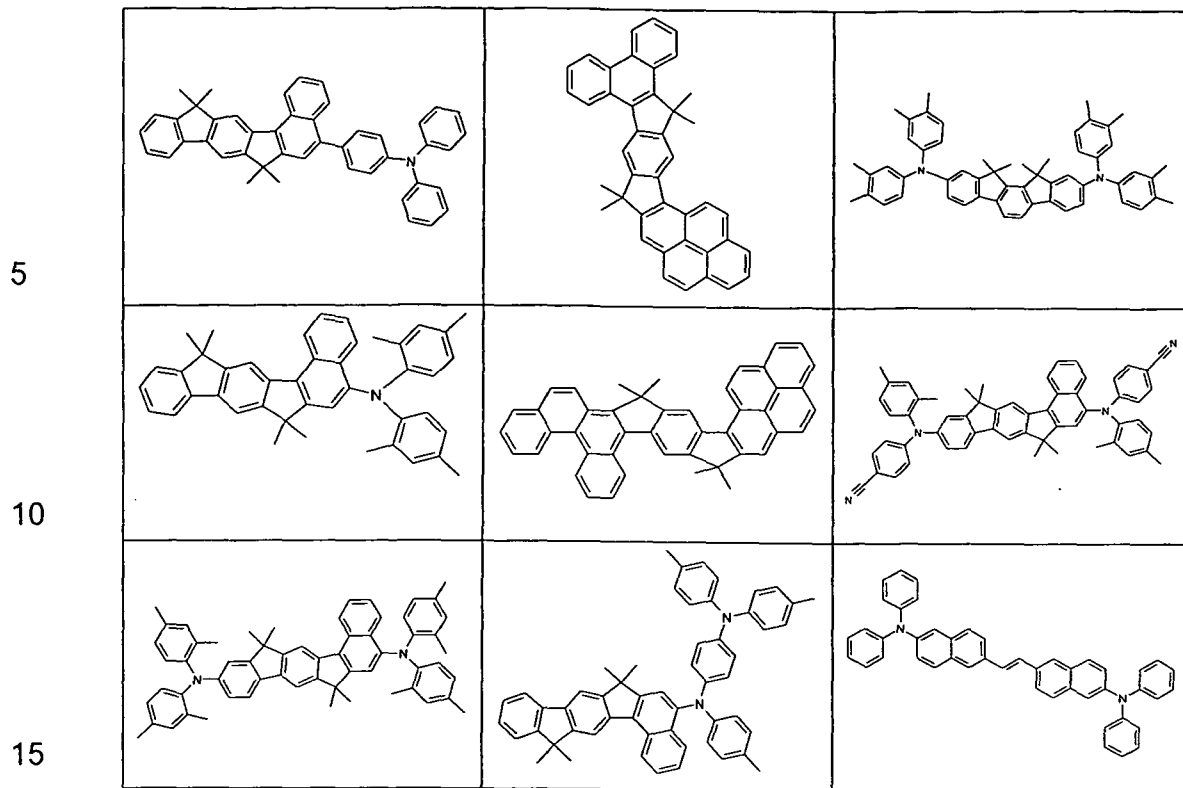


25



30

35



Als Matrixmaterialien in den erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen kommen Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 04/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 04/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 05/084081 und WO 05/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 06/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 06/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß WO 08/145239). Weiterhin kommen als Matrixmaterialien auch die erfindungsgemäßen Verbindungen in Frage. Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind außer den erfindungsgemäßen Verbindungen ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrix-

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

5

Geeignete Matrixmaterialien sind beispielsweise die in der folgenden Tabelle abgebildeten Materialien, sowie Derivate dieser Materialien, wie sie in WO 04/018587, WO 08/006449, US 5935721, US 2005/0181232, JP 2000/273056, EP 681019, US 2004/0247937 und US 2005/0211958 offenbart werden.

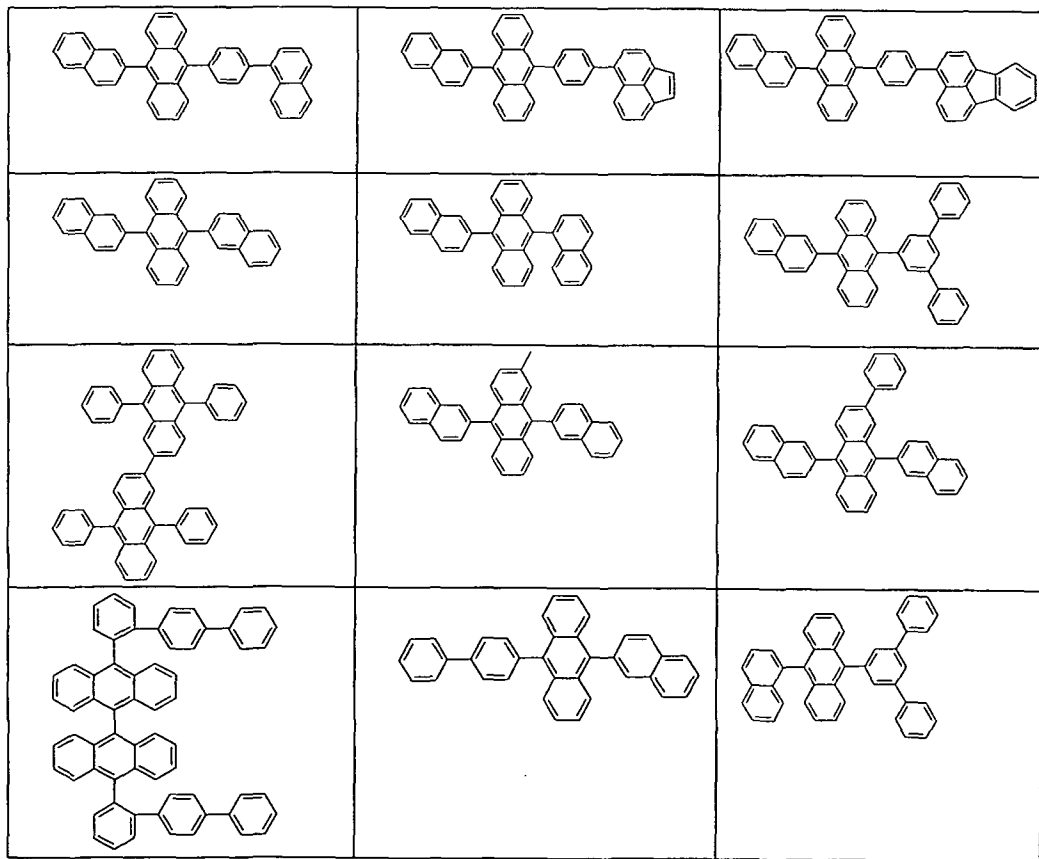
10

15

20

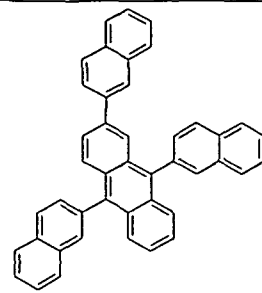
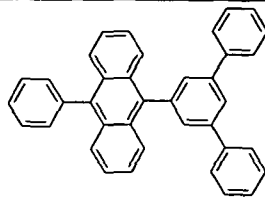
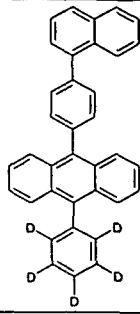
25

30

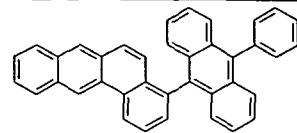
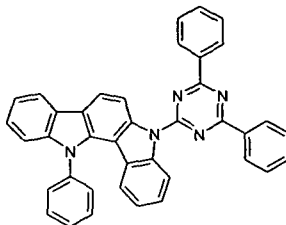
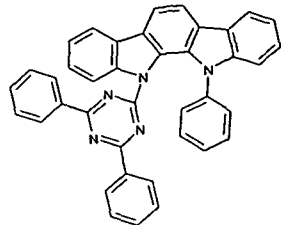


35

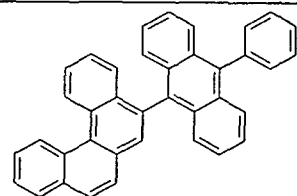
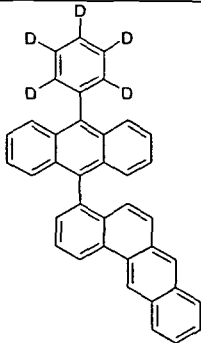
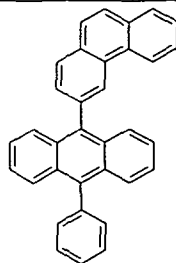
5



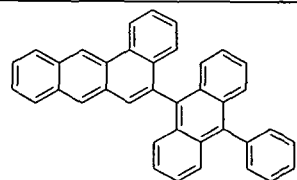
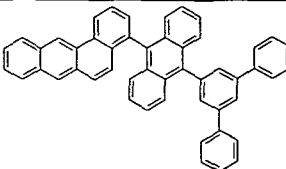
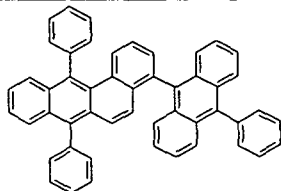
10



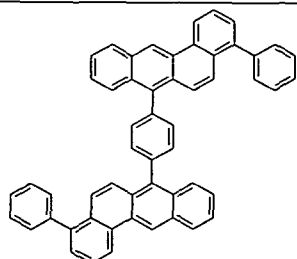
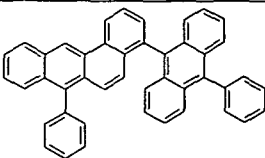
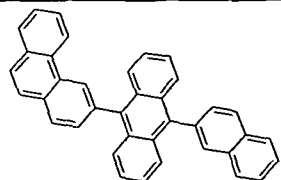
15



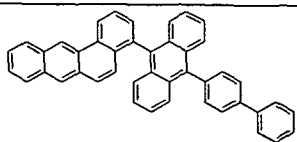
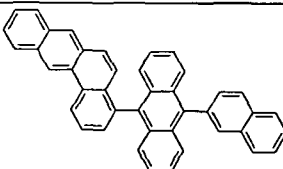
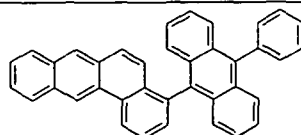
20



25

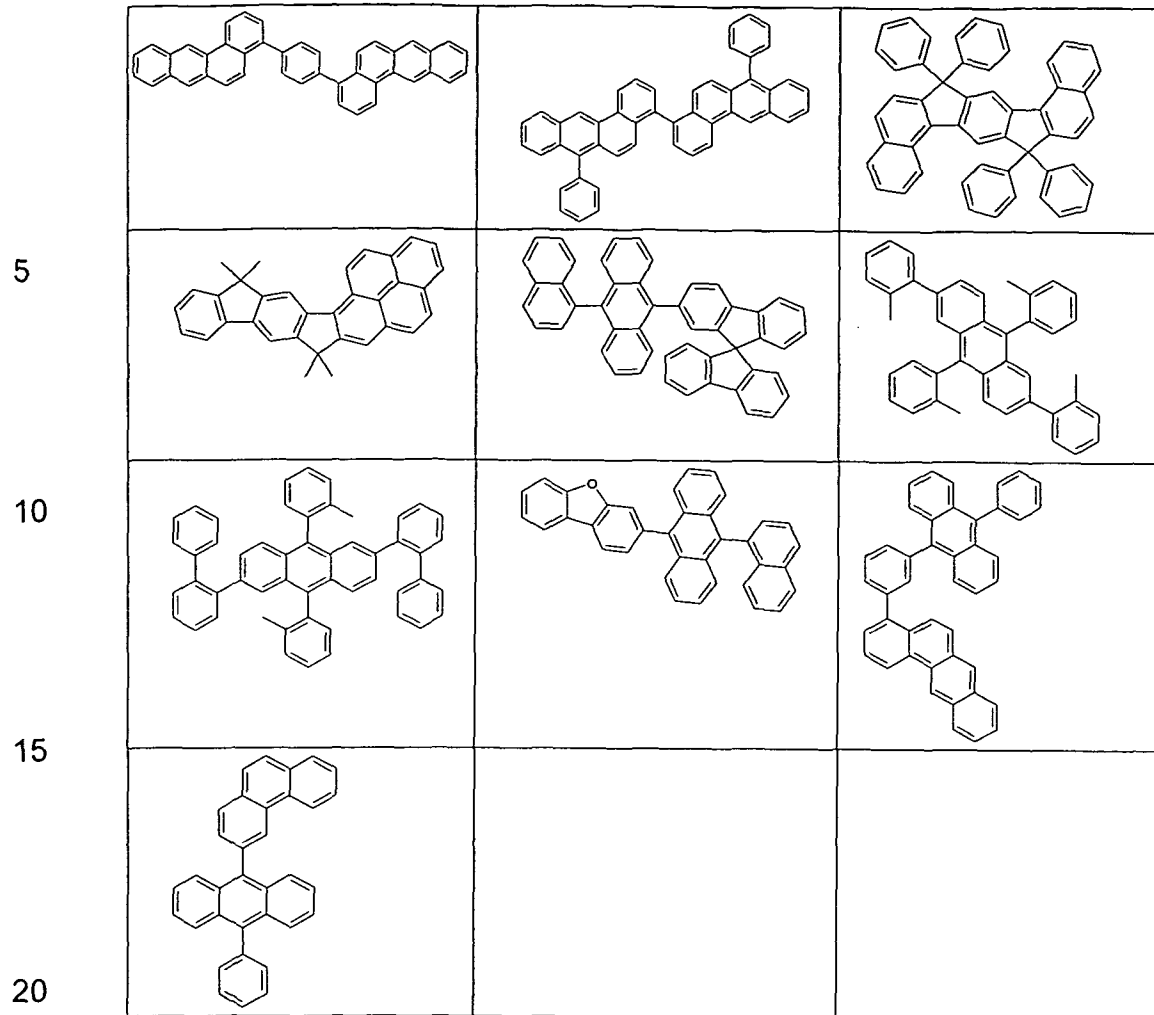


30



35

- 77 -



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

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

- 78 -

beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehr-  
lagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen  
weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit  
aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen  
der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es  
5 kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem  
organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit  
einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen  
beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die  
entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>,  
10 MgO, NaF, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat  
(LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt  
zwischen 0.5 und 5 nm.

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

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

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße  
organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass  
35 eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet

- 79 -

werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner  $10^{-7}$  mbar.

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

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

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

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

35



- 80 -

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine hervorragende Lochbeweglichkeit auf und sind daher sehr gut als Lochtransportmaterialien geeignet. Die hohe Lochbeweglichkeit ermöglicht eine Senkung der Betriebsspannung und eine Verbesserung der operativen Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin führen die erfindungsgemäßen Verbindungen bei der Verwendung in elektronischen Vorrichtungen zu einer höheren Leistungseffizienz der Vorrichtungen.

Weiterhin zeichnen sich die Verbindungen gemäß Formel (I) durch eine hohe Oxidationsstabilität in Lösung aus, was sich vorteilhaft bei der Aufreinigung und Handhabung der Verbindungen sowie bei ihrer Verwendung in elektronischen Vorrichtungen auswirkt.

Weiterhin eignen sich die Verbindungen hervorragend zum Einsatz als Matrixmaterialien in Mixed-Matrix-Systemen. Sie führen dabei bevorzugt zu einer Herabsetzung der Betriebsspannung und zu einer Verlängerung der Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen.

Ferner sind die Verbindungen gemäß Formel (I) temperaturstabil und können somit weitgehend zersetzungsfrei sublimiert werden. Die Aufreinigung der Verbindungen wird dadurch erleichtert und die Verbindungen können in höherer Reinheit erhalten werden, was sich positiv auf die Leistungsdaten der elektronischen Vorrichtungen enthaltend die Materialien auswirkt. Insbesondere können dadurch Vorrichtungen mit längeren operativen Lebensdauern hergestellt werden.

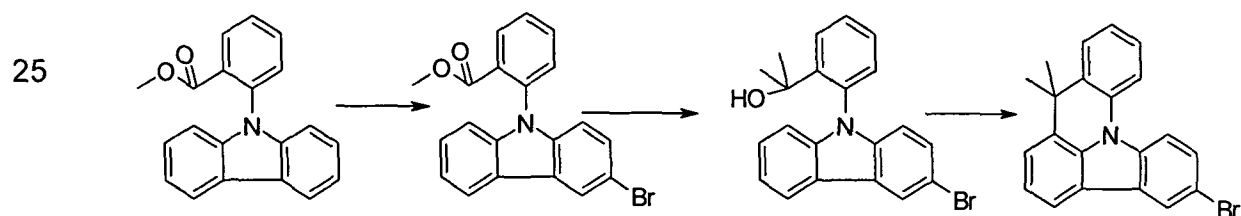
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

30

35

**Ausführungsbeispiele****A) Synthesen von erfindungsgemäßen Verbindungen nach den Beispielen 1 bis 30**

5 Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR (Palladium(II)acetat, Tri-*o*-tolylphosphin, Anorganika, Lösemittel) bezogen werden. Die Synthese von 8,8-Dimethyl-  
 10 indolo[3,2,1-*de*]acridin und 7,7,11,11-Tetramethyl-7*H*,11*H*-benz[1,8]indolo[2,3,4,5,6-*de*]acridin kann gemäß der Literatur (Chemische Berichte **1980**, 113 (1), 358-84) erfolgen. Ebenso sind die Synthesen von 8*H*-Indolo[3,2,1-*de*]phenazin (Journal of the Chemical Society **1958**, 4492-4) und B-[4-(1-Phenyl-1*H*-benzimidazol-2-yl)phenyl]boronsäure (Advanced Functional Materials **2008**, 18 (4), 584-590), 2-Bromindolo[3,2,1-*jk*]carbazol und  
 15 Indolo[3,2,1-*jk*]carbazolboronsäure (Chemistry A European Journal, **2009**, 15 (22), 5482-5490), *N*-[1,1'-Biphenyl]-4-yl-9,9-dimethyl-9*H*-Fluoren-2-amin (WO 2006073054) sowie 7-Bromo-2,12-Dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-*b*]fluoren (siehe noch nicht offengelegte  
 20 Anmeldung DE 102009023155.2) aus der Literatur bekannt.

**Beispiel 1: 3-Brom-8,8-dimethyl-8*H*-indolo[3,2,1-*de*]acridin**

30 *2*-(3-Brom-9*H*-carbazol)benzoesäuremethylester:

62 g (207 mmol) 2-(9*H*-Carbazol)benzoesäuremethylester werden in 2000 mL DMF auf -10 °C gekühlt, portionsweise mit 37.3 g (207 mmol) NBS versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die  
 35 Mischung mit 500 mL Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die

- 82 -

organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Toluol heiß ausgerührt und abgesaugt.

Ausbeute: 72 g (190 mmol), 92% d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 98%.

5 *2-[2-(3-Bromcarbazol-9-yl)-phenyl]-propan-2-ol:*

81 g (213 mmol) 2-(3-Brom-9H-carbazol)benzoesäuremethylester werden in 1500 mL getrocknetem THF gelöst und entgast. Es wird auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und innerhalb von 40 min mit 569 mL (854 mmol) Methyllithium  
10 versetzt. Man lässt innerhalb 1 h bis auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmen und kontrolliert die Umsetzung via DC. Nach vollständiger Umsetzung wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  vorsichtig mit MeOH gequencht. Die Reaktionslösung wird auf 1/3 eingeeengt und mit 1 L  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt, gewaschen und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeeengt.

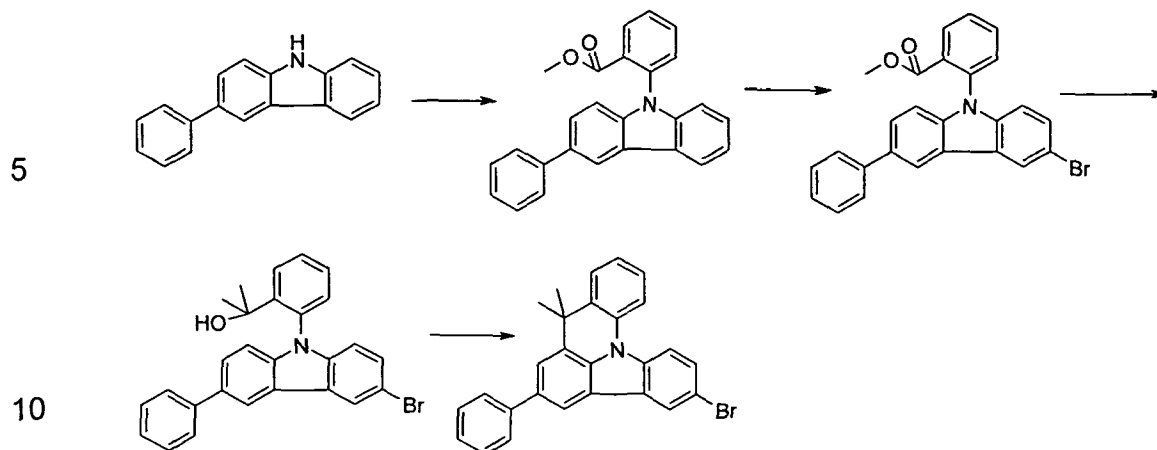
15 Ausbeute: 73 g (193 mmol), 91% d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 94%.

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

16.3 g (44 mmol) 2-[2-(3-Bromcarbazol-9-yl)-phenyl]-propan-2-ol werden in  
20 1200 mL entgastem Toluol gelöst und mit einer Suspension aus 40 g Polyphosphorsäure und 28 mL Methansulfonsäure versetzt und für 1 h auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20%iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und  
25 über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan ausgerührt. Ausbeute: 13.5 g (37 mmol), 87% d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 95%.

30

35

**Beispiel 2: 6-Brom-8,8-dimethyl-3-phenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin***2-(3-Phenyl-9H-carbazol)benzoesäuremethylester:*

15 85 g (350 mmol) 3-Phenyl-9H-carbazol, 63 mL (262 mmol) Methyl-2-iodbenzoat, 87 g (631 mmol) Kaliumcarbonat und 9.3 g (35 mmol) 18-Crown-6 werden unter Schutzgas in 1200 mL DMF vorgelegt und 86 h auf 130 °C erhitzt. Anschließend wird die Mischung eingeeengt, heiß mit Heptan ausgerührt und chromatographisch gereinigt (Heptan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1).  
 20 Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt.  
 Ausbeute: 82 g (219 mmol), 62% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 97%.

*2-(3-Brom-6-phenyl-9H-carbazol)benzoesäuremethylester:*

25 78.4 g (207 mmol) 2-(3-Phenyl-9H-carbazol)benzoesäuremethylester werden in 2000 mL DMF auf -10 °C gekühlt, portionsweise mit 37.3 g (207 mmol) NBS versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Mischung mit 500 mL Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und  
 30 das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Toluol heiß ausgerührt und abgesaugt.  
 Ausbeute: 91.4 g (200 mmol), 95% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 98%.

- 84 -

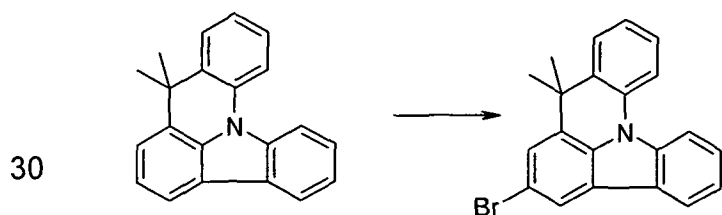
*2-[2-(3-Brom-6-phenyl-carbazol-9-yl)-phenyl]-propan-2-ol:*

97 g (213 mmol) 2-(3-Brom-6-phenyl-9H-carbazol)benzoesäuremethylester werden in 1500 mL getrocknetem THF gelöst und entgast. Es wird auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 40 min mit 569 mL (854 mmol) Methyllithium versetzt. Man lässt innerhalb 1 h bis auf -40 °C erwärmen und kontrolliert die Umsetzung via DC. Nach vollständiger Umsetzung wird bei -30 °C vorsichtig mit MeOH gequencht. Die Reaktionslösung wird auf 1/3 eingengt und mit 1 L CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt, gewaschen und die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingengt.

Ausbeute: 93.4g (204 mmol), 96% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 96%.

*6-Brom-8,8-dimethyl-3-phenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin:*

20 g (43.6 mmol) 2-[2-(3-Brom-6-phenyl-carbazol-9-yl)-phenyl]-propan-2-ol werden in 1200 mL entgastem Toluol gelöst und mit einer Suspension aus 40 g Polyphosphorsäure und 28 mL Methansulfonsäure versetzt und für 1 h auf 60 °C erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20%iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan ausgerührt. Ausbeute: 16.3 g (37 mmol), 84% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 95%.

**Beispiel 3: 3-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin**

6.3 g (22.2 mmol) 8,8-Dimethyl-indolo[3,2,1-de]acridin werden in 150 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei -15 °C eine Lösung aus 3.9 g (22.3 mmol) NBS in 100 mL Acetonitril zu

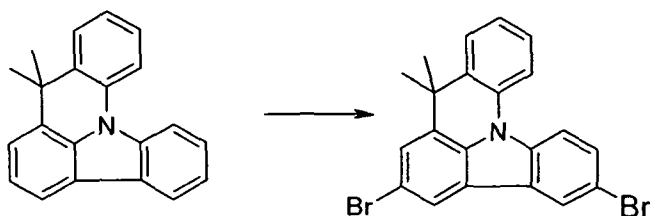
- 85 -

und rührt 4 h bei Raumtemperatur nach. Zur Aufarbeitung wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt.

5 Ausbeute: 4.5 g (12 mmol), 57% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 97%.

#### Beispiel 4: 3,6-Dibrom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin

10



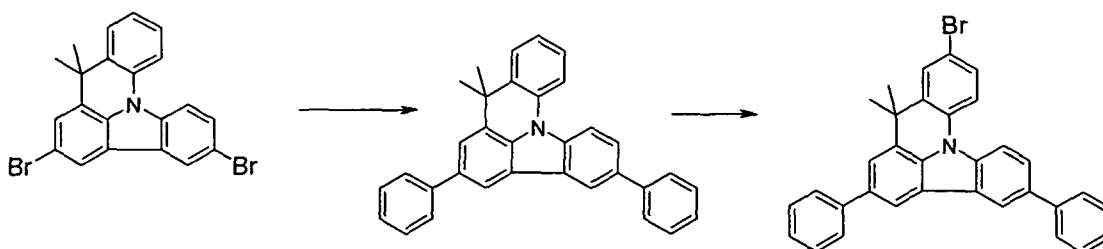
15

6.3 g (22.2 mmol) 8,8-Dimethyl-indolo[3,2,1-de]acridin werden in 150 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei -15 °C eine Lösung aus 8 g (45.1 mmol) NBS in 100 mL Acetonitril zu und rührt 4 h bei Raumtemperatur nach. Zur Aufarbeitung wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 7.3 g (16 mmol), 75% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 97%.

25

#### Beispiel 5: 10-Brom-8,8-dimethyl-3,6-diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin

30



35

- 86 -

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

19.8 g (45 mmol) 3,6-Dibrom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin,  
11.4 g (94 mmol) Phenylboronsäure und 164 mL gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-  
Lösung werden in 1500 mL Toluol und 150 mL Ethanol suspendiert. Zu  
5 dieser Suspension werden 1.9 g (1.6 mmol) Pd(PPh)<sub>3</sub> 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 eingengt.  
Ausbeute: 18.5 g (42 mmol), 95% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 98%.

10

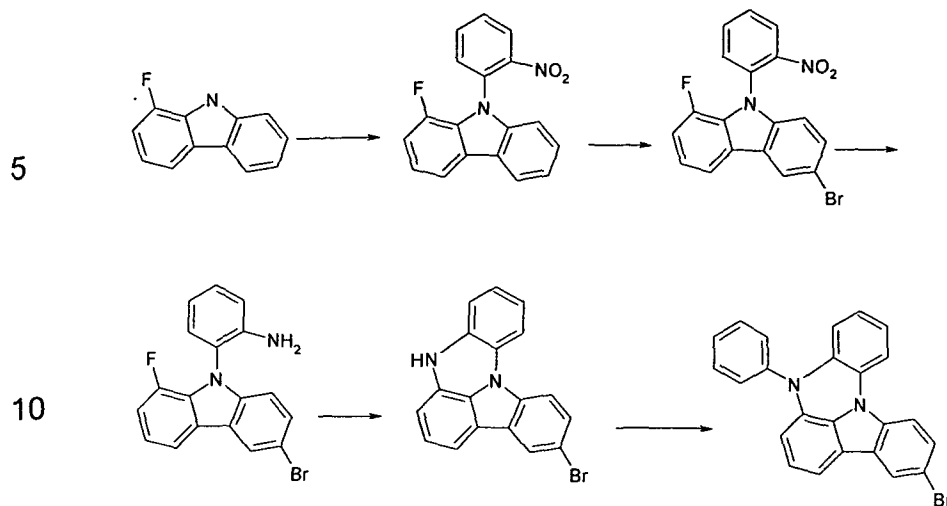
*10-Brom-8,8-dimethyl-3,6-diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin:*

9.6 g (22.2 mmol) 8,8-Dimethyl-3,6-diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin  
werden in 150 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt. Anschließend tropft man unter  
15 Lichtausschluss bei -15 °C eine Lösung aus 3.9 g (22.3 mmol) NBS in  
100 mL Acetonitril zu und rührt 4 h bei Raumtemperatur nach. Zur  
Aufarbeitung wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und  
das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß  
20 ausgerührt und abgesaugt.  
Ausbeute: 10.7 g (20.8 mmol), 94% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca.  
97%.

25

30

35

**Beispiel 6: 3-Bromo-8H-8,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen***Fluor-9-(2-nitrophenyl)-9H-carbazol:*

15

Eine entgaste Lösung von 97 mL (990 mmol) 2-Fluoranilin und 165 g (862 mmol) 2-Bromchlorbenzol in 1000 mL NMP wird 1 h mit N<sub>2</sub> gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 28.9 g (100 mmol)

20

Trichlorhexylphosphin, dann mit 11.2 g (50 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 549 g (2.5 mol) Kaliumcarbonat im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 1000 mL Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4 x 50 mL Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation.

25

Ausbeute: 111 g (760 mmol), 70% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 98%.

*6-Brom-1-fluor-9-(2-nitrophenyl)-9H-carbazol:*

30

6.7 g (22.2 mmol) Fluor-9-(2-nitrophenyl)-9H-carbazol werden in 150 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei -15 °C eine Lösung aus 3.9 g (22.3 mmol) NBS in 100 mL Acetonitril zu und rührt 4 h bei Raumtemperatur nach. Zur Aufarbeitung wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die

35

organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im



- 88 -

Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt.

Ausbeute: 8 g (20 mmol), 97% d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 97%.

*2-(6-Brom-1-fluor-carbazol-9-yl)-phenylamin:*

5

67 g (219 mmol) 6-Brom-1-fluor-9-(2-nitrophenyl)-9H-carbazol werden in 820 mL EtOH gelöst, bei Raumtemperatur mit 143 g (755 mmol)  $\text{ZnCl}_2$  versetzt und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, mit 20%iger NaOH versetzt und nach

10 Phasentrennung das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 44 g (125 mmol), 72% d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 97%.

*3-Brom-8H-8,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen:*

15

Unter Schutzgas werden 25 g (72 mmol) 2-(6-Brom-1-fluor-carbazol-9-yl)-phenylamin in 200 mL DMF gelöst, bei Raumtemperatur mit 2.8 g (72 mmol) NaH (60%ig in Öl) versetzt und 6 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, das

20 Lösungsmittel entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 19 g (54 mmol), 78% d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 98%.

*Brom-8-phenyl-8H-8,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen:*

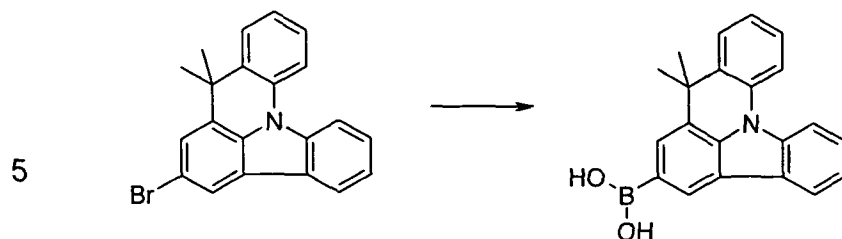
25

Eine entgaste Lösung von 30 g (86.6 mmol) 3-Brom-8H-8,12b-diaza-benzo[a]aceanthrylen und 8.8 g (95.9 mmol) Phenylamin in 1000 mL Dioxan wird 1 h mit  $\text{N}_2$  gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 0.9 mL (4.3 mmol)  $\text{P}(\text{tBu})_3$ , dann mit 0.48 g (2.1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 12.6 g (131 mmol) NaOtBu im festen Zustand

30 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 1000 mL Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4 x 50 mL Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation.

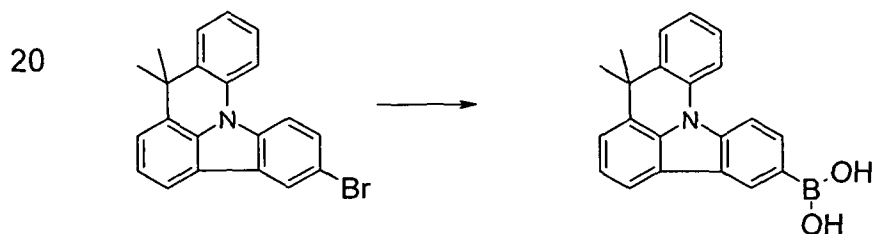
35

Ausbeute: 27 g (64 mmol), 76% d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 98%.

**Beispiel 7: 8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-boronsäure**

93.9 g (259 mmol) 3-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin werden in 1500 mL trockenem THF gelöst, bei -70 °C 135 mL (337 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Cyclohexan zugetropft, nach 1 h 37 mL Trimethylborat (336 mmol) zugetropft, innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand, der nach <sup>1</sup>H-NMR einheitlich ist, ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt.

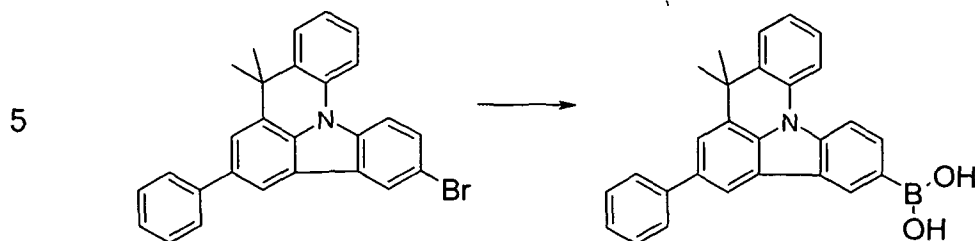
15 Ausbeute: 77 g (235 mmol), 91% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 98%.

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

93.7 g (259 mmol) 6-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin werden in 1500 mL trockenem THF gelöst, bei -70 °C 135 mL (337 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Cyclohexan zugetropft, nach 1 h 37 mL Trimethylborat (336 mmol) zugetropft, innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand, der nach <sup>1</sup>H-NMR einheitlich ist, ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt.

30 Ausbeute: 67 g (204 mmol), 80% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 96%.

**Beispiel 9: 8,8-Dimethyl-6-phenyl-8*H*-indolo[3,2,1-de]acridin-3-boronsäure**

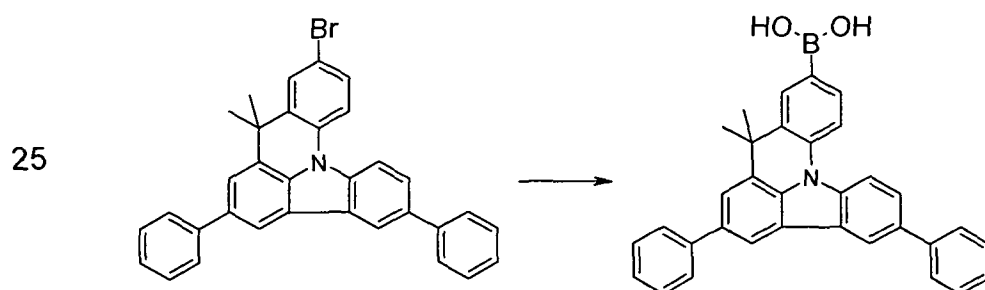


10 113.4 g (259 mmol) 6-Brom-8,8-dimethyl-3-phenyl-8*H*-indolo[3,2,1-de]acridin werden in 1500 mL trockenem THF gelöst, bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  135 mL (337 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Cyclohexan zugetropft, nach 1 h 37 mL Trimethylborat (336 mmol) zugetropft, innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand, der nach  $^1\text{H-NMR}$  einheitlich ist, ohne weitere

15 Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt.

Ausbeute: 92 g (229 mmol), 89% d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 98%.

20 **Beispiel 10: 8,8-Dimethyl-3,6-diphenyl-8*H*-indolo[3,2,1-de]acridin-10-boronsäure**



30 133 g (259 mmol) 10-Brom-8,8-dimethyl-3,6-diphenyl-8*H*-indolo[3,2,1-de]acridin werden in 1500 mL trockenem THF gelöst, bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  135 mL (337 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Cyclohexan zugetropft, nach 1 h 37 mL Trimethylborat (336 mmol) zugetropft, innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel entfernt

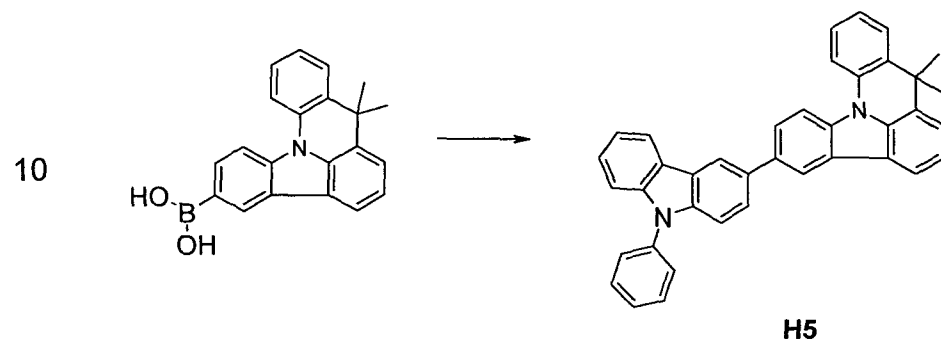
35

- 91 -

und der Rückstand, der nach  $^1\text{H-NMR}$  einheitlich ist, ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt.

Ausbeute: 111 g (233 mmol), 90% d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 98%.

5 **Beispiel 11: 8,8-Dimethyl-3-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-8H-indolo[3,2,1-de]acridin (Verbindung H5)**

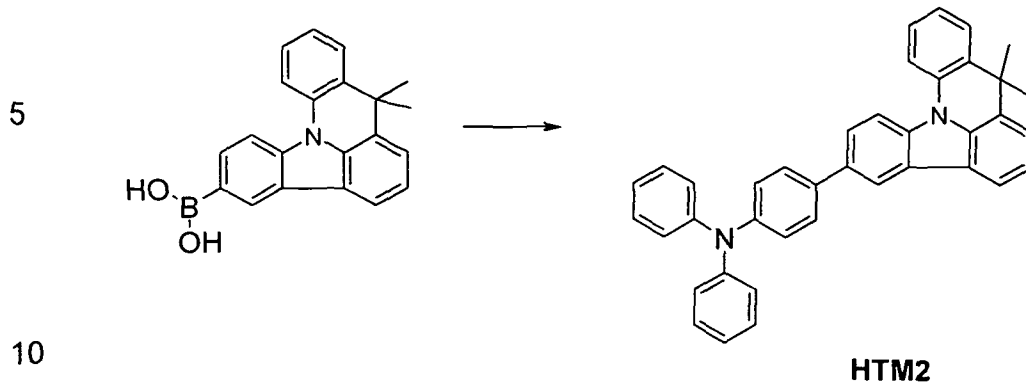


36 g (110 mmol) 8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-boronsäure, 35 g (110 mmol) 3-Brom-9-phenyl-9H-carbazol und 9.7 g (92 mmol) Natriumcarbonat werden in 350 mL Toluol, 350 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat 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. Der Rückstand wird aus Toluol und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 52 g (100 mmol), 91% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

- 92 -

**Beispiel 12: 4-(8,8-Dimethyl-8*H*-indolo[3,2,1-*de*]acridin-3-yl)-phenyl]-diphenylamin (Verbindung HTM2)**

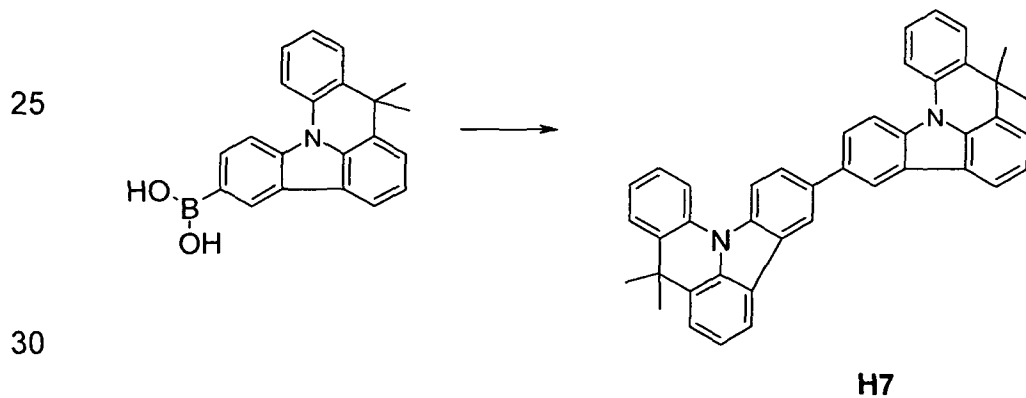


Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 13 durch Umsetzung der entsprechenden Indolo[3,2,1-*de*]acridin-boronsäure mit 35.6 g (110 mmol) 4-Bromphenyldiphenylamin synthetisiert.

15 Der Rückstand wird aus Toluol und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 51 g (97 mmol), 89% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

20 **Beispiel 13: 8,8,8',8'-Tetramethyl-8*H*,8'*H*-[3,3']bi(indolo[3,2,1-*de*]acridinyl) (Verbindung H7)**



Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 13 durch Umsetzung der entsprechenden Indolo[3,2,1-*de*]acridin-boronsäure mit

35

- 93 -

39 g (110 mmol) 3-Brom-8,8-dimethyl-8*H*-indolo[3,2,1-*de*]acridin synthetisiert.

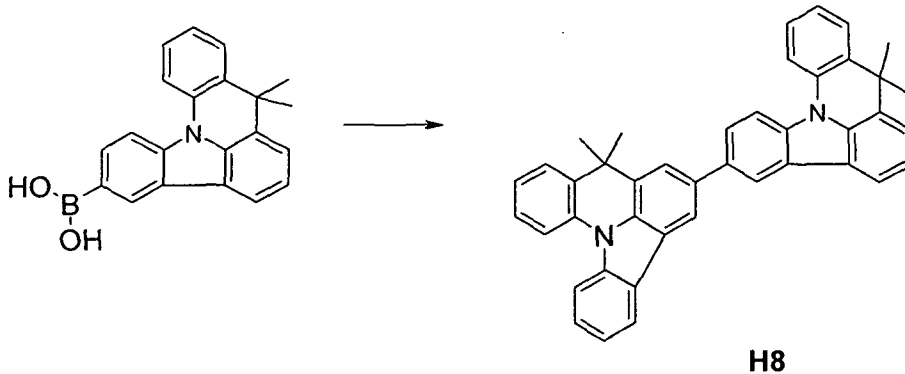
Der Rückstand wird aus Toluol und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 55 g (100 mmol), 92% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

5

**Beispiel 14: 8,8,8',8'-Tetramethyl-8*H*,8'*H*-[3,6']bi(indolo[3,2,1-*de*]acridinyl) (Verbindung H8)**

10



15

**H8**

20

Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 13 durch Umsetzung der entsprechenden Indolo[3,2,1-*de*]acridin-boronsäure mit 39 g (110 mmol) 6-Brom-8,8-dimethyl-8*H*-indolo[3,2,1-*de*]acridin synthetisiert.

Der Rückstand wird aus Toluol und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

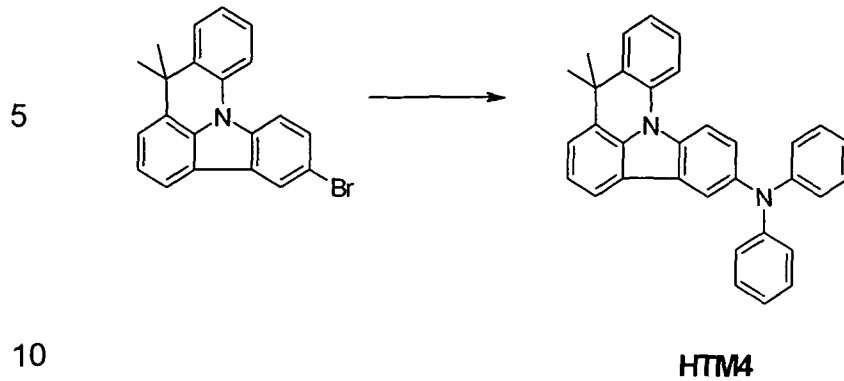
25

Ausbeute: 49.5 g (90 mmol), 82% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

30

35

- 94 -

**Beispiel 15: (8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-diphenylamin (Verbindung HTM4)**

15 Eine entgaste Lösung von 31 g (86.6 mmol) 3-Brom-8,8-dimethyl -8H-indolo[3,2,1-de]acridin und 16 g (95.9 mmol) Diphenylamin in 1000 mL Dioxan wird 1 h mit N<sub>2</sub> gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 0.9 mL (4.3 mmol) P(*t*Bu)<sub>3</sub>, dann mit 0.48 g (2.1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 12.6 g (131 mmol) NaO*t*Bu im festen Zustand

20 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 1000 mL Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4x 50 mL Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation und abschließende Sublimation.

25 Ausbeute: 34 g (76 mmol), 89% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

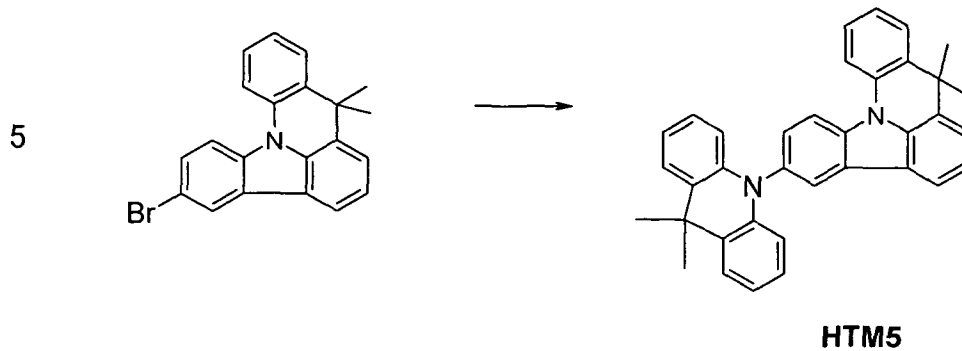
25

30

35

- 95 -

**Beispiel 16: 3-(9,9-Dimethyl-9H-acridin-10-yl)-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin (Verbindung HTM5)**

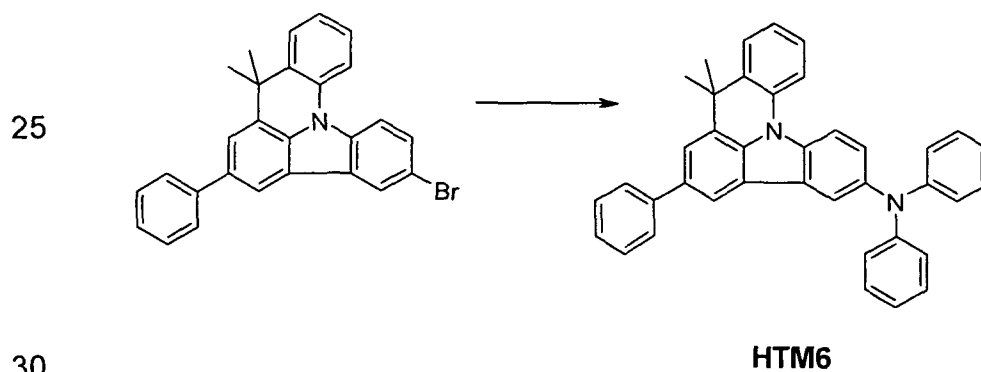


Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 18 durch Umsetzung von 31 g (86.6 mmol) 3-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin und 20 g (95.9 mmol) 9,9'-Dimethyl-9,10-dihydro-acridin synthetisiert.

15 Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 37 g (76 mmol), 80% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

20 **Beispiel 17: (8,8-Dimethyl-6-phenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-diphenylamin (Verbindung HTM6)**



Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 18 durch Umsetzung von 37.6 g (86.6 mmol) 6-Brom-8,8-dimethyl-3-phenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin mit dem entsprechendem Amin synthetisiert.

35

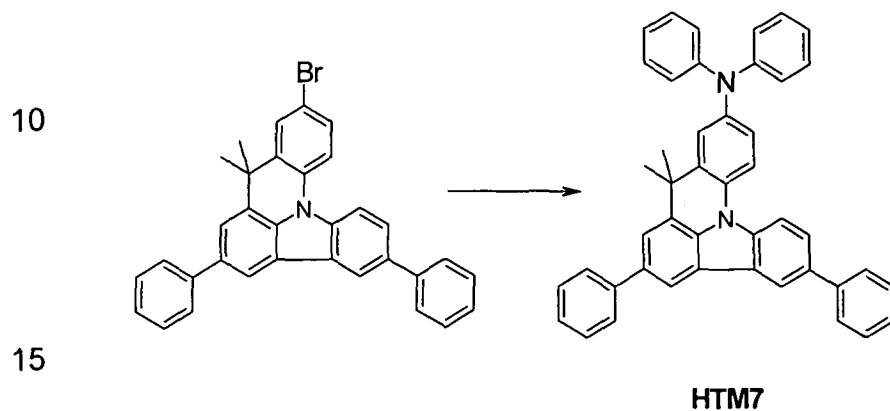


- 96 -

Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 39 g (79 mmol), 87% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

5 **Beispiel 18: (8,8-Dimethyl-3,6-diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-10-yl)-diphenylamin (Verbindung HTM7)**

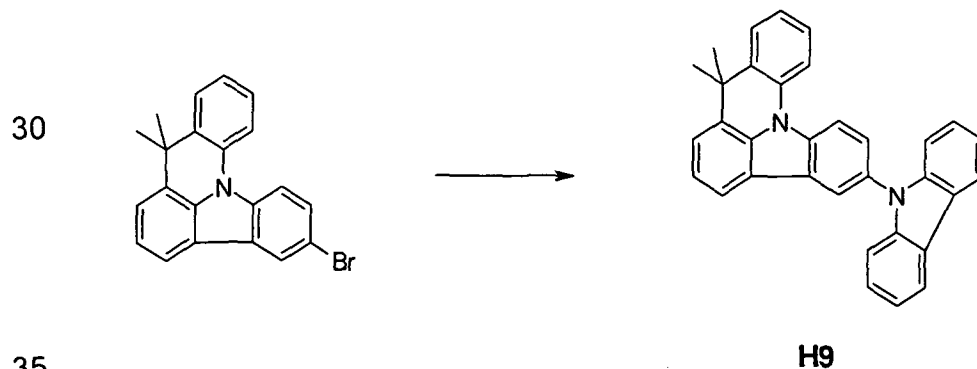


Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 18 durch Umsetzung von 44 g (86.6 mmol) 10-Brom-8,8-dimethyl-3,6-diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin mit dem entsprechendem Amin synthetisiert.

Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 39 g (64 mmol), 75% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

25 **Beispiel 19: 3-Carbazol-9-yl-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin (Verbindung H9)**



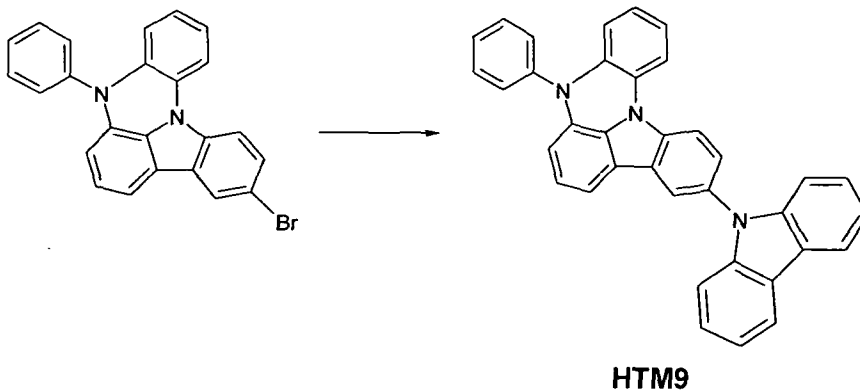
- 97 -

Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 18 durch Umsetzung von 31 g (86.0 mmol) 3-Brom-8,8-dimethyl-8*H*-indolo[3,2,1-de]acridin mit 16 g (95.9 mmol) Carbazol synthetisiert.

Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 38 g (64 mmol), 85% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

**Beispiel 20: 8-Carbazol-9-yl-2-eth-(*E*)-ylidene-3-phenyl-1-prop-2-en-(*E*)-ylidene-2,3-dihydro-1*H*-pyrazino[3,2,1-*jk*]carbazol (Verbindung HTM9)**



Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 18 durch Umsetzung von 37 g (86.6 mmol) 3-Brom-8*H*-8,12b-diaza-benzo[*a*]aceanthrylen mit 16 g (95.9 mmol) Carbazol synthetisiert.

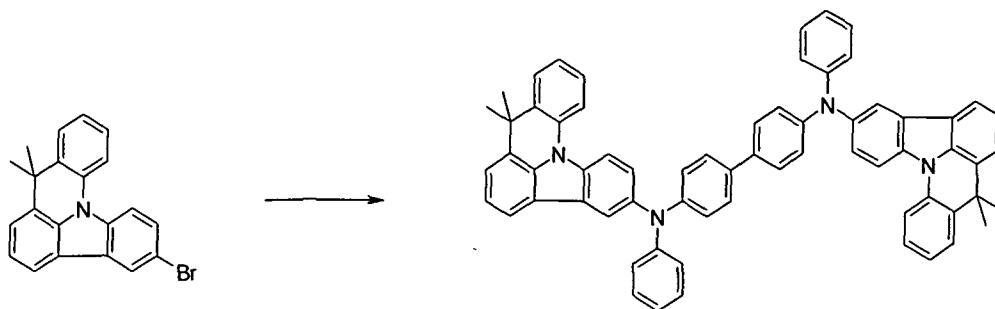
Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 31 g (60 mmol), 70% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

- 98 -

**Beispiel 21: *N*4,*N*4'-Bis-(8,8-dimethyl-8*H*-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-*N*4,*N*4'-diphenyl-biphenyl-4,4'-diamin (Verbindung HTM8)**

5



10

**HTM8**

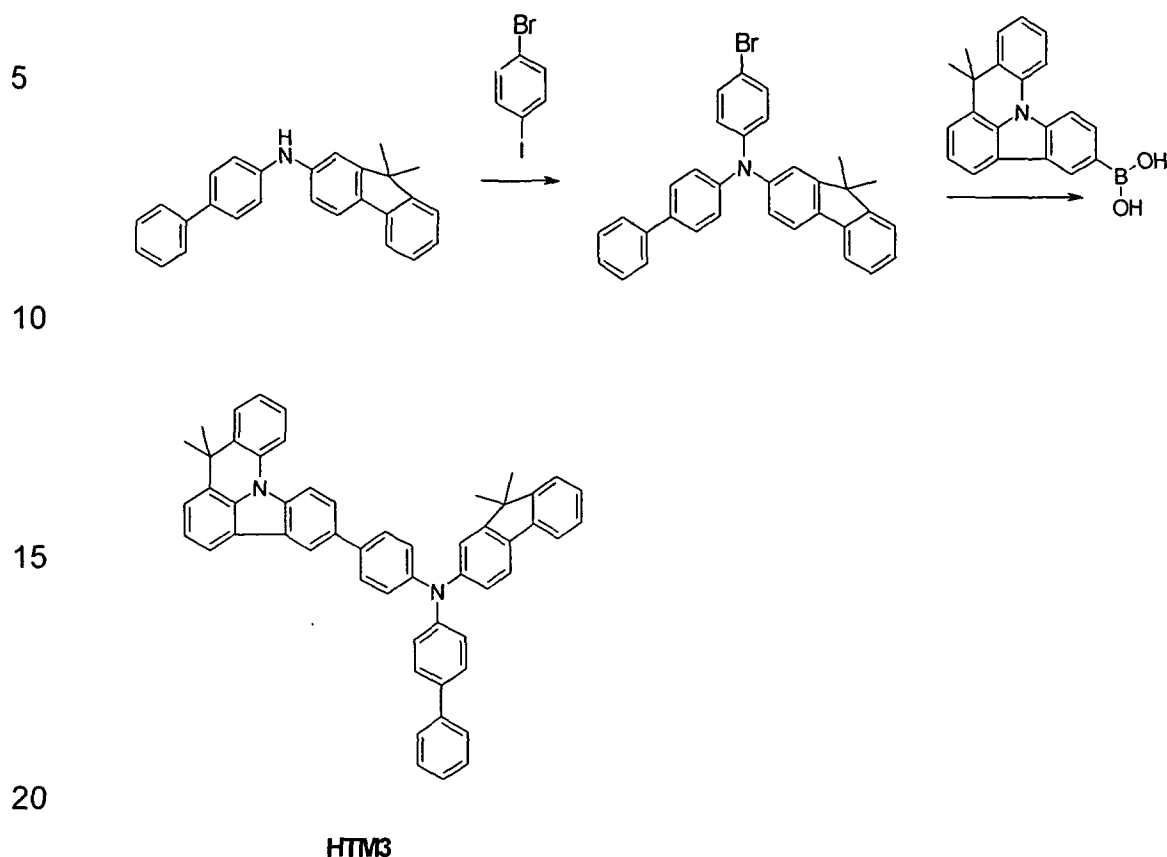
Eine entgaste Lösung von 31 g (86.6 mmol) 3-Brom-8,8-dimethyl-8*H*-indolo[3,2,1-de]acridin und 13.4 g (40 mmol) *N,N'*-Diphenylbenzidin in  
15 1000 mL Dioxan wird 1 h mit N<sub>2</sub> gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 0.9 ml (4.3 mmol) P(*t*Bu)<sub>3</sub>, dann mit 0.48 g (2.1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 12.6 g (131 mmol) NaO*t*Bu im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig  
20 1000 mL Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4 x 50 mL H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation.  
Ausbeute: 29 g (32 mmol), 81% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

25

30

35

**Beispiel 22: Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-[4-(8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)phenyl]amin (Verbindung HTM3)**



*Biphenyl-4-yl-(4-bromophenyl)-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amin:*

25 Eine entgaste Lösung von 490 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)chlorid und 906 mg (5 mmol) 1,10-Phenanthrolin in 100 mL Toluol wird 1 h mit N<sub>2</sub> gesättigt und auf 130 °C erhitzt. Anschließend wird die Lösung mit 18 g (50 mmol) *N*-[1,1'-Biphenyl]-4-yl-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amin und 14 g (50 mmol) 1-Brom-4-iodbenzol versetzt und 2 h auf 180 °C erhitzt. Nach

30 Abkühlen wird die Mischung mit 180 mL Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 15 g (29 mmol), 58% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 98%.

35

- 100 -

*Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-[4-(8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)phenyl]amin:*

Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 13 durch Umsetzung der entsprechenden Indolo[3,2,1-de]acridin-boronsäure mit  
5 15 g (29 mmol) Biphenyl-4-yl-(4-bromphenyl)-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amin synthetisiert.

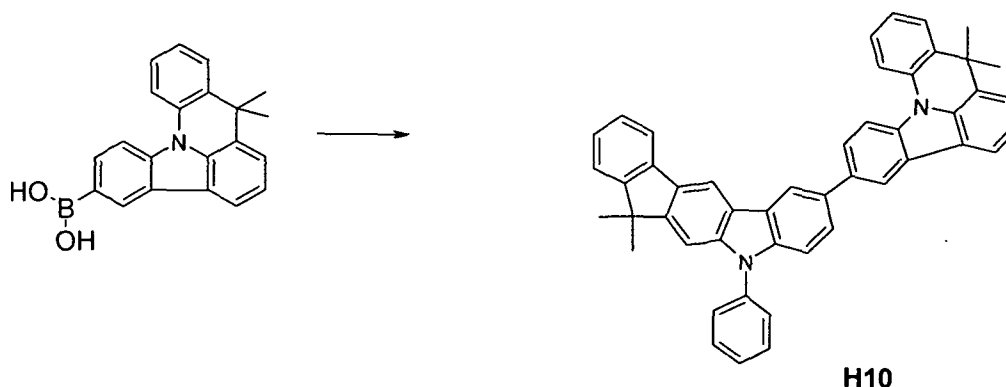
Der Rückstand wird aus Essigsäureethylester/Heptan umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

10 Ausbeute: 14.4 g (20 mmol), 69% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

**Beispiel 23: 3-(12,12-Dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-7-yl)-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin (Verbindung H10)**

15

20



H10

25 Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie Beispiel 13 durch Umsetzung der entsprechenden Indolo[3,2,1-de]acridin-boronsäure mit 48 g (110 mmol) 7-Brom- 2,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren synthetisiert.

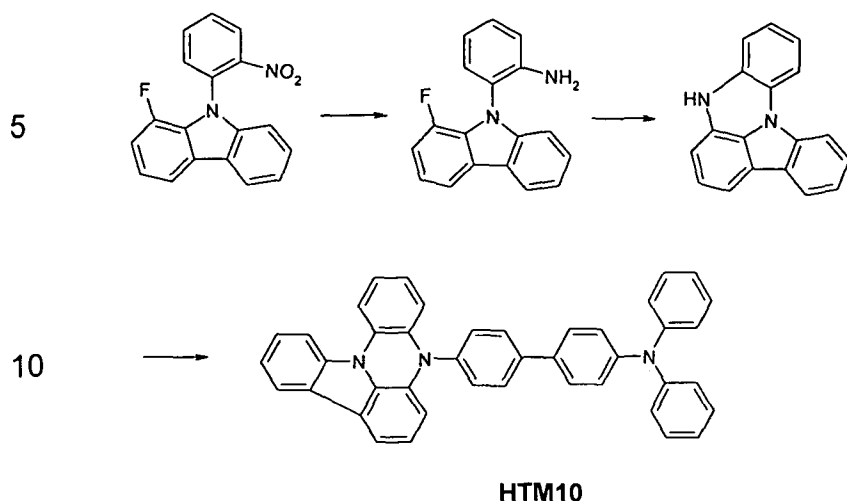
Der Rückstand wird aus Toluol und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

30 Ausbeute: 54.5 g (85 mmol), 78% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

35

- 101 -

**Beispiel 24: [4'-(8,12b-Diaza-benzo[a]aceanthrylen-8-yl)-biphenyl-4-yl]-diphenylamin (Verbindung HTM10)**



15 *1-Fluor-9-(2-aminophenyl)-9H-carbazol:*

50 g (163 mmol) 1-Fluor-9-(2-nitrophenyl)-9H-carbazol werden in 600 mL EtOH gelöst, bei Raumtemperatur mit 67 g (489 mmol) ZnCl<sub>2</sub> versetzt und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, mit 20%iger NaOH versetzt und nach Phasentrennung das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt.

20 Ausbeute: 33 g (119 mmol), 73% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 98%.

25 *8H-8,12b-Diaza-benzo[a]aceanthrylen:*

Unter Schutzgas werden 30 g (109 mmol) 1-Fluor-9-(2-aminophenyl)-9H-carbazol in 200 mL DMF gelöst, bei Raumtemperatur mit 4.4 g (109 mmol) NaH (60%ig in Öl) versetzt und 6 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt.

30 Ausbeute: 23.4 g (86 mmol), 79% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 98%.

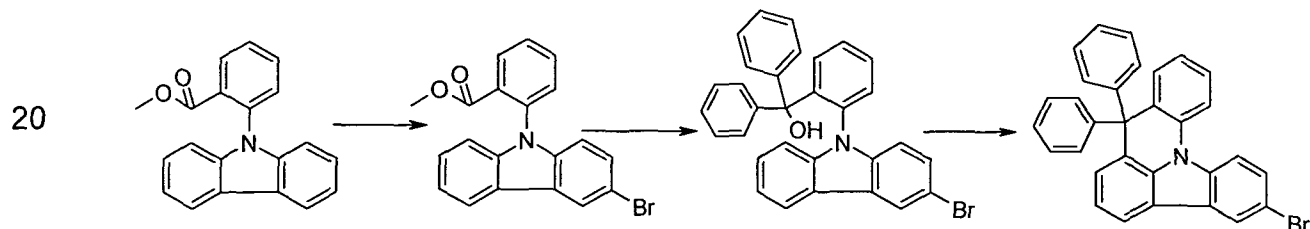
35

- 102 -

*[4'-(8,12b-Diaza-benzo[a]aceanthrylen-8-yl)-biphenyl-4-yl]-diphenylamin:*

Eine entgaste Lösung von 35.6 g (89 mmol) (4'-Brombiphenyl-4-yl)-  
 diphenylamin und 22.0 g (81 mmol) 8*H*-8,12*b*-Diaza-benzo[*a*]aceanthrylen  
 in 1000 mL Dioxan wird 1 h mit N<sub>2</sub> gesättigt. Danach wird die Lösung  
 5 zuerst mit 1.0 mL (4 mmol) P(*t*Bu)<sub>3</sub>, dann mit 0.4 g (2 mmol)  
 Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 11.7 g (122 mmol) NaO*t*Bu  
 im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter  
 Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig  
 1000 mL Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 4 x  
 10 50 mL Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel  
 im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation  
 und abschließende Sublimation im Hochvakuum.  
 Ausbeute: 33.4 g (58 mmol), 72% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

15

**Beispiel 25: 3-Bromo-8,8-diphenyl-8*H*-indolo[3,2,1-*de*]acridin**

25

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

62 g (207 mmol) 2-(9*H*-Carbazol) benzoesäuremethylester wird in  
 2000 mL DMF auf -10 °C gekühlt, portionsweise mit 37.3 g (207 mmol)  
 NBS versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die  
 Mischung mit 500 mL Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die  
 30 organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel  
 wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Toluol heiß ausgerührt und  
 abgesaugt.

Ausbeute: 72 g (190 mmol), 92% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 98%.

35

- 103 -

*[2-(3-Bromo-carbazol-9-yl)-phenyl]-diphenyl-methanol:*

21.3 g (86,7 mmol) Ce(III)-chlorid wird in 250 ml THF vorgelegt. Zu dieser Lösung wird bei Raumtemperatur 30 g (78.9 mmol) 2-(3-Brom-9H-carbazol)-benzoesäuremethylester (gelöst in 600 mL getrocknetem THF) zugetropft und 2.5 Stunden gerührt. Die Mischung wird auf 0°C gekühlt und mit 118.3 ml (236 mmol) 2M Phenylmagnesiumbromid in THF versetzt und über Nacht gerührt. Nach vollständiger Umsetzung wird bei -30 °C vorsichtig mit MeOH gequencht. Die Reaktionslösung wird auf 1/3 eingeeengt, mit 1 L CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt und gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Ausbeute: 38.7 g (76.7 mmol), 97% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 94%.

*Bromo-8,8-diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin:*

38.7 g (76.7 mmol) 2-[2-(3-Bromcarbazol-9-yl)-phenyl]-propan-2-ol werden in 750 mL entgastem Dichloromethan gelöst, mit einer Suspension aus 49.6 g Polyphosphorsäure und 33 mL Methansulfonsäure versetzt und für 1 h auf 60 °C erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20%iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan ausgerührt. Ausbeute: 22 g (45 mmol), 59% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 95%.

25

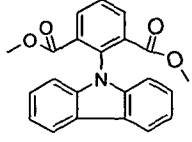

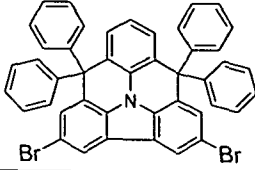
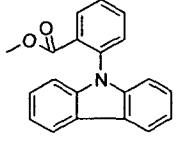
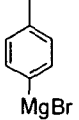
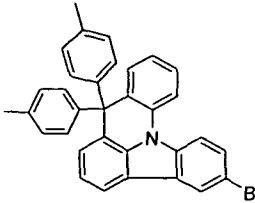
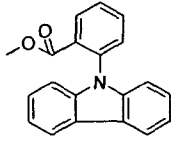

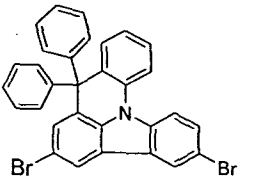
30

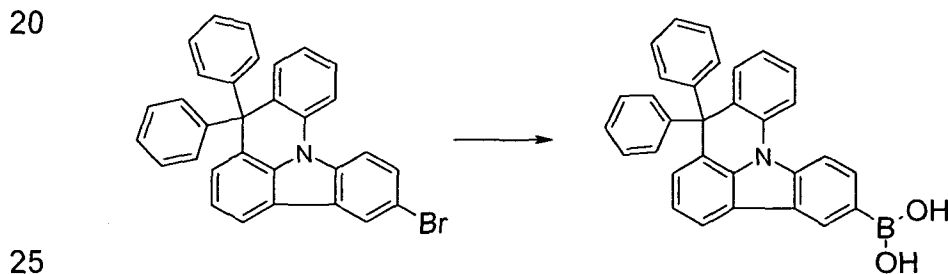
35



- 104 -

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 25a				63 %
10 25b				74%
15 25c				59%

**Beispiel 26: 8,8-Diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-6-boronsäure**

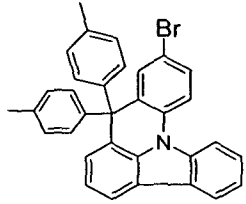
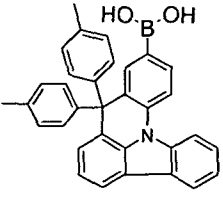
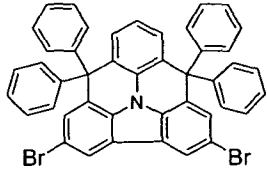
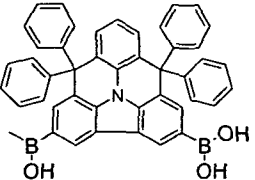
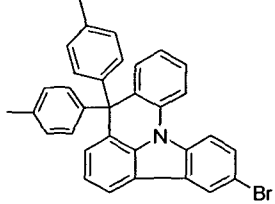
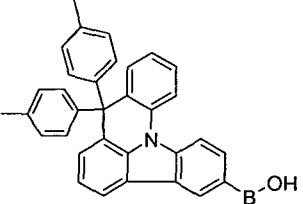
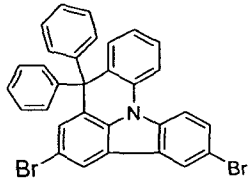
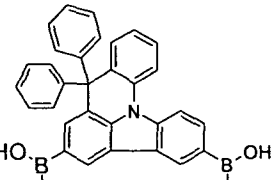
125.9 g (259 mmol) Bromo-8,8-diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin werden in 1500 mL trockenem THF gelöst. Bei -70 °C werden 135 mL (337 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Cyclohexan zugetropft, nach 1 h werden 37 mL Trimethylborat (336 mmol) zugetropft. Es wird innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand, der nach <sup>1</sup>H-NMR einheitlich ist, wird ohne weitere Reinigung in der Folgereaktion eingesetzt.

30

Ausbeute: 87.6 g (194 mmol), 75% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 96%.

35

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

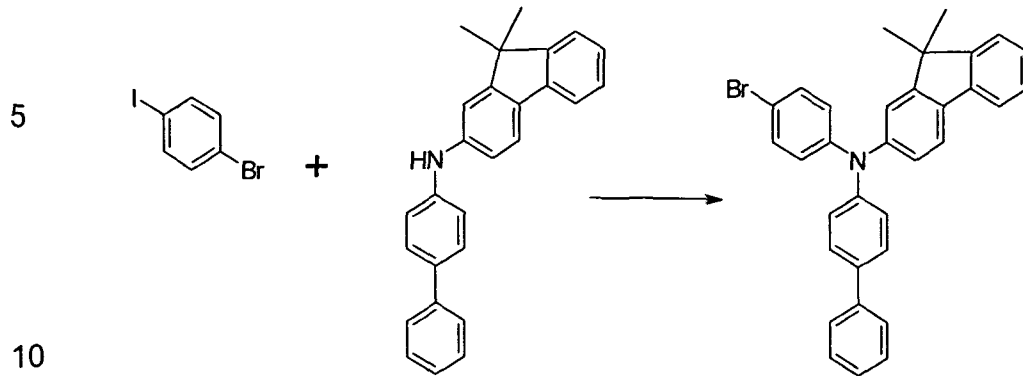
Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
5 26a	 <p>[J.Mater.Chem. 2009, 19, 7661-7665]</p>		61%
10 26b			55%
15 26c			56%
20 26d			51%

25

30

35

- 106 -

**Beispiel 27: Biphenyl-4-yl-(4-bromo-phenyl)-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin**

15 Eine entgaste Lösung von 24.6 g (87 mmol) 1-Brom-4-iod-benzol und 28.8 g (80 mmol) Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin in 1000 mL Dioxan wird 1 h mit  $N_2$  gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 0.9 mL (4.3 mmol)  $P(tBu)_3$ , dann mit 0.48 g (2.1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Anschließend wird 12.6 g (131 mmol)  $NaOtBu$  im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt.

20 Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 1000 mL Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4x 50 mL Wasser gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation und abschließende Sublimation.

25 Ausbeute: 31.5 g (61 mmol), 70% d. Th., Reinheit nach HPLC 98%.

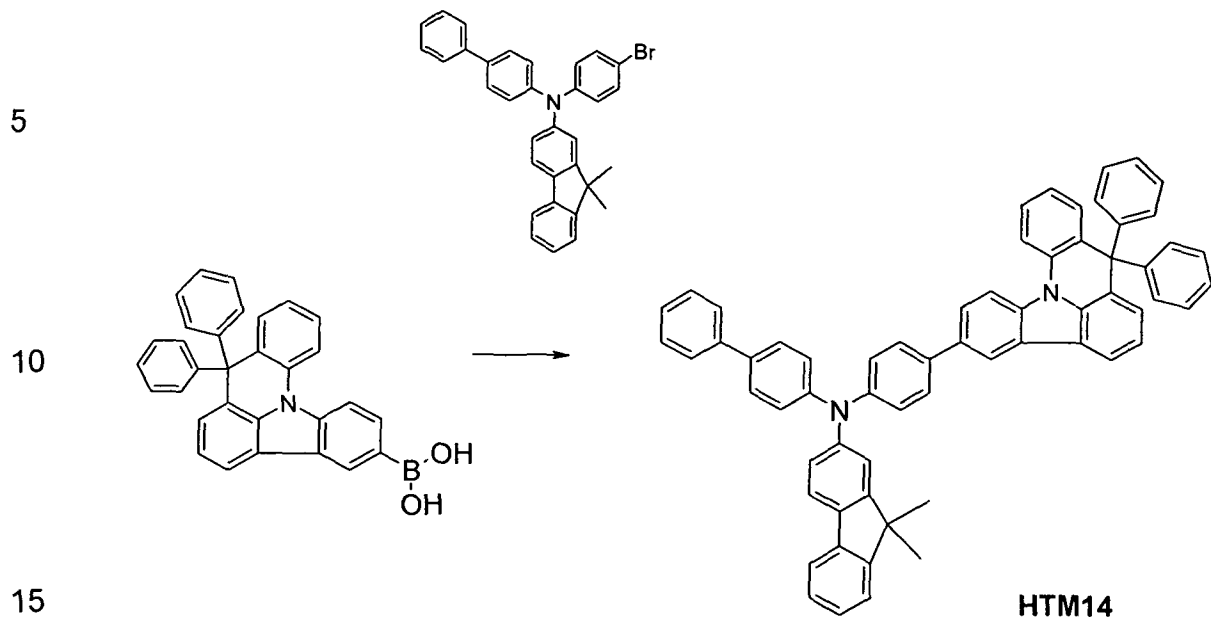
25

30

35

- 107 -

**Beispiel 28: Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-[4-(8,8-diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-phenyl]-amin (HTM14)**



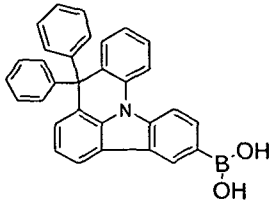
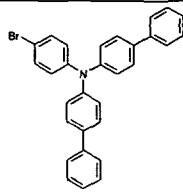
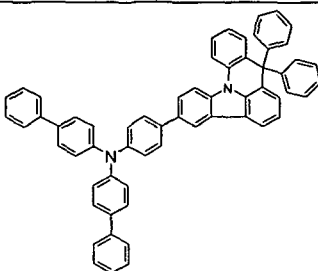
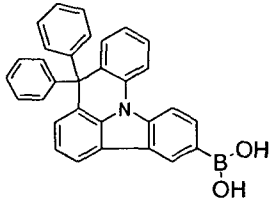
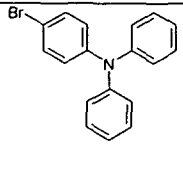
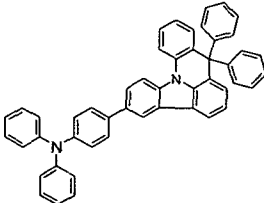
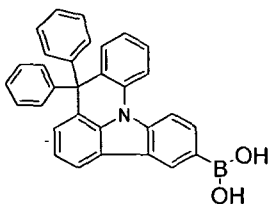
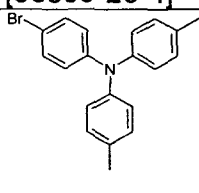
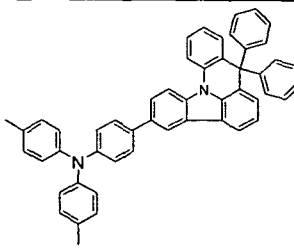
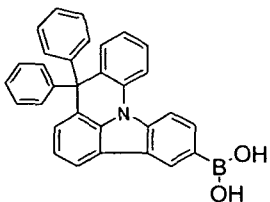
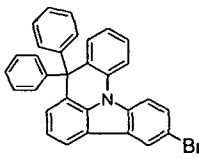
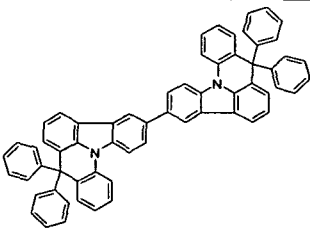
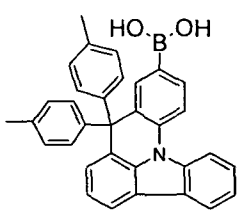
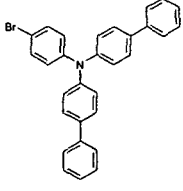
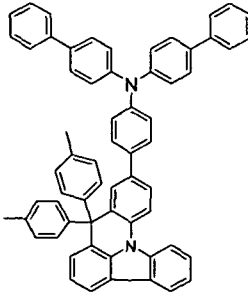
85 g (190 mmol) 8,8-Diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-boronsäure, 98 g (190 mmol) Biphenyl-4-yl-(4-bromo-phenyl)-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin und 13 g (123 mmol) Natriumcarbonat werden in 180 mL Toulol, 180 mL Dioxan und 60 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 3.0 mg (2.6 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 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. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan / iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 124 g (147 mmol), entsprechend 78 % der Theorie.

30

35

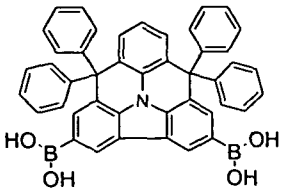
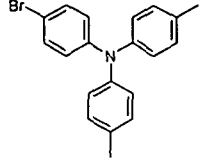
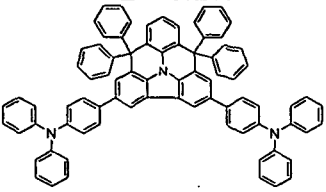
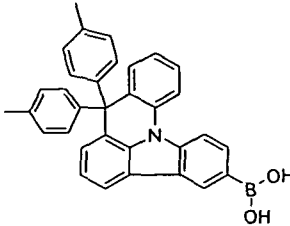
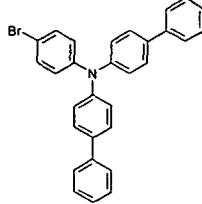
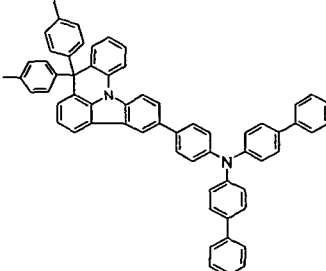
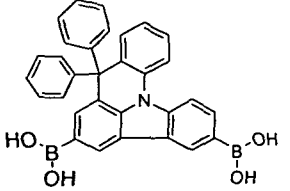
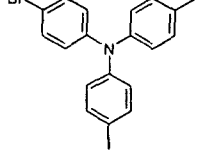
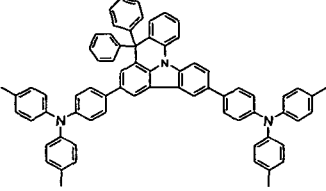
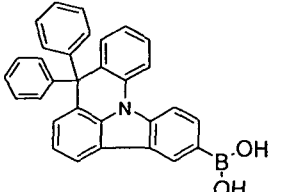
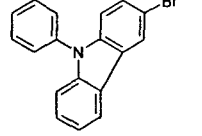
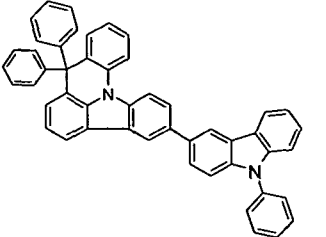
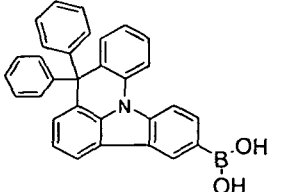
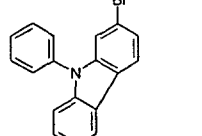
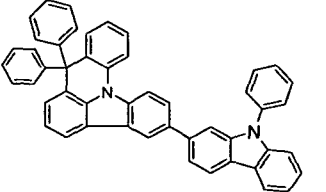
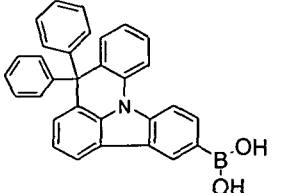
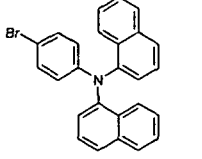
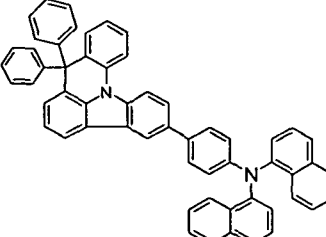
- 108 -

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

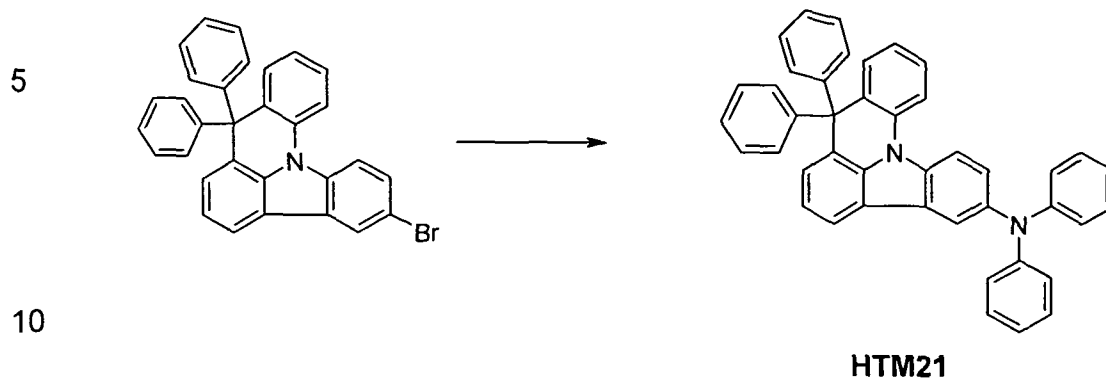
Bsp.	Edukt		Produkt	Ausbeute
5 28a		 [499128-71-1]	 <b>HTM13</b>	64%
10 28b		 [36809-26-4]		62%
15 28c		 [58047-42-0]	 <b>HTM15</b>	73%
20 28d			 <b>H12</b>	68%
25 28e		 [499128-71-1]	 <b>HTM16</b>	59%

35

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

28f			 <p style="text-align: center;"><b>HTM17</b></p>	57%
28g			 <p style="text-align: center;"><b>HTM18</b></p>	52%
28h			 <p style="text-align: center;"><b>HTM19</b></p>	55%
28i		 <p style="text-align: center;">[1153-85-1]</p>	 <p style="text-align: center;"><b>H14</b></p>	75%
28j		 <p style="text-align: center;">[94994-62-4]</p>	 <p style="text-align: center;"><b>H16</b></p>	66%
28k		 <p style="text-align: center;">[690658-64-1]</p>	 <p style="text-align: center;"><b>HTM20</b></p>	64%

- 110 -

**Beispiel 29: (8,8-Diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-  
diphenylamin (HTM21)**

Eine entgaste Lösung von 42 g (86.6 mmol) 3-Brom-8,8-diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin und 16 g (95.9 mmol) Diphenylamin in 1000 mL Dioxan wird 1 h mit N<sub>2</sub> gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 0.9 mL (4.3 mmol) P(*t*Bu)<sub>3</sub>, dann mit 0.48 g (2.1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 12.6 g (131 mmol) NaO*t*Bu im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 1000 mL Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4x 50 mL Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation und abschließende Sublimation.

20

Ausbeute: 39 g (69 mmol), 80% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

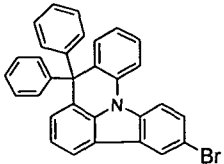
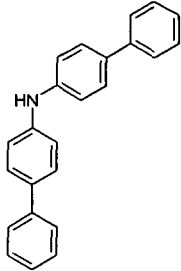
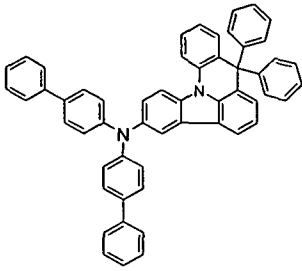
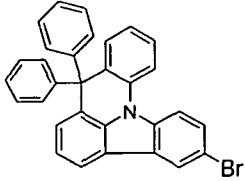
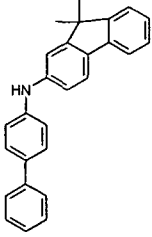
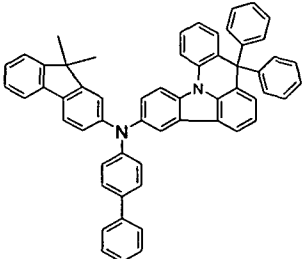
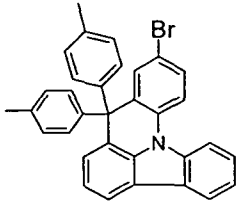
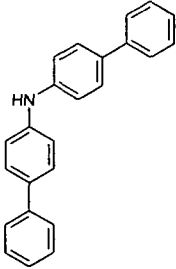
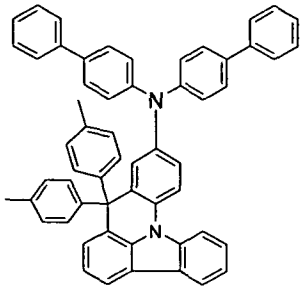
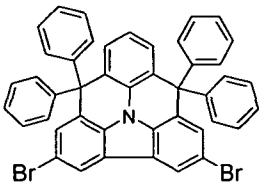
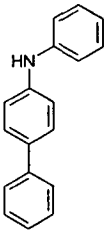
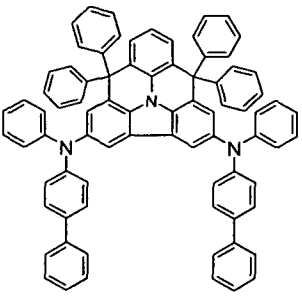
25

30

35

- 111 -

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt		Produkt	Ausbeute
5 29a		 [102113-98-4]	 HTM22	64%
10 15 29b		 [897671-69-1]	 HTM23	72 %
20 29c	 [J. Mater. Chem. 2009, 19, 7661- 7665]		 HTM24	61%
25 30 29d		 [32228-99-2]	 HTM25	66%



- 112 -

5	29e				72%
10	29f				67%
15	29g				58%

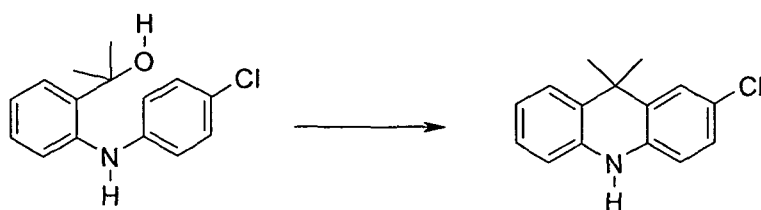
20

**Beispiel 30: 3-(9,9-Dimethyl-10-phenyl-9,10-dihydro-acridin-2-yl)-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin**

25

*2-Chlor-9,9-dimethyl-9,10-dihydro-acridin*

30



[918163-16-3]

35

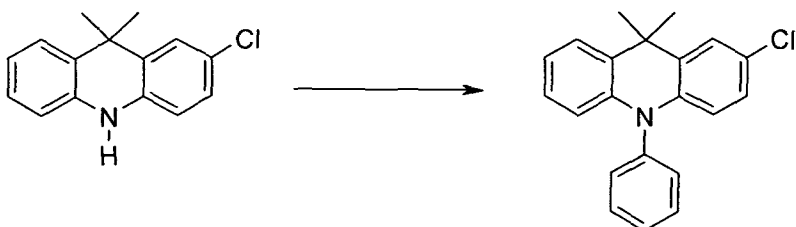
30.3 g (116 mmol) 2-[2-(4-Chloro-phenylamino)-phenyl]-propan-2-ol werden in 700 mL entgastem Toluol gelöst, mit einer Suspension aus 93 g Polyphosphorsäure und 61.7 g Methansulfonsäure versetzt und für 1 h bei

- 113 -

Raumtemperatur gerührt und 1 h auf 50 °C erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und auf Eis gegeben und dreimal mit Essigsäureester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Heptan/Essigsäureester (20:1) erhält man 25.1 g (89 %) 2-Chlor-9,9-dimethyl-9,10-dihydro-acridin als hellgelbe Kristalle.

*2-Chlor-9,9-dimethyl-10-phenyl-9,10-dihydro-acridin*

10



15

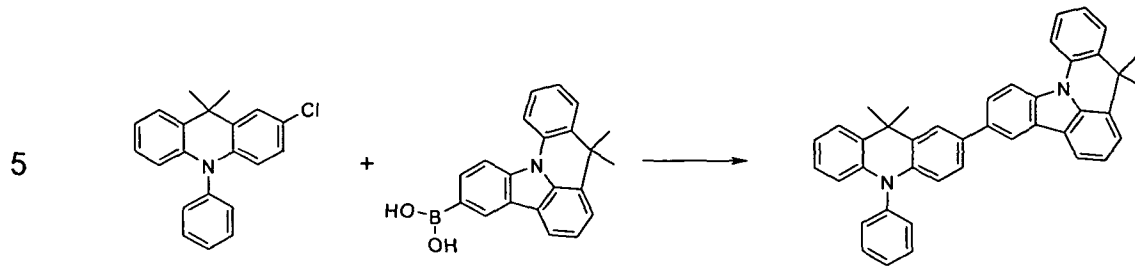
Eine entgaste Lösung von 16.6 mL (147 mmol) 4-Iodbenzol und 30 g (123 mmol) 2-Chlor-9,9-dimethyl-9,10-dihydro-acridin in 600 mL Toluol wird 1 h mit N<sub>2</sub> gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 2.09 mL (8.6 mmol) P(*t*Bu)<sub>3</sub> und dann mit 1.38 g (6.1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Anschließend wird 17.7 g (185 mmol) NaOtBu als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 500 mL Wasser zugesetzt. Die wässrige Phase wird mit 3x 50 mL Toluol gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Heptan/Essigsäureester (20:1) erhält man 32.2 g (81 %) 2-Chlor-9,9-dimethyl-10-phenyl-9,10-dihydro-acridin als hellgelbe Kristalle.

30

35

- 114 -

3-(9,9-Dimethyl-10-phenyl-9,10-dihydro-acridin-2-yl)-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin



36 g (110 mmol) 8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-boronsäure, 35.2 g (110 mmol) 2-Chlor-9,9-dimethyl-10-phenyl-9,10-dihydro-acridin und 9.7 g (92 mmol) Natriumcarbonat werden in 350 mL Toluol, 350 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat 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 eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 52 g (100 mmol), 91% d. Th., Reinheit nach HPLC 99.9%.

### **B) Device-Beispiele V1-E63: Herstellung der OLEDs**

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

30 In den folgenden Beispielen V1 bis E63 (siehe Tabellen 1-3) werden 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 Glasplättchen bilden

35

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) / Elektronentransportschicht (ETL) / Optionale Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 4 gezeigt.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie H3:CBP:TER1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material H3 in einem Volumenanteil von 55%, CBP in einem Anteil von 35% und TER1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus 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 aus Strom-Spannungs-Helligkeits-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 LD80 bedeutet, dass es sich bei der genannten Lebensdauer um die Zeit handelt, bei der die Leuchtdichte auf 80% der Startleuchtdichte abgefallen ist, also von z.B. 4000 cd/m<sup>2</sup> auf 3200 cd/m<sup>2</sup>. Analog bezeichnet LD50 die Zeit, nach der die Anfangshelligkeit auf die Hälfte abgefallen ist. Die Werte für die Lebensdauer können mit Hilfe dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für andere Startleuchtdichten

- 116 -

umgerechnet werden. Hierbei ist die Lebensdauer für eine Startleuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> eine übliche Angabe.

5 OLEDs, welche den blau fluoreszierenden Emitter D1 enthalten, werden zur Bestimmung der Lebensdauer bei einer Anfangsleuchtdichte von 6000 cd/m<sup>2</sup> gestartet. OLEDs, welche den grün fluoreszierenden Emitter D2 enthalten, werden bei einer Leuchtdichte von 25000 cd/m<sup>2</sup> gestartet. OLEDs mit den phosphoreszierenden Emitttern TER1 und TEG1 werden bei 4000 cd/m<sup>2</sup> gestartet.

10 Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst. Die Beispiele V1-V22 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E63 zeigen Daten von OLEDs, in welchen erfindungsgemäße Materialien zum Einsatz kommen.

15 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 den Tabellen 2 und 3 gezeigten Daten darstellt. Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, werden auch bei Verwendung der nicht näher ausgeführten erfindungsgemäßen  
20 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.

25

### **Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Lochtransport- bzw. Elektronenblockiermaterialien**

30 Die erfindungsgemäßen Materialien lassen sich unter anderem erfindungsgemäß auf der Lochtransportseite von OLEDs, genauer als Lochtransport- bzw. Elektronenblockiermaterialien, einsetzen. Dies ist anhand der Beispiele E1-E26, E40-E55, E57 gezeigt. Die Vergleichsbeispiele V1-V9, V11, V12 sowie V19-V22 gemäß dem Stand der Technik enthalten die Materialien HTM1 und HTM12 als

35

- 117 -

Lochtransport- und NPB, EBM1, HTM11 und HTM12 als Elektronenblockiermaterialien.

Vergleicht man Beispiel E1 mit Beispiel V3, so sieht man, dass sich die Betriebsspannung durch Einsatz des erfindungsgemäßen Materials HTM8 in der Lochtransportschicht um 0.2 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. Eine ähnliche Verbesserung ist auch bei einer 200 nm dicken Lochtransportschicht zu beobachten (Beispiele V5 und E2). Weiterhin zeigt sich, dass sich die Differenz zwischen der Spannung bei einer dicken (200 nm) und einer dünneren (110 nm) HTL von 0.5 V (Beispiel V3 und V5) auf 0.3 V (Beispiel E1 und E2) verringert. Dies ist ein wichtiger Aspekt, da für die Optimierung der optischen Auskopplung oft dickere Lochtransportschichten wünschenswert sind. Hierbei ist es wünschenswert, dass die Betriebsspannung möglichst niedrig bleibt. Ein weiterer Vorteil des Materials HTM8 ist die Erhöhung der Lebensdauer. Bei einer 110 nm dicken Schicht liegt die Verbesserung zwar bei nur 10%, in einer OLED mit der 200 nm dicken HTL jedoch zeigt das Material HTM1 gemäß dem Stand der Technik einen deutlichen Abfall der Lebensdauer auf 250000 h gegenüber einer OLED mit 110 nm dicker HTL, während eine OLED mit 200 nm des erfindungsgemäßen Materials sogar eine leichte Verbesserung der Lebensdauer auf 340000h zeigt (Beispiele V3, V5, E1 und E2). Gegenüber der dreifach Arylamin-substituierten Verbindung HTM12 gemäß dem Stand der Technik zeigt das Material HTM8 eine noch deutlichere Verbesserung der Leistungsdaten (Beispiele V19, V20, E1 und E2).

Verwendet man HTM3 als Elektronenblockiermaterial zusammen mit den fluoreszierenden Dotanden D1 und D2, so ergibt sich gegenüber NPB eine deutliche Verbesserung von Betriebsspannung und Effizienz (Beispiele V1-3, V5, E3-E6). Viel wesentlicher ist allerdings, dass sich die Lebensdauer durch Einsatz von HTM3 bei blauer Emission (Beispiele V1, V2, E3 und E4) auf etwa 7700 h gegenüber 5200 h mit NPB steigern lässt (mit ETM1 als Elektronentransportmaterial). Dies entspricht einer deutlichen Erhöhung um 50%. Im Fall grüner Emission ist die

- 118 -

5 Verbesserung der Lebensdauer etwas geringer, man erhält eine Steigerung um etwa 25 % (Beispiele V3, V5, E5 und E6). Ähnliche Verbesserungen lassen sich durch Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung HTM2 erzielen (Beispiele E7-E9). Insbesondere liefert eine Kombination der erfindungsgemäßen Materialien HTM8 als Lochtransport und HTM3 als Elektronenblockiermaterial sehr gute Leistungsdaten: Gegenüber dem Stand der Technik verbessert sich die Lebensdauer um etwa 50% und die Leistungseffizienz um etwa 25% (Beispiele V2 und E12).

10 Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen auch als Einzelschichten einsetzen, was einen deutlichen Vorteil gegenüber der Kombination von HTM1 und NPB bezüglich des Prozessierungsaufwands darstellt. Dies ist anhand der Materialien HTM2 und HTM3 in Verbindung mit dem blau fluoreszierenden Dotanden D1 gezeigt. Zwar zeigt der  
15 Zweischichtaufbau HTM1/HTM2 (Bsp. E8) bzw. HTM1/HTM3 (Bsp. E4) bessere Spannung und Effizienz als die Einzelschicht (Beispiele E10 und E11), bezüglich Lebensdauer ist die Einzelschicht aber dem Stand der Technik (Bsp. V2) immer noch deutlich überlegen. Spannung und Effizienz sind ungefähr gleich.

20 In phosphoreszierenden OLEDs zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen beim Einsatz als Elektronenblockierschicht vor allem eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer sowie eine Verbesserung der Quanten- bzw. Stromeffizienz (Beispiele V4, V6-V9, V11, V12 und E13-  
25 E26, E41, E43, E44, E46, E50-E53, E57). Verwendet man beispielsweise die erfindungsgemäße Verbindung HTM3 in einer OLED mit dem grün phosphoreszierenden Emitter TEG1, so steigert sich die Lebensdauer um bis zu mehr als 60% gegenüber dem Material EBM1 gemäß dem Stand der Technik (Beispiele V12 und E17). Die Quanteneffizienz erhöht sich um  
30 etwa 10%, was aufgrund der praktisch unveränderten Betriebsspannung zur Folge hat, dass auch die Leistungseffizienz um etwa 10% steigt. Die Erhöhung der Effizienz lässt sich durch das höhere Triplet-Gap der erfindungsgemäßen Verbindungen erklären. Gegenüber den Materialien HTM11 und HTM12 gemäß dem Stand der Technik ergeben sich ebenfalls  
35 signifikante Verbesserungen beim Einsatz von HTM3 als

- 119 -

Elektronenblockiermaterial (Beispiele V21, V22 und E15). Die anderen erfindungsgemäßen Materialien zeigen ähnliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik. Im Falle roter Emission zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen vor allem eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer gegenüber NPB gemäß dem Stand der Technik  
5 (Beispiele V4, V6, E25 und E26).

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

#### **Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Komponente in Mixed-Matrix-Systemen**

15 Mixed-Matrix-Systeme, d.h. OLEDs mit einer Emissionsschicht bestehend aus drei oder mehr Komponenten, zeigen gegenüber Systemen mit Einzelmatrixmaterialien teilweise deutliche Vorteile. Die genannten Systeme sind unter anderem in der Anmeldung WO 10/108579 detailliert  
20 beschrieben. Die Verbindungen lassen sich auch in solchen Systemen gemäß der vorliegenden Erfindung 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  
25 CBP, TCTA und FTPH verwendet (siehe Tabelle 4). Die entsprechenden OLEDs sind mit V6, V10 und V14-V18 bezeichnet. Als erfindungsgemäße Materialien werden die Verbindungen H5-H17 in Kombination mit den Matrixmaterialien H3, Ket1 sowie DAP1 eingesetzt. Die entsprechenden  
30 OLEDs sind mit E27-E39, E56, E58-E63 bezeichnet.

Es werden zuerst Mixed Matrix Systeme mit dem grün emittierenden Dotanden TEG1 verglichen. Bei Austausch von CBP bzw. TCTA gegen die erfindungsgemäßen Verbindungen beobachtet man eine deutliche Verbesserung der Betriebsspannung, Leistungseffizienz und vor allem  
35 auch der Lebensdauer. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen



- 120 -

Verbindung H10 in Kombination mit H3 z.B. erhöht sich die Leistungseffizienz um 60% gegenüber der Verwendung von CBP und um etwa 70% gegenüber TCTA (Beispiele V10, V18 und E27). Die Lebensdauer erhöht sich gegenüber CBP um fast 60%, gegenüber TCTA beobachtet man fast eine Vervierfachung der Lebensdauer. Ähnliche Verbesserungen erhält man auch bei Kombination von H10 mit der Ketonmatrix Ket1 sowie der Diazaphospholmatrix DAP1 (Beispiele V14-V17, E28 und E29). Sehr gute Lebensdauern lassen sich auch mit den Verbindungen H12 und H14 erzielen, bei denen die Brückenatome durch Phenylringe substituiert sind (Beispiele E58, E60). Auch andere erfindungsgemäße Verbindungen zeigen deutliche Verbesserungen hinsichtlich Spannung, Leistungseffizienz und Lebensdauer.

In rot emittierenden Mixed Matrix Systemen erhält man ebenfalls signifikante Verbesserungen bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen (vgl. Beispiel V6 mit E37-E39, E62, E63). Beim Ersatz von CBP gegen H10 erhält man beispielsweise eine Verbesserung der Spannung um 1.1 V, eine Erhöhung der Leistungseffizienz um ca. 50% und eine fast verdoppelte Lebensdauer (Beispiele V6 und E37). Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen H7 und H9 lassen sich ähnlich gute Leistungsdaten erzielen. Weiterhin erhält man auch mit den Verbindungen H16 und H17, die an den Brückenatomen mit Phenylringen substituiert sind, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik (E62, E63)

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 Klassen von Matrixmaterialien erreichen (Ketone: Ket1, Spiro-Triazine: H3, Diazaphosphole: DAP1). Es kann somit davon ausgegangen werden, dass ähnliche Verbesserungen auch durch Kombination der erfindungsgemäßen Verbindungen mit anderen Materialklassen erzielbar sind.

35

Tabelle 1: 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 <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm	
10	V4	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:TER1 (85%:15%) 30nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm	
	V5	HIL1 5nm	HTM1 200nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm	
	V6	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
15	V7	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	H3 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	V8	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	V9	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
20	V10	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	V11	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	V12	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
25	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	---	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	V18	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:TCTA:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	V19	HIL1 5nm	HTM12 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
35	V20	HIL1 5nm	HTM12 200nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
	V21	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM11 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	V22	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM12 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---

	E1	HIL1 5nm	HTM8 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
	E2	HIL1 5nm	HTM8 200nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
	E3	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM3 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
5	E4	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM3 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	E5	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM3 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
	E6	HIL1 5nm	HTM1 200nm	---	HTM3 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
10	E7	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM2 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
	E8	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM2 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	E9	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM2 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
15	E10	HIL1 5nm	---	---	HTM2 160nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	E11	HIL1 5nm	---	---	HTM3 160nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	E12	HIL1 5nm	HTM8 140nm	---	HTM3 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
20	E13	---	HTM1 160nm	---	HTM3 20nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	H3 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E14	---	HTM1 160nm	---	HTM3 20nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E15	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM3 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
25	E16	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM3 90nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
	E17	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM3 90nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E18	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM2 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
30	E19	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM4 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E20	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM5 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E21	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM6 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E22	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM7 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
35	E23	---	HTM1	HIL1	HTM9	H4:TEG1 (85%:15%)	---	H3:LiQ (50%:50%)	---

5

10

15

20

25

30

35

		70nm	5nm	90nm	30nm		40nm	
E24	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM10 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E25	---	HTM1 20nm	---	HTM3 20nm	H3:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E26	---	HTM1 20nm	---	HTM3 20nm	H3:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E27	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H10:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E28	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:H10:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
E29	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	DAP1:H10:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E30	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H7:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E31	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:H7:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
E32	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	DAP1:H7:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E33	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H5:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E35	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H8:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E36	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H9:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E37	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:H10:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E38	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:H7:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E39	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:H9:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E40	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM13 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E41	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM13 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E42	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM14 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E43	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM14 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E44	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM15 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E45	HIL1 5nm	HTM17 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E46	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM18 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---

5	E47	HIL1 5nm	HTM19 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
	E48	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM20 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
	E49	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM20 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
10	E50	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM21 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E51	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM22 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E52	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM23 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
15	E53	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM24 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E54	HIL1 5nm	HTM25 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
	E55	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM26 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
20	E56	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H11:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E57	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM16 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
	E58	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H12:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
25	E60	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H14:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
	E62	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:H16:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
	E63	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:H17:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm

Tabelle 2: Daten der OLEDs

Bsp.	Spannung für 1000 cd/m <sup>2</sup>	Effizienz bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	Effizienz bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	EQE bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE x/y bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	LD50 ab 1000 cd/m <sup>2</sup>	
V1	6.4 V	5.1 cd/A	2.5 lm/W	4.2%	0.14/0.15	5500 h	
V2	4.7 V	8.1 cd/A	5.4 lm/W	6.3%	0.14/0.16	5200 h	
30	V3	5.0 V	17.1 cd/A	10.7 lm/W	5.0%	0.28/0.61	300000 h
	V4	5.0 V	7.2 cd/A	4.5 lm/W	12.0%	0.69/0.31	14000 h
	V5	5.5 V	15.9 cd/A	9.1 lm/W	4.8%	0.31/0.58	250000 h
35	V6	5.2 V	8.1 cd/A	4.9 lm/W	11.4%	0.68/0.32	15000 h
	V19	5.2 V	16.8 cd/A	10.1 lm/W	4.9%	0.28/0.61	280000 h
	V20	5.7 V	15.5 cd/A	8.5 lm/W	4.7%	0.31/0.58	220000 h
E1	4.8 V	18.5 cd/A	12.1 lm/W	5.4%	0.28/0.61	330000 h	
E2	5.1 V	17.2 cd/A	10.6 lm/W	5.2%	0.30/0.59	340000 h	

- 125 -

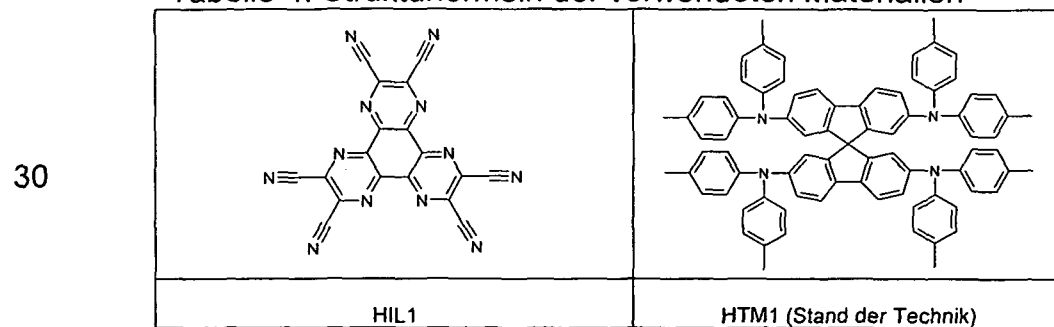
	E3	5.8 V	5.8 cd/A	3.2 lm/W	4.8%	0.14/0.15	7800 h
	E4	4.4 V	8.8 cd/A	6.3 lm/W	6.8%	0.14/0.15	7700 h
	E5	4.7 V	19.5 cd/A	13.0 lm/W	5.7%	0.28/0.61	380000 h
	E6	5.2 V	18.2 cd/A	11.0 lm/W	5.5%	0.31/0.58	350000 h
	E7	6.0 V	5.7 cd/A	3.0 lm/W	4.7%	0.14/0.15	7100 h
	E8	4.7 V	8.5 cd/A	5.7 lm/W	6.6%	0.14/0.15	6700 h
5	E9	4.8 V	19.1 cd/A	12.5 lm/W	5.6%	0.28/0.61	340000 h
	E10	4.7 V	8.0 cd/A	5.3 lm/W	6.2%	0.14/0.16	6700 h
	E11	4.6 V	8.3 cd/A	5.7 lm/W	6.5%	0.14/0.16	6300 h
	E12	4.2 V	9.1 cd/A	6.8 lm/W	7.0%	0.14/0.15	7900 h
	E25	4.9 V	7.5 cd/A	4.8 lm/W	12.5%	0.69/0.31	21000 h
	E26	5.1 V	8.3 cd/A	5.1 lm/W	11.6%	0.68/0.32	21000 h
10	E37	4.1 V	9.6 cd/A	7.4 lm/W	13.3%	0.68/0.32	29000 h
	E38	4.0 V	9.2 cd/A	7.2 lm/W	12.8%	0.68/0.32	27000 h
	E39	4.0 V	9.3 cd/A	7.3 lm/W	13.0%	0.68/0.32	24000 h
	E40	4.6 V	9.0 cd/A	6.1 lm/W	7.0%	0.14/0.15	6500 h
	E42	4.6 V	8.7 cd/A	6.0 lm/W	6.7%	0.14/0.16	7200 h
	E45	5.1 V	18.5 cd/A	11.3 lm/W	5.4%	0.28/0.61	280000 h
15	E47	4.9 V	17.5 cd/A	11.1 lm/W	5.1%	0.28/0.61	310000 h
	E48	4.8 V	8.5 cd/A	5.6 lm/W	6.6%	0.14/0.16	6700 h
	E49	5.0 V	17.8 cd/A	11.2 lm/W	5.2%	0.28/0.61	340000 h
	E54	5.0 V	18.0 cd/A	11.3 lm/W	5.3%	0.28/0.61	320000 h
	E55	4.9 V	18.8 cd/A	11.9 lm/W	5.5%	0.28/0.61	340000 h
	E62	4.2 V	8.7 cd/A	6.5 lm/W	12.2%	0.68/0.32	19000 h
20	E63	4.4 V	7.7 cd/A	5.5 lm/W	10.8%	0.68/0.32	16000 h

Tabelle 3: Daten der OLEDs

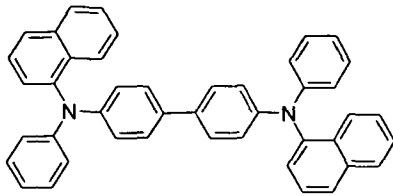
	Bsp.	Spannung für 1000 cd/m <sup>2</sup>	Effizienz bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	Effizienz bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	EQE bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE x/y bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	LD80 ab 4000 cd/m <sup>2</sup>
	V7	4.7 V	55 cd/A	37 lm/W	15.4%	0.36/0.61	350 h
25	V8	4.6 V	54 cd/A	37 lm/W	15.0%	0.37/0.60	320 h
	V9	3.6 V	52 cd/A	45 lm/W	14.6%	0.37/0.60	430 h
	V10	4.4 V	48 cd/A	34 lm/W	13.3%	0.37/0.60	450 h
	V11	4.4 V	54 cd/A	39 lm/W	15.0%	0.36/0.60	320 h
	V12	4.3 V	55 cd/A	40 lm/W	15.3%	0.37/0.61	300 h
	V14	4.0 V	46 cd/A	36 lm/W	12.8%	0.36/0.61	430 h
30	V15	3.9 V	42 cd/A	34 lm/W	11.6%	0.35/0.60	160 h
	V16	4.1 V	44 cd/A	34 lm/W	12.3%	0.36/0.61	320 h
	V17	4.6 V	47 cd/A	32 lm/W	13.2%	0.36/0.60	480 h
	V18	4.2 V	43 cd/A	32 lm/W	12.0%	0.35/0.60	190 h
	V21	3.6 V	55 cd/A	48 lm/W	15.5%	0.37/0.60	450 h
	V22	3.9 V	46 cd/A	38 lm/W	12.9%	0.36/0.60	360 h
35	E13	4.7 V	61 cd/A	41 lm/W	17.0%	0.36/0.61	460 h
	E14	4.5 V	59 cd/A	41 lm/W	16.4%	0.37/0.60	440 h

	E15	3.7 V	56 cd/A	48 lm/W	15.7%	0.37/0.60	670 h
	E16	4.4 V	63 cd/A	45 lm/W	17.5%	0.36/0.61	510 h
	E17	4.5 V	61 cd/A	43 lm/W	16.9%	0.37/0.61	500 h
	E18	3.9 V	62 cd/A	50 lm/W	17.4%	0.37/0.60	570 h
	E19	3.7 V	64 cd/A	54 lm/W	17.9%	0.36/0.60	520 h
	E20	4.0 V	60 cd/A	47 lm/W	16.7%	0.37/0.60	540 h
5	E21	3.7 V	65 cd/A	52 lm/W	18.2%	0.37/0.60	550 h
	E22	3.7 V	58 cd/A	49 lm/W	16.3%	0.36/0.60	490 h
	E23	3.8 V	56 cd/A	46 lm/W	15.7%	0.36/0.61	470 h
	E24	3.5 V	57 cd/A	51 lm/W	16.0%	0.36/0.60	510 h
	E27	3.2 V	56 cd/A	55 lm/W	15.8%	0.36/0.61	710 h
	E28	3.1 V	49 cd/A	50 lm/W	13.8%	0.36/0.61	630 h
10	E29	4.0 V	46 cd/A	36 lm/W	12.9 %	0.36/0.60	640 h
	E30	3.3 V	54 cd/A	52 lm/W	15.2%	0.36/0.61	680 h
	E31	3.1 V	50 cd/A	51 lm/W	13.9%	0.36/0.61	590 h
	E32	4.1 V	48 cd/A	37 lm/W	13.5%	0.36/0.60	620 h
	E33	3.3 V	56 cd/A	53 lm/W	15.7%	0.36/0.61	640 h
	E35	3.3 V	54 cd/A	52 lm/W	15.3%	0.36/0.61	660 h
15	E36	3.5 V	50 cd/A	45 lm/W	14.0 %	0.36/0.61	620 h
	E41	3.9 V	60 cd/A	49 lm/W	16.7%	0.36/0.60	640 h
	E43	3.8 V	56 cd/A	46 lm/W	15.5%	0.36/0.60	610 h
	E44	3.6 V	61 cd/A	53 lm/W	16.8%	0.36/0.60	520 h
	E46	3.8V	60 cd/A	49 lm/W	16.5%	0.36/0.60	650 h
	E50	3.8 V	62 cd/A	51 lm/W	17.2%	0.36/0.60	500 h
	E51	3.8 V	63 cd/A	52 lm/W	17.4%	0.36/0.60	560 h
20	E52	3.7 V	60 cd/A	50 lm/W	16.6%	0.36/0.60	510 h
	E53	3.9 V	55 cd/A	45 lm/W	15.3%	0.36/0.60	450 h
	E56	3.7 V	49 cd/A	42 lm/W	13.7%	0.37/0.61	540 h
	E57	4.0 V	57 cd/A	45 lm/W	15.8%	0.37/0.60	420 h
	E58	3.4 V	54 cd/A	49 lm/W	14.8%	0.36/0.61	710 h
25	E60	3.8 V	51 cd/A	42 lm/W	14.0%	0.37/0.61	660 h

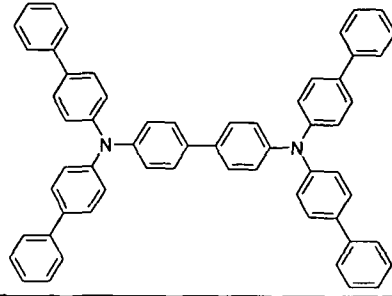
Tabelle 4: Strukturformeln der verwendeten Materialien



5

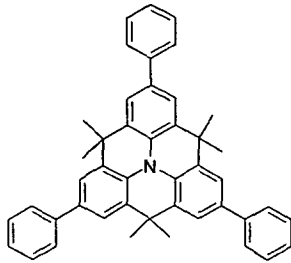


NPB (Stand der Technik)

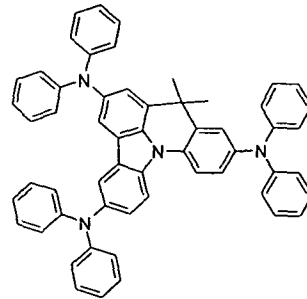


EBM1 (Stand der Technik)

10

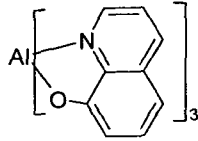


HTM11 (Stand der Technik)

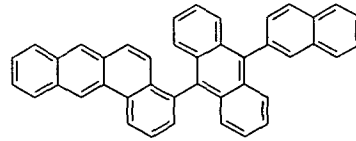


HTM12 (Stand der Technik)

15

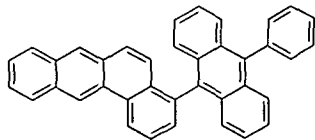


Alq<sub>3</sub>

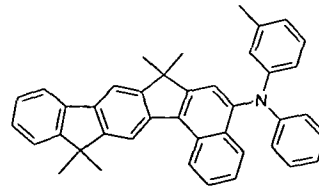


H1

20

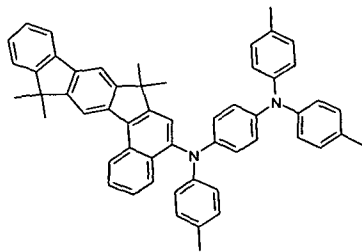


H2

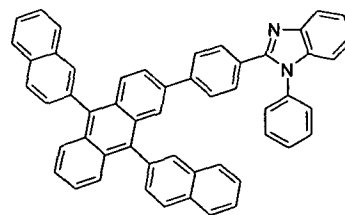


D1

25



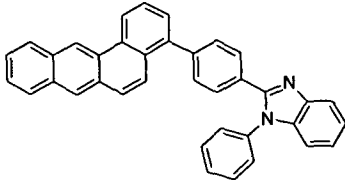
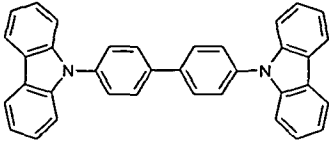
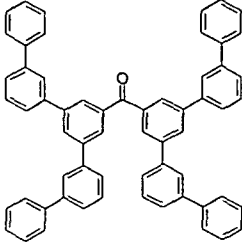
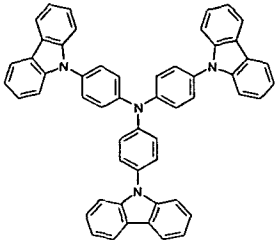
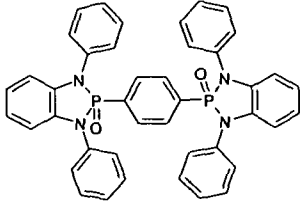
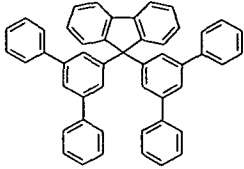
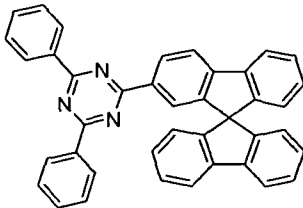
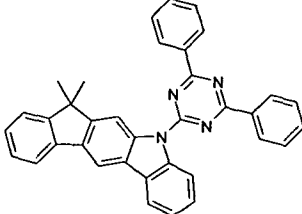
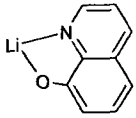
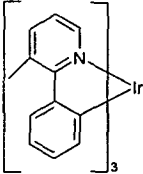
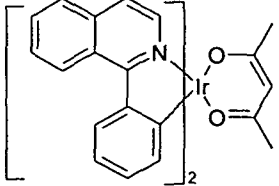
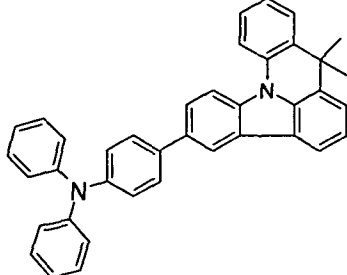
D2



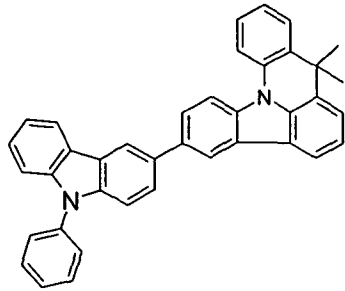
ETM1

35

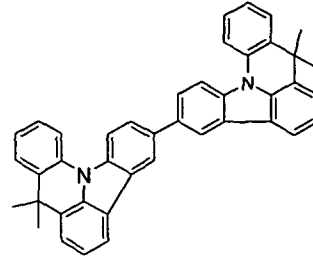


		
	<b>ETM2</b>	<b>CBP (Stand der Technik)</b>
5		
10	<b>Ket1</b>	<b>TCTA (Stand der Technik)</b>
15		
	<b>DAP1</b>	<b>FTPh (Stand der Technik)</b>
20		
	<b>H3</b>	<b>H4</b>
25		
	<b>LIQ</b>	<b>TEG1</b>
30		
35	<b>TER1</b>	<b>HTM2</b>

5

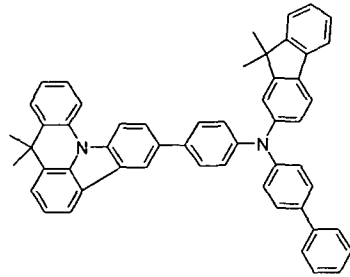


H5

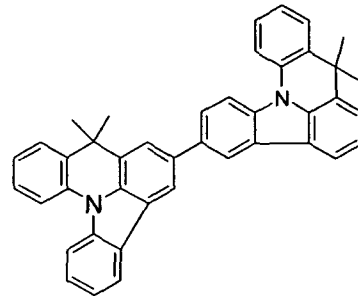


H7

10

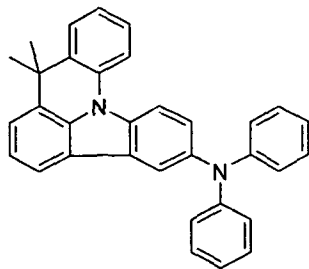


HTM3

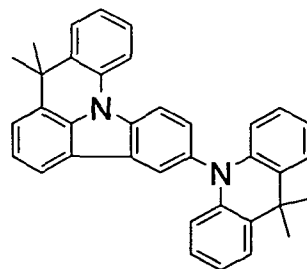


H8

15



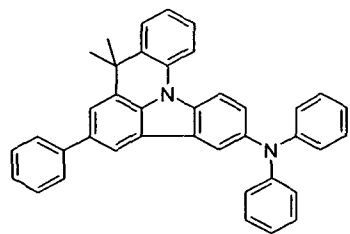
HTM4



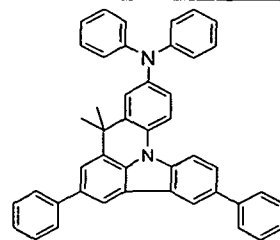
HTM5

20

25

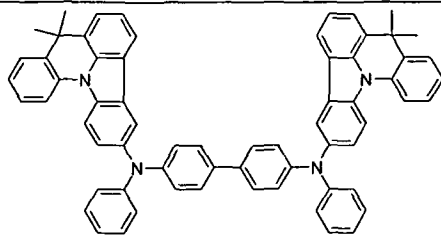


HTM6

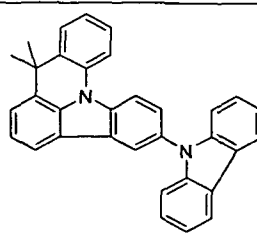


HTM7

30



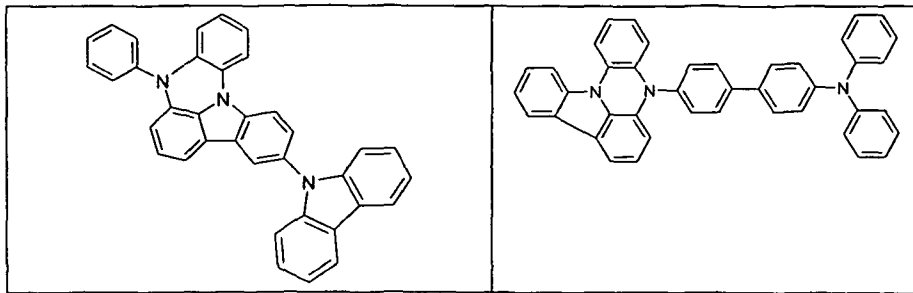
HTM8



H9

35

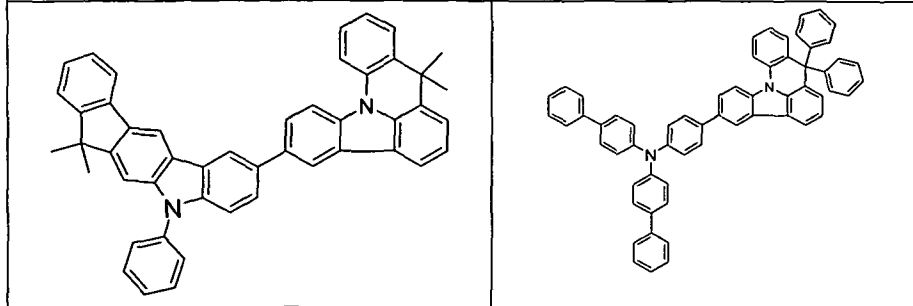
5



HTM9

HTM10

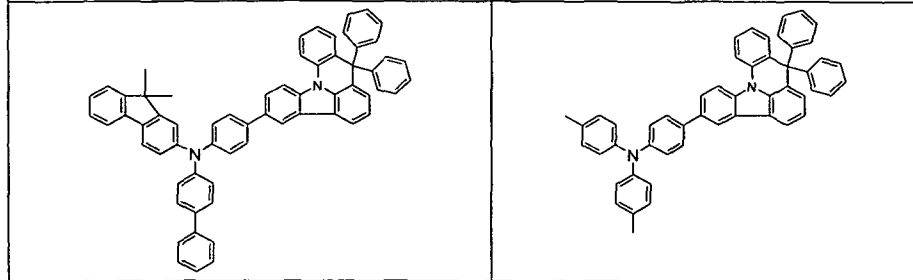
10



H10

HTM13

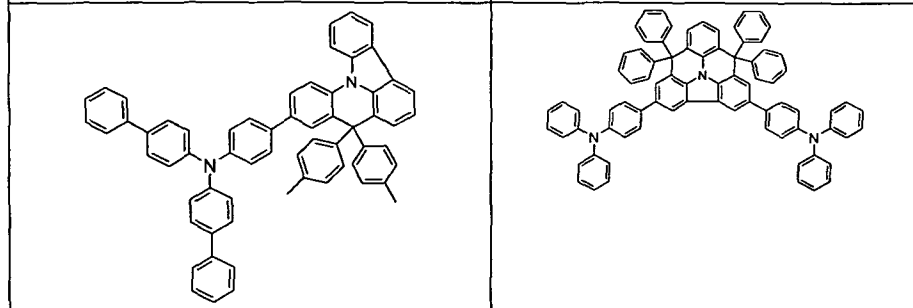
15



HTM14

HTM15

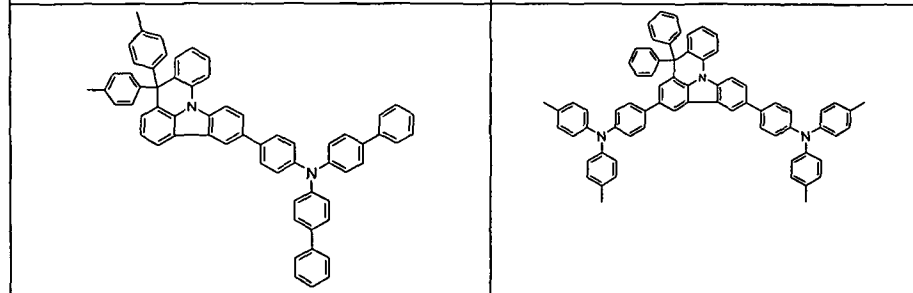
20



HTM16

HTM17

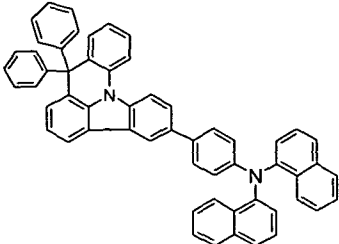
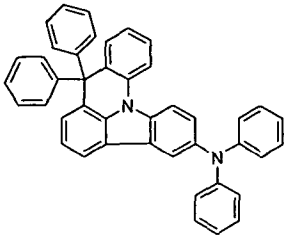
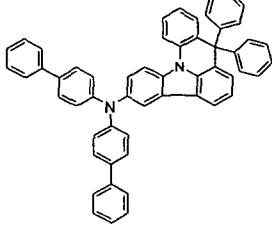
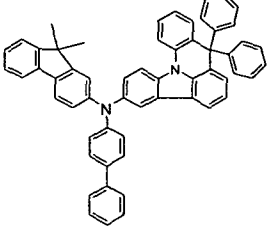
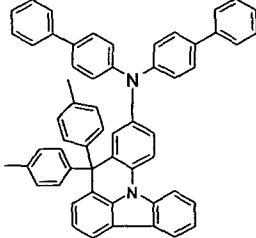
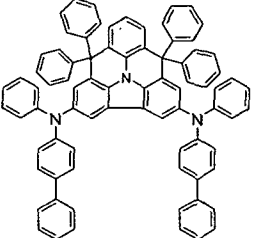
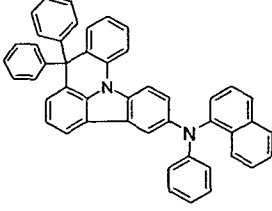
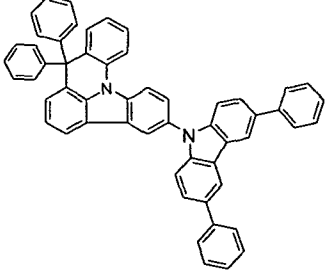
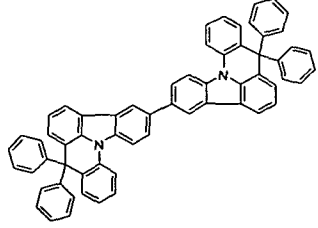
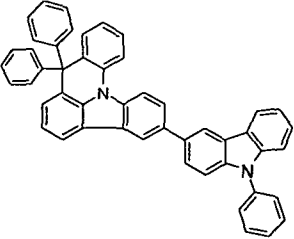
30



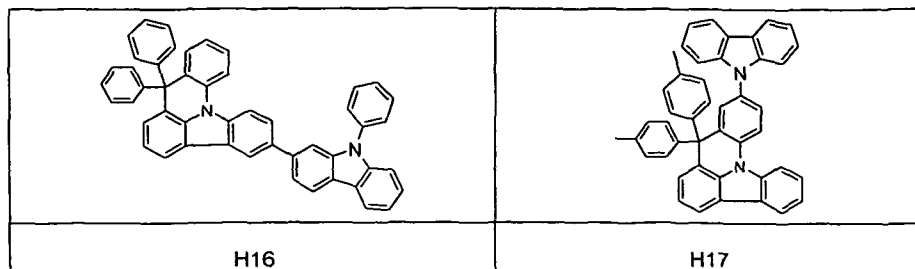
HTM18

HTM19

35

5		
	HTM20	HTM21
10		
	HTM22	HTM23
15		
	HTM24	HTM25
20		
	HTM26	H11
30		
	H12	H14

- 132 -



5

10

15

20

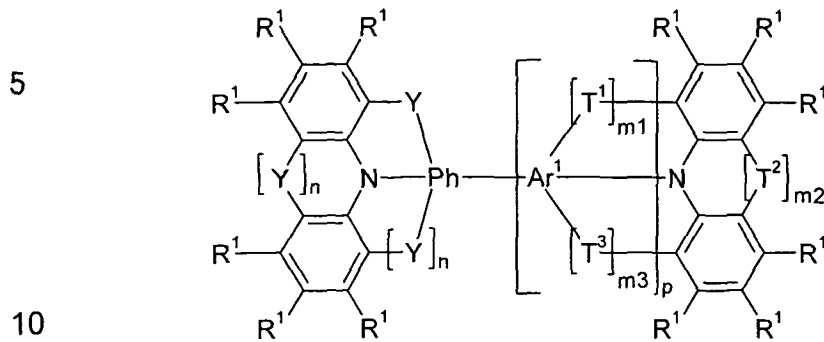
25

30

35

## Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (I),



Formel (I),

wobei für die auftretenden Symbole und Indices gilt:

- 15
- Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung,  $BR^2$ ,  $C(R^2)_2$ ,  $R^2C=CR^2$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ , O, S, SO,  $SO_2$ ,  $PR^2$ ,  $POR^2$  oder  $NR^2$ , wobei mindestens eine Gruppe Y vorhanden ist, welche eine Einfachbindung darstellt;
- 20
- $T^1, T^2, T^3$  sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung,  $BR^2$ ,  $C(R^2)_2$ ,  $R^2C=CR^2$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ , O, S, SO,  $SO_2$ ,  $PR^2$ ,  $POR^2$  oder  $NR^2$ ;
- 25
- Ph ist eine Phenylgruppe, die mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann;
- 30
- $Ar^1$  ist ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann;
- 35
- $R^1, R^2$  sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO,  $N(R^3)_2$ ,  $C(=O)R^3$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ ,  $CR^3=C(R^3)_2$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^3)_3$ ,  $B(OR^3)_2$ ,  $OSO_2R^3$ , OH, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40

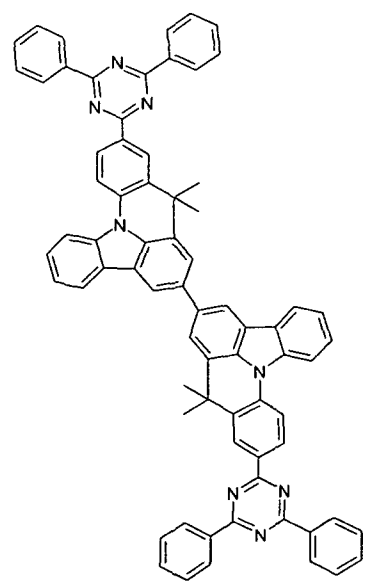
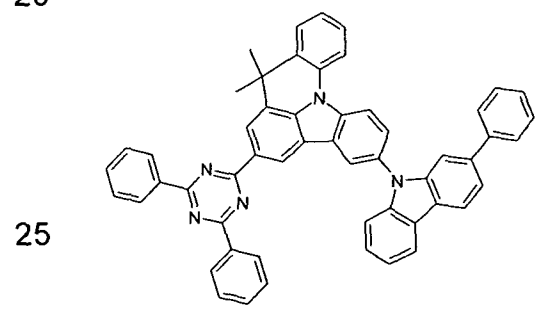
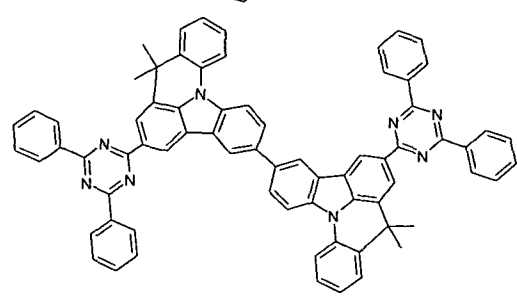
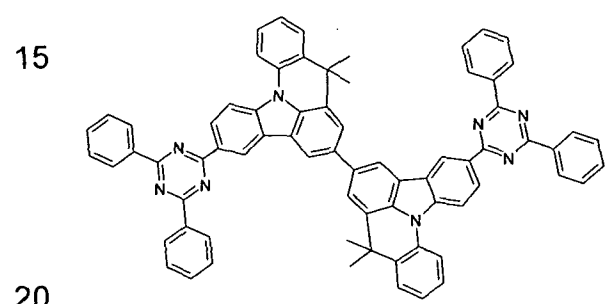
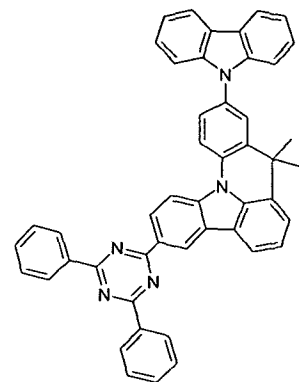
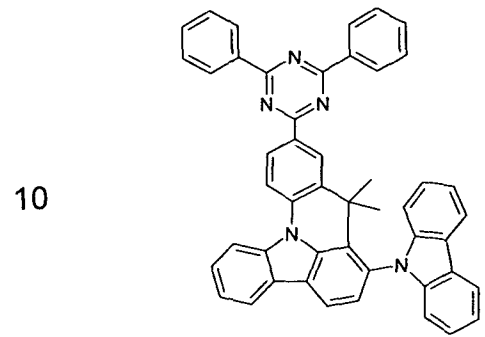
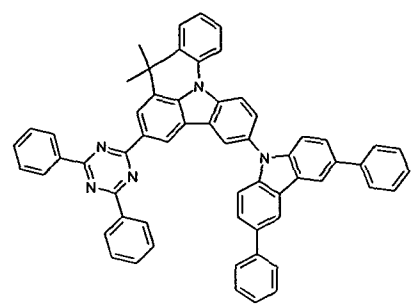
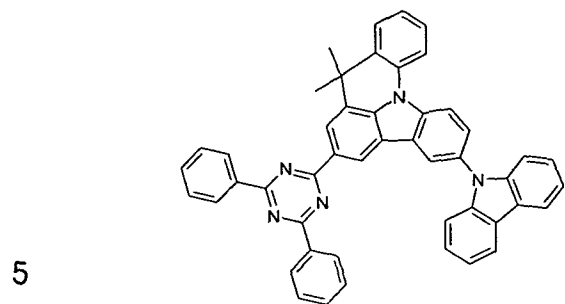
- 134 -

C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-  
 oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine  
 Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die  
 jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein  
 kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -  
 5 Gruppen durch  $R^3C=CR^3$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^3)_2$ ,  $Ge(R^3)_2$ ,  $Sn(R^3)_2$ ,  
 $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $NR^3$ ,  $O$ ,  $S$   
 oder  $CONR^3$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere  
 H-Atome durch  $D$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $CN$  oder  $NO_2$  ersetzt sein  
 können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches  
 10 oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60  
 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder  
 mehrere nicht-aromatische Reste  $R^3$  substituiert sein kann,  
 oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60  
 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere  
 15 nicht-aromatische Reste  $R^3$  substituiert sein kann, oder eine  
 Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Reste  
 $R^1$  bzw.  $R^2$  miteinander verknüpft sein können und ein mono-  
 oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches  
 Ringsystem bilden können;

20  $R^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $H$ ,  $D$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  
 $Br$ ,  $I$ ,  $CHO$ ,  $N(R^4)_2$ ,  $C(=O)R^4$ ,  $P(=O)(R^4)_2$ ,  $S(=O)R^4$ ,  $S(=O)_2R^4$ ,  
 $CR^4=C(R^4)_2$ ,  $CN$ ,  $NO_2$ ,  $Si(R^4)_3$ ,  $B(OR^4)_2$ ,  $OSO_2R^4$ ,  $OH$ , eine  
 geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40  
 25 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-  
 oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine  
 Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die  
 jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^4$  substituiert sein  
 kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -  
 30 Gruppen durch  $R^4C=CR^4$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^4)_2$ ,  $Ge(R^4)_2$ ,  $Sn(R^4)_2$ ,  
 $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^4$ ,  $P(=O)(R^4)$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $NR^4$ ,  $O$ ,  $S$   
 oder  $CONR^4$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere  
 H-Atome durch  $D$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $CN$  oder  $NO_2$  ersetzt sein  
 können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches  
 35 oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60

- 5 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^4$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^4$  substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Reste  $R^3$  miteinander verknüpft sein können und ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;
- 10  $R^4$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere gleiche oder verschiedene
- 15 Substituenten  $R^4$  auch miteinander verknüpft sein und ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 20  $n$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei die Summe der Werte von  $n$  gleich 1 oder 2 ist und wobei für  $n=0$  statt einer Gruppe Y eine Gruppe  $R^1$  gebunden ist;
- 25  $m_1, m_2, m_3$  sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei für  $m_1, m_2$  bzw.  $m_3 = 0$  gilt, dass statt einer Gruppe  $T^1, T^2$  bzw.  $T^3$  eine Gruppe  $R^1$  gebunden ist;
- $p$  ist gleich 0 oder 1;
- 30 wobei die folgenden Strukturen ausgenommen sind:
- 35

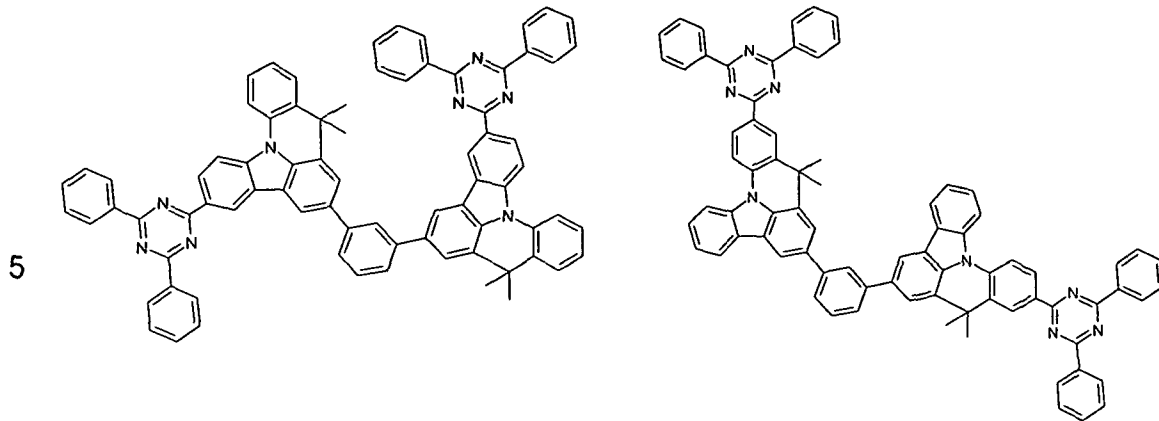




30

35

- 137 -



- 10 und wobei nicht mehr als eine Gruppe  $R^1$ , welche eine Gruppe der Formel  $-N(R^3)_2$  darstellt, wobei  $R^3$  eine Arylgruppe ist, an eine einzelne Triarylamingruppe in Formel (I) gebunden sein darf.
- 15 2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für  $p=1$  und  $m_1=m_3=0$  die Gruppe  $T^2$  keine Einfachbindung darstellen darf.
- 20 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Werte von  $n$  gleich 1 ist.
- 25 4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass genau eine Gruppe  $Y$  eine Einfachbindung darstellt und genau eine weitere Gruppe  $Y$  ausgewählt ist aus  $BR^2$ ,  $C(R^2)_2$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $PR^2$ ,  $POR^2$  und  $NR^2$ .
- 30 5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus  $H$ ,  $D$ ,  $F$ ,  $CN$ ,  $Si(R^3)_3$  oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis
- 35 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substi-

tuiert sein können, wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -C≡C-, R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>3</sup>, NR<sup>3</sup>, O, S, COO oder CONR<sup>3</sup> ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann.

5

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>2</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einer oder mehreren Gruppen R<sup>3</sup> substituiert sein können.

10

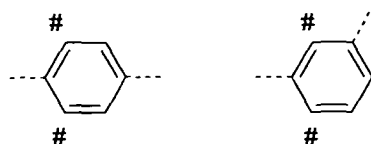
15

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Gruppe R<sup>2</sup> vorhanden sein muss, welche eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert ist.

20

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ph einer der Formeln (Ph-1) und (Ph-2) entspricht

25



30

Formel (Ph-1)      Formel (Ph-2),

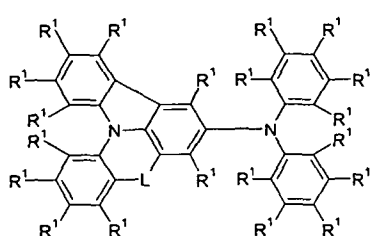
wobei die Bindungen an die beiden Stickstoffatome bzw. an das Stickstoffatom und an die Gruppe Ar<sup>1</sup> durch die gestrichelten Linien wiedergegeben werden und die Symbole # die Position der Bindung an eine Gruppe Y, falls vorhanden, markieren und wobei die

35

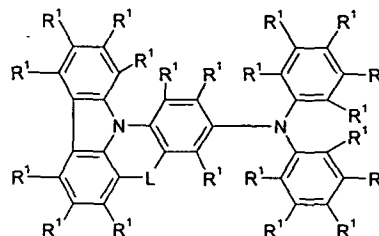
Strukturen an allen freien Positionen mit Resten  $R^1$  wie in Anspruch 1 oder 5 definiert substituiert sein können.

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,  
5 dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung einer der folgenden  
Formeln (I-1) bis (I-55) entspricht

10

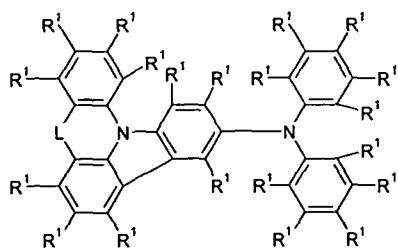


Formel (I-1)

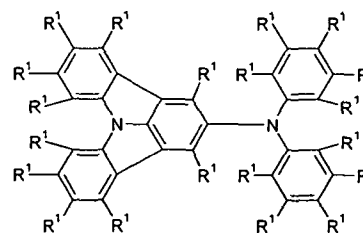


Formel (I-2)

15

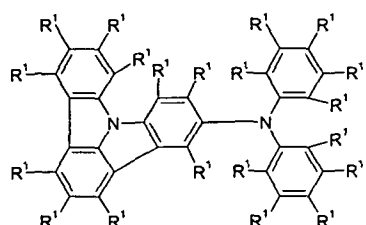


Formel (I-3)

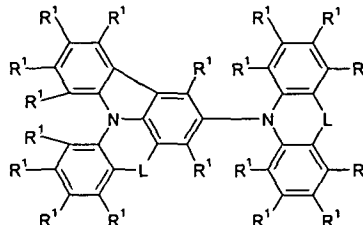


Formel (I-4)

20

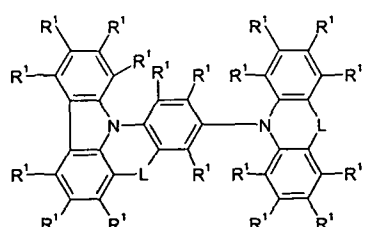


Formel (I-5)

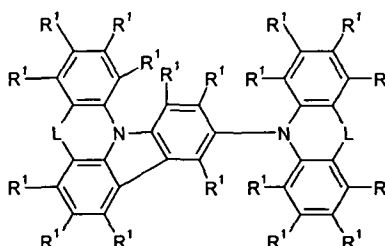


Formel (I-6)

25



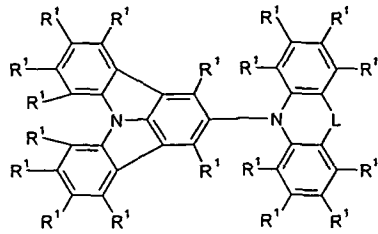
Formel (I-7)



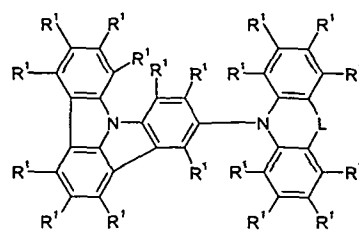
Formel (I-8)

35

5

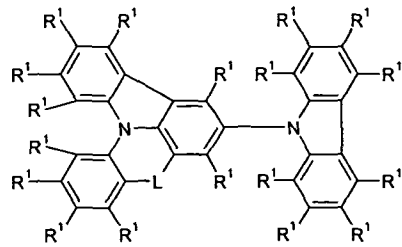


Formel (I-9)

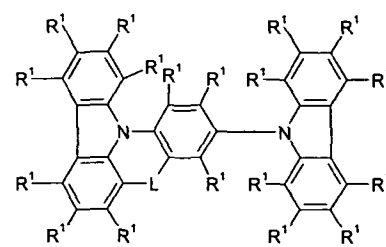


Formel (I-10)

10

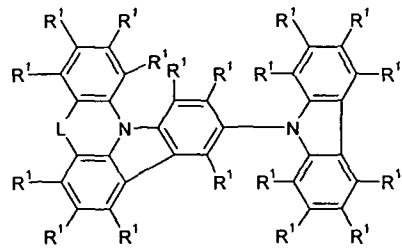


Formel (I-11)

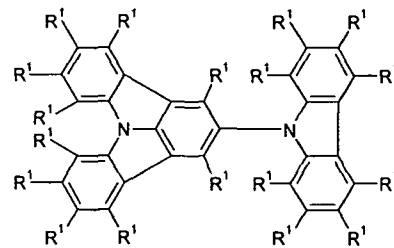


Formel (I-12)

15

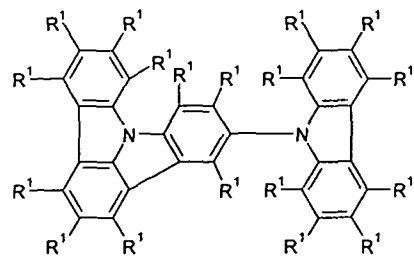


Formel (I-13)

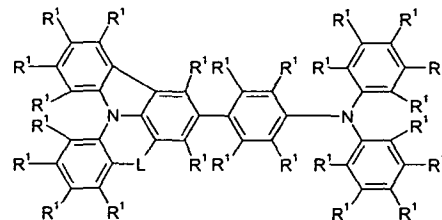


Formel (I-14)

20



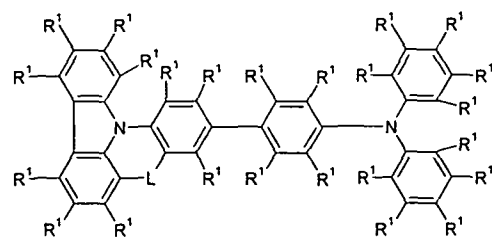
Formel (I-15)



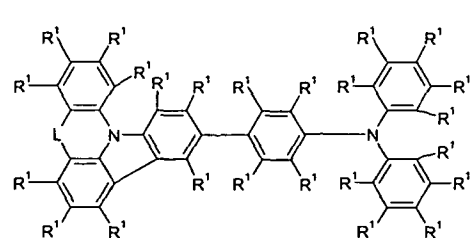
Formel (I-16)

25

30

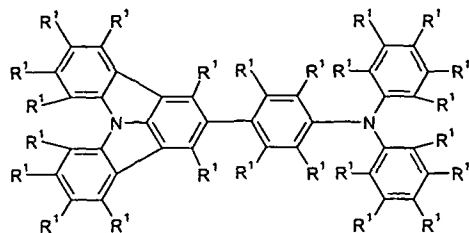


Formel (I-17)

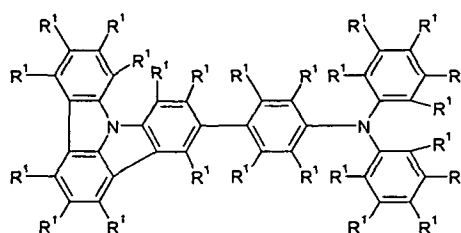


Formel (I-18)

35

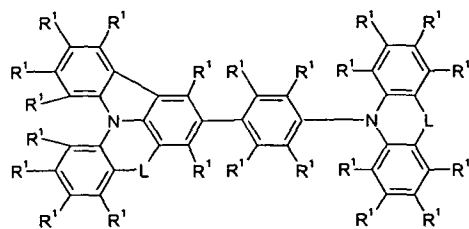


Formel (I-19)

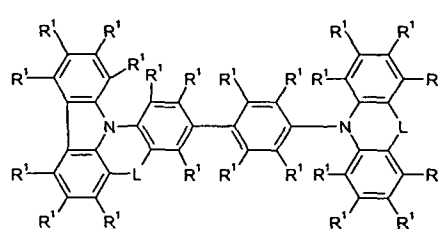


Formel (I-20)

5

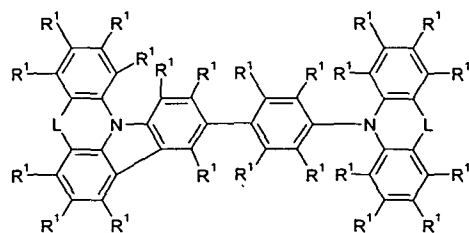


Formel (I-21)

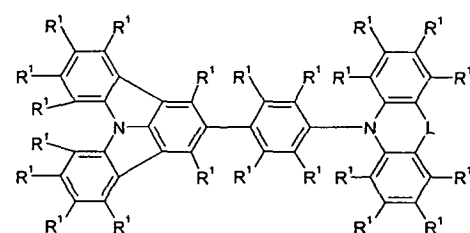


Formel (I-22)

10

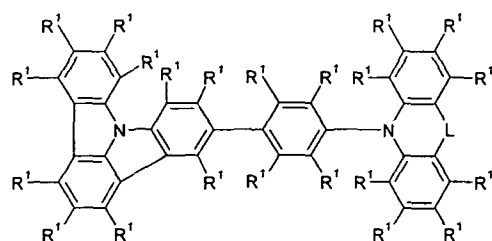


Formel (I-23)

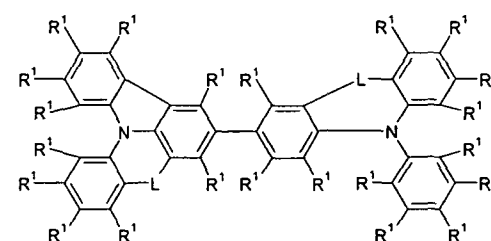


Formel (I-24)

15

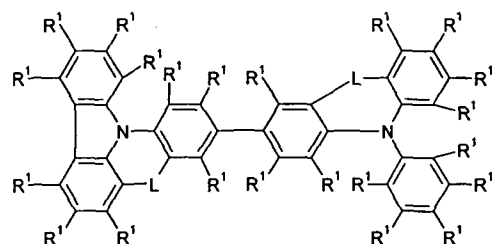


Formel (I-25)

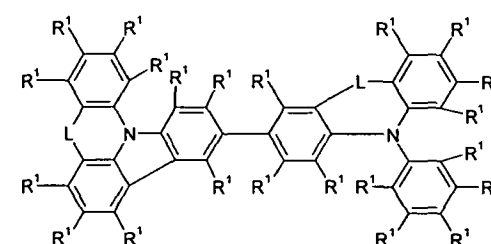


Formel (I-26)

20



Formel (I-27)

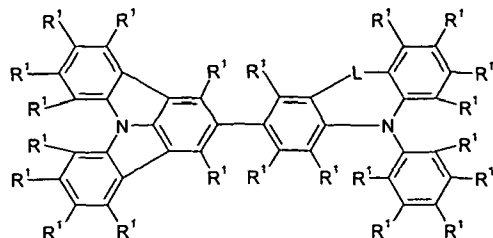


Formel (I-28)

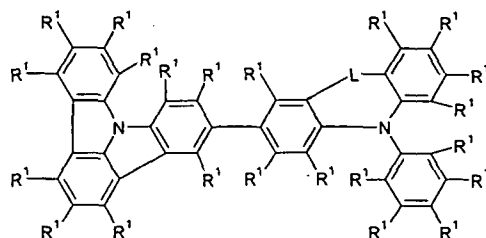
25

30

35

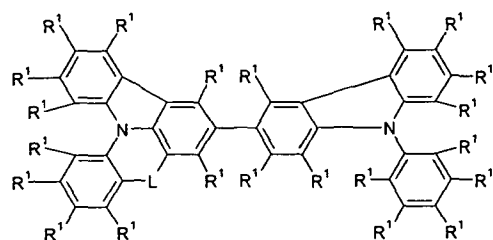


Formel (I-29)

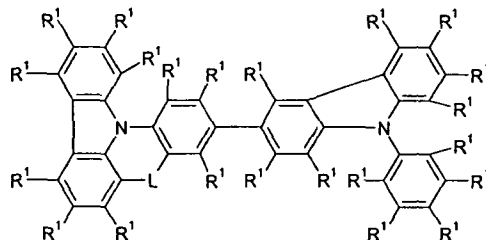


Formel (I-30)

5

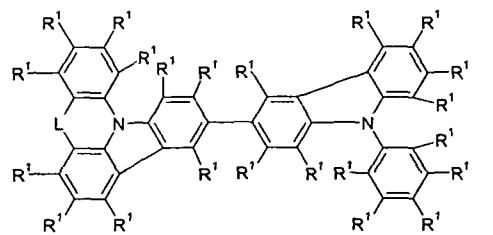


Formel (I-31)

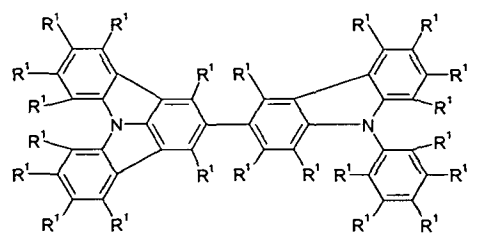


Formel (I-32)

10

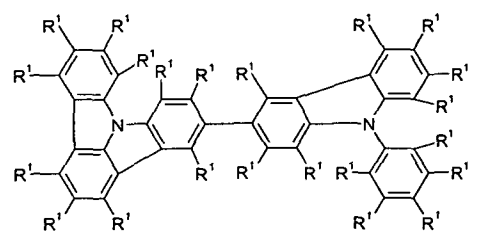


Formel (I-33)

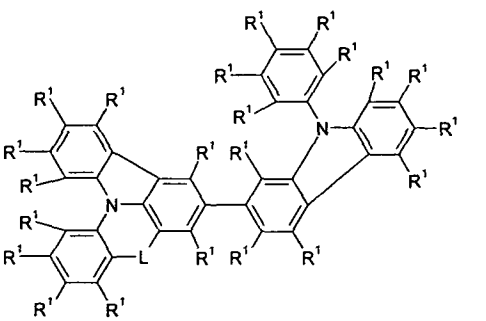


Formel (I-34)

15



Formel (I-35)



Formel (I-36)

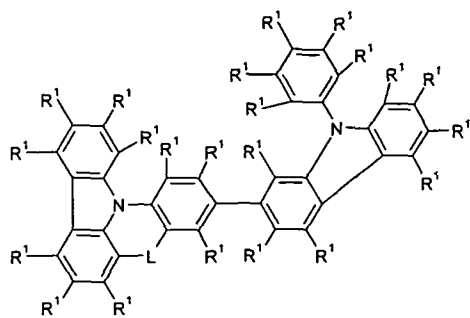
20

25

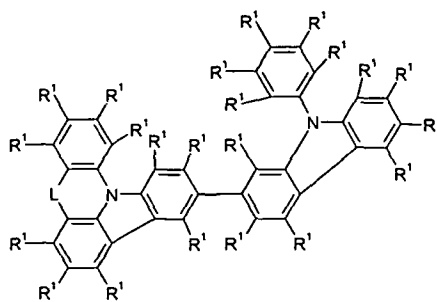
30

35

5

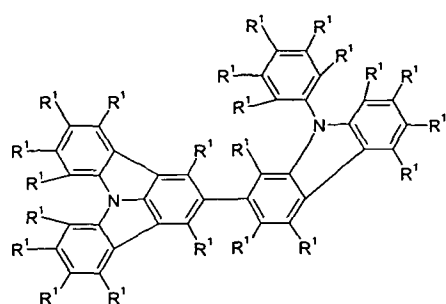


Formel (I-37)

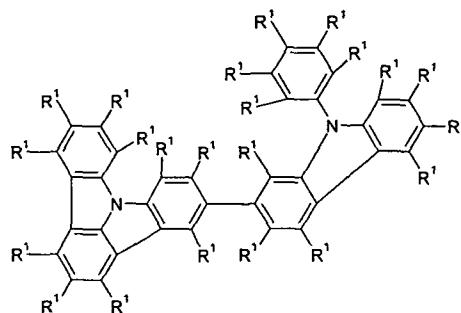


Formel (I-38)

10

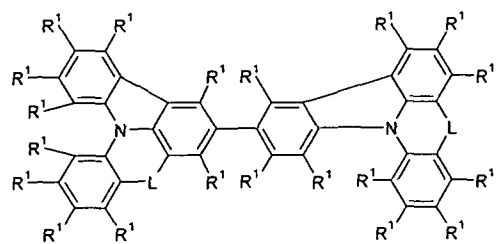


Formel (I-39)

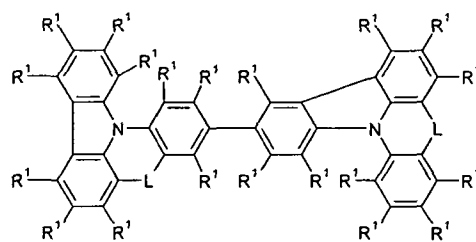


Formel (I-40)

15



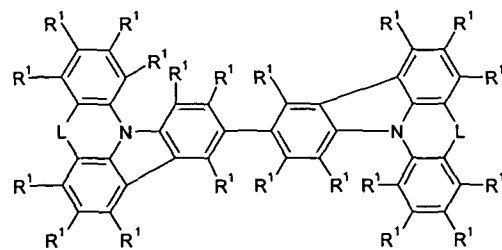
Formel (I-41)



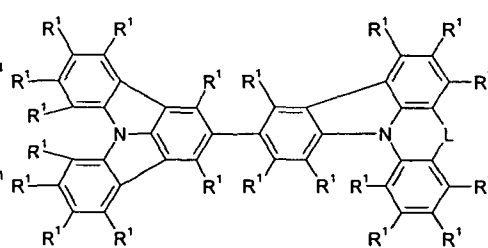
Formel (I-42)

20

25



Formel (I-43)



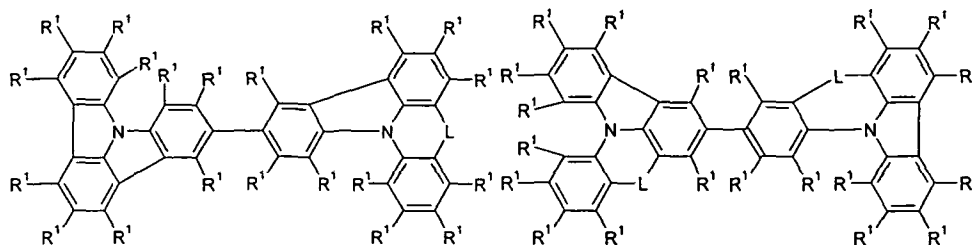
Formel (I-44)

30

35



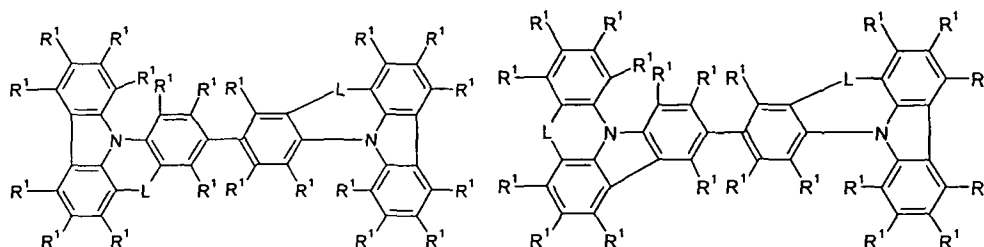
5



Formel (I-45)

Formel (I-46)

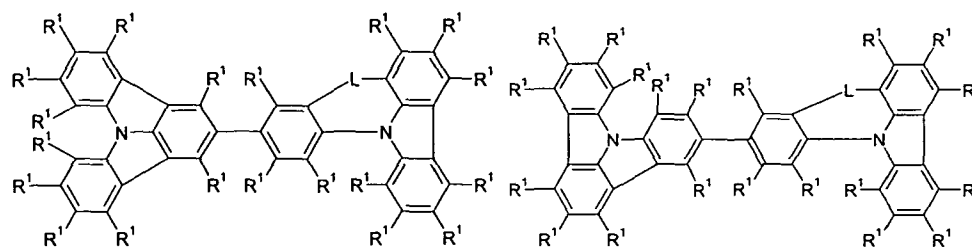
10



Formel (I-47)

Formel (I-48)

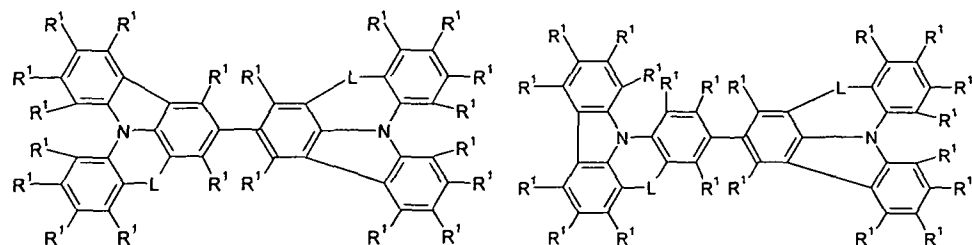
15



Formel (I-49)

Formel (I-50)

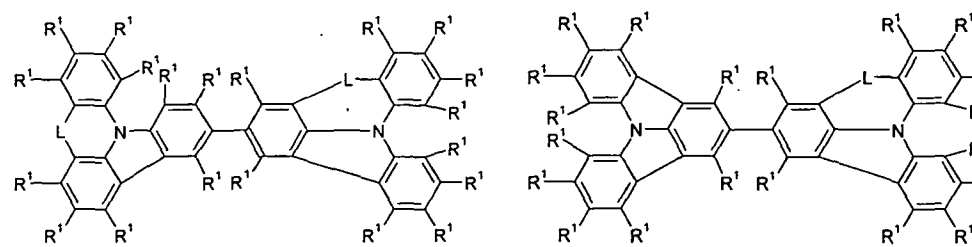
20



Formel (I-51)

Formel (I-52)

25

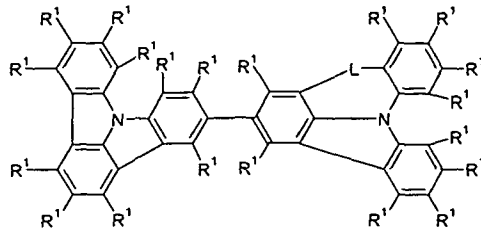


Formel (I-53)

Formel (I-54)

35

- 145 -



5

Formel (I-55),

wobei gilt, dass

10

L bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus  $BR^2$ ,  $C(R^2)_2$ ,  $R^2C=CR^2$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $PR^2$ ,  $POR^2$  und  $NR^2$ ; und

$R^1$  wie in Anspruch 1 oder 5 definiert ist.

15

10. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit  $R^1$  oder  $R^2$  substituierten Positionen lokalisiert sein können.

20

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

25

12. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine Ringschlussreaktion zur Einführung einer verbrückenden Gruppe  $Y$ ,  $T^1$ ,  $T^2$ ,  $T^3$  oder  $L$  durchgeführt wird.

30

35

- 146 -

13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder eines Polymers, Oligomers oder Dendrimers nach Anspruch 10 in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).
- 5
14. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 10, insbesondere ausgewählt aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).
- 10
- 15
15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder das Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 10 als Lochtransportmaterial in einer Lochtransporterschicht oder Lochinjektionsschicht und/oder als Matrixmaterial, bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Matrixmaterialien, in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird.
- 20
- 25
- 30
- 35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2010/007740
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>				
INV. C07D209/86	C07D265/34	C07D413/14		
H01L51/00	C07D401/14	C07D403/14		
ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D H01L				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	ZUOQUAN JIANG: "Diarylmethylene-bridged 4,40-(bis(9-carbazolyl))biphenyl: morphological stable host material for highly efficient electrophosphorescence", J. MATER. CHEM., vol. 19, 27 August 2009 (2009-08-27), pages 7661-7665, XP002618952, cited in the application the whole document figure "Scheme 1"  -----	1-15		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> See patent family annex.</span>				
* Special categories of cited documents :  <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">           "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         </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">           "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.            "&amp;" document member of the same patent family         </td> </tr> </table>			"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
"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	Date of mailing of the international search report			
28 January 2011	07/02/2011			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Bader, Karl Günther			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2010/007740
---

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C07D209/86 C07D265/34 C07D413/14 C07D401/14 C07D403/14 H01L51/00 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C07D H01L Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ZUOQUAN JIANG: "Diarylmethylene-bridged 4,40-(bis(9-carbazolyl))biphenyl: morphological stable host material for highly efficient electrophosphorescence", J. MATER. CHEM., Bd. 19, 27. August 2009 (2009-08-27), Seiten 7661-7665, XP002618952, in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument Abbildung "Scheme 1" -----	1-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. Januar 2011		07/02/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Bader, Karl Günther