

(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
23. August 2018 (23.08.2018)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/149769 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 471/04 (2006.01) C07D 491/04 (2006.01)
C07D 471/14 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/053380

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Februar 2018 (12.02.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

17155945.3 14. Februar 2017 (14.02.2017) EP

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

(72) Erfinder: PARHAM, Amir; Roemischer Ring 26, 60486 FRANKFURT AM MAIN (DE). KROEBER, Jonas; Fahrgasse 4, 60311 FRANKFURT AM MAIN (DE). JOOSTEN, Dominik; Am Weingarten 7, 60487 FRANKFURT AM MAIN (DE). LUDEMANN, Aurélie; Lersnerstrasse 24, 60322 FRANKFURT AM MAIN (DE). EICKHOFF, Christian; Pfeilkrautweg 12, 68259 MANNHEIM (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung: MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to compounds which are suitable for use in electronic devices, and to electronic devices, in particular organic electroluminescent devices, containing said compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen, die sich für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen eignen, sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend diese Verbindungen.



WO 2018/149769 A1

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Materialien für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend diese Materialien.

In organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) werden als emittierende Materialien häufig metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettmission (Phosphoreszenz) zeigen, jedoch immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Die Eigenschaften phosphoreszierender OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettmittern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien, wie Matrixmaterialien, von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen.

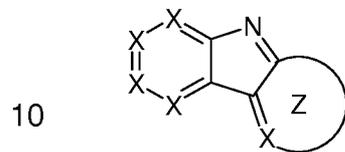
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer OLED eignen, insbesondere als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emittierer, insbesondere für rot phosphoreszierende Emittierer, aber auch als Elektronentransportmaterialien, Lochblockiermaterialien bzw. Exzitonenblockiermaterialien. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, weitere organische Halbleiter für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bereitzustellen, um so dem Fachmann eine größere Wahlmöglichkeit an Materialien für die Herstellung von OLEDs zu ermöglichen.

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Verbindungen diese Aufgabe lösen und sich gut für die Verwendung in OLEDs eignen. Dabei weisen die OLEDs insbesondere eine gute Lebensdauer, eine hohe Effizienz und eine geringe Betriebsspannung auf.

- 2 -

Diese Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

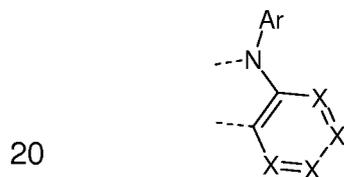
5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

15 Z ist eine Gruppe der folgenden Formel (2),



Formel (2)

wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe mit X und dem Kohlenstoffatom in Formel (1) kennzeichnen;

25

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

Ar ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

30

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar')₂, N(R¹)₂, CN, NO₂, OR¹, SR¹, COOR¹, C(=O)N(R¹)₂, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, P(=O)(R¹)₂, S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, OSO₂R¹, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl-

35

- 3 -

5 oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden;

10

Ar' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

15

20 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, NO_2 , OR^2 , SR^2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden;

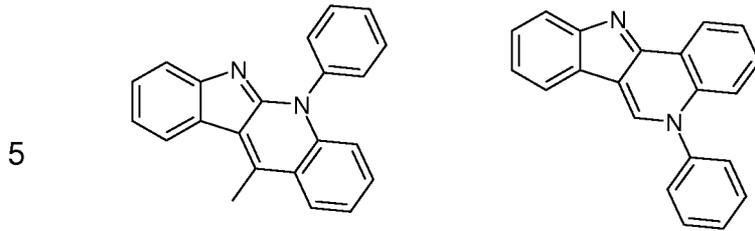
25

30 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

35

- 4 -

dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:



10 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 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-

15 gruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel

20 Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

25 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome, bevorzugt 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome, bevorzugt 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen

30 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, wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. Ebenso sollen hierunter Systeme verstanden werden, in denen zwei oder mehr Aryl- bzw. Heteroarylgruppen direkt miteinander

35 verknüpft sind, wie z. B. Biphenyl, Terphenyl, Bipyridin oder Phenylpyridin.

- 5 -

5 So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind. Bevorzugte aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme sind einfache Aryl- bzw. Heteroarylgruppen sowie Gruppen, in denen zwei oder mehr Aryl- bzw. Heteroarylgruppen direkt miteinander verknüpft sind, sowie Fluoren oder Spirofluoren.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die 1 bis 40 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituier
15 te sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl ver
20 standen. Unter einer Alkoxygruppe 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 und 2,2,2-Trifluorethoxy ver
25 standen. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere 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 ver
30 standen. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegen
35

den Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

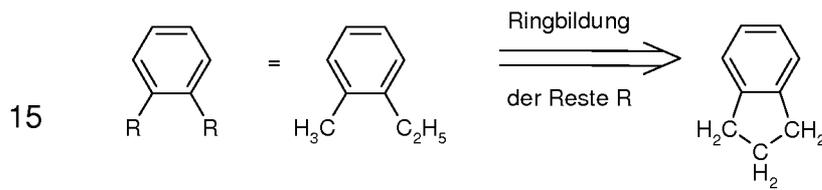
5

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R² oder einem Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydro-pyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Chinazolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme.

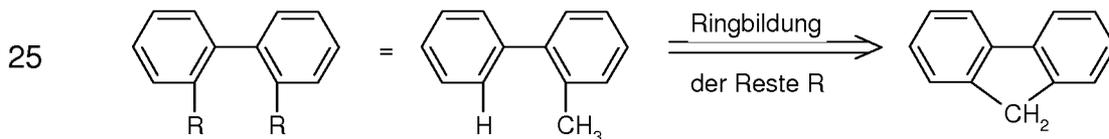
35

5 Wenn zwei Reste R bzw. R¹ miteinander ein Ringsystem bilden, so kann dieses mono- oder polycyclisch, aliphatisch, heteroaliphatisch, aromatisch oder heteroaromatisch sein. Dabei sind die Reste, die miteinander ein Ringsystem bilden, bevorzugt benachbart, d. h. dass diese Reste an dasselbe Kohlenstoffatom oder an Kohlenstoffatome, die direkt aneinander gebunden sind, gebunden sind.

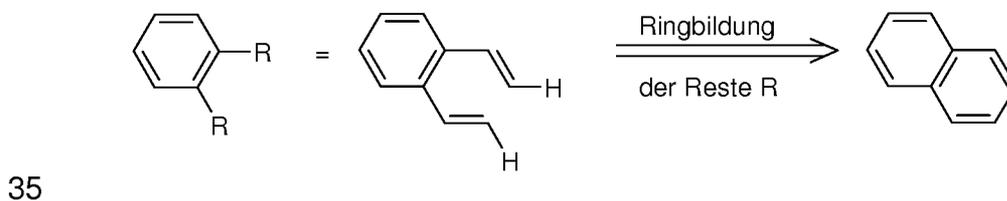
10 Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung unter formaler Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen verknüpft sind.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



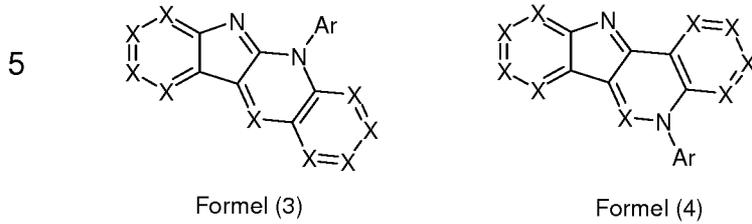
20 Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet. Dies soll durch das folgende Schema verdeutlicht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



30 Die Bildung eines aromatischen Ringsystems soll durch das folgende Schema verdeutlicht werden:



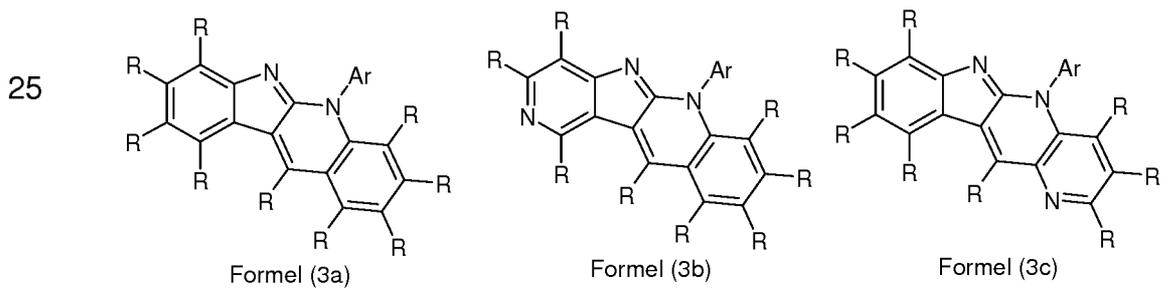
Je nach Ausrichtung der Gruppe Z ergeben sich zwei unterschiedliche Isomere. Diese sind nachfolgend durch die Formeln (3) und (4) dargestellt,



10 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht in den Formeln (1), (3) und (4) maximal ein Symbol X pro Cyclus für N, und die anderen Symbole X stehen für CR. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Symbole X in Formel (1), (3) und (4) für CR, oder ein Symbol X steht für N und die restlichen Symbole X stehen für CR.

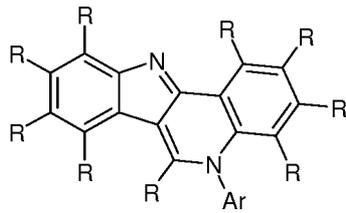
20 Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (3) sind die Verbindungen der folgenden Formeln (3a) bis (3c), und bevorzugte Ausführungsformen der Formel (4) sind die Verbindungen der folgenden Formeln (4a) bis (4d),



30

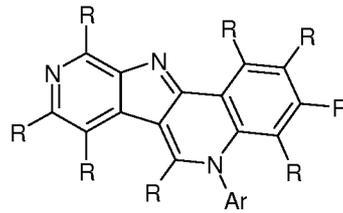
35

- 9 -

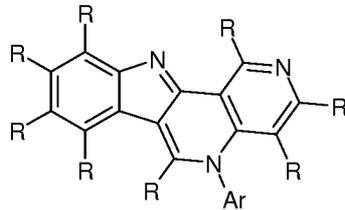


Formel (4a)

5

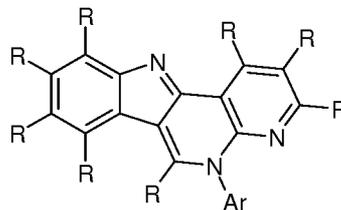


Formel (4b)



Formel (4c)

10



Formel (4d)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

15

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (3a) und (4a).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen insgesamt maximal drei Reste R, besonders bevorzugt maximal zwei Reste R, ganz besonders bevorzugt maximal ein Rest R in der Verbindung der Formel (1) bzw. in den oben aufgeführten bevorzugten Strukturen für eine Gruppe ungleich Wasserstoff.

20

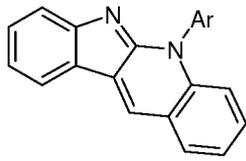
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Verbindung der Formel (1) ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln (3a-1) bis (3a-12) bzw. (4a-1) bis (4a-4),

25

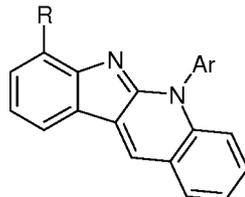
30

35

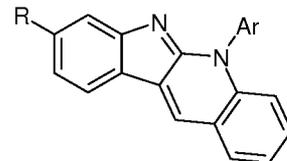
5



Formel (3a-1)

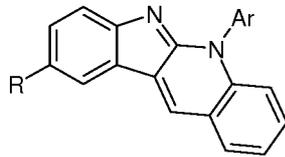


Formel (3a-2)

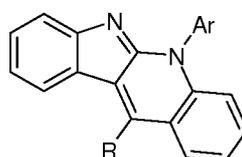


Formel (3a-3)

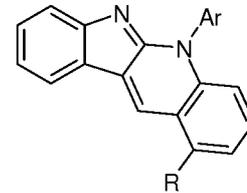
10



Formel (3a-4)

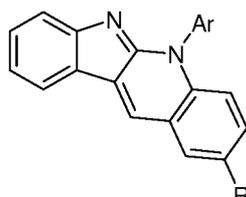


Formel (3a-5)

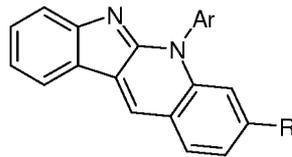


Formel (3a-6)

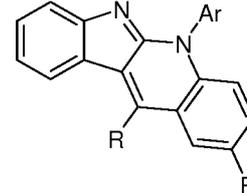
15



Formel (3a-7)



Formel (3a-8)

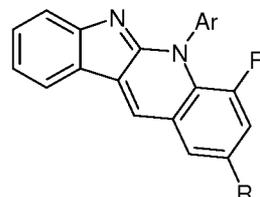


Formel (3a-9)

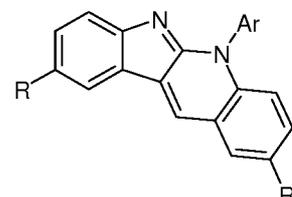
20



Formel (3a-10)

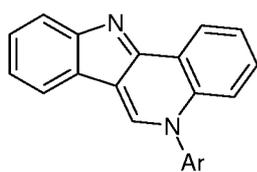


Formel (3a-11)

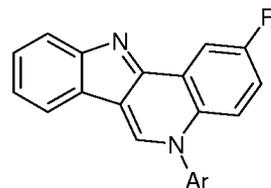


Formel (3a-12)

25

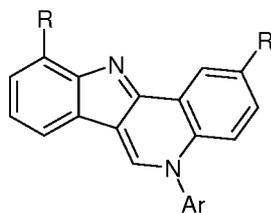


Formel (4a-1)

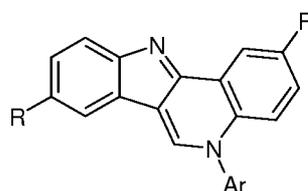


Formel (4a-2)

30



Formel (4a-3)



Formel (4a-4)

35

- 11 -

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und R ungleich Wasserstoff oder Deuterium ist.

5 In Strukturen der Formeln (3b), (3c), (4b), (4c) und (4d) sind Substituenten R, welche ungleich Wasserstoff sind, bevorzugt in denselben Positionen gebunden, wie für die Formeln (3a-1) bis (3a-12) und (4a-1) bis (4a-4) dargestellt.

10 Im Folgenden werden bevorzugte Substituenten Ar, R, Ar', R¹ und R² an den erfindungsgemäßen Verbindungen beschrieben. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die nachfolgend genannten Bevorzugungen für Ar, R, Ar', R¹ und R² gleichzeitig auf und gelten für alle Strukturen der Formeln (1), (3), (4) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen dieser Formeln.

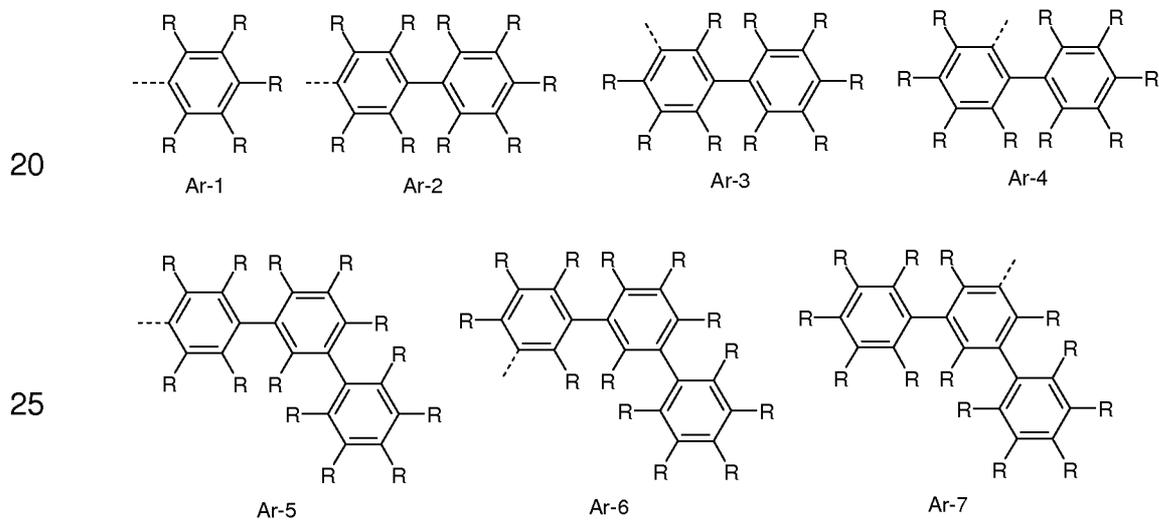
15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Ar ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Ar ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere
20 mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere, bevorzugt nicht-aromatische, Reste R substituiert sein kann. Wenn Ar für eine Heteroarylgruppe, insbesondere für Triazin, Pyrimidin oder Chinazolin steht, können auch aromatische oder heteroaromatische Substituenten R an dieser Heteroarylgruppe bevorzugt sein. Weiterhin kann es bevorzugt
25 sein, wenn Ar mit einer Gruppe N(Ar')₂ substituiert ist, so dass der Substituent Ar am Stickstoffatom in Formel (1) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen insgesamt eine Triarylamin- bzw. Triheteroarylamin-Gruppe darstellt.

30 Geeignete aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem Ar sind ausgewählt aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, Fluoren, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-
35 Position verknüpft sein kann, Spirobifluoren, welches über die 1-, 2-, 3-

- 12 -

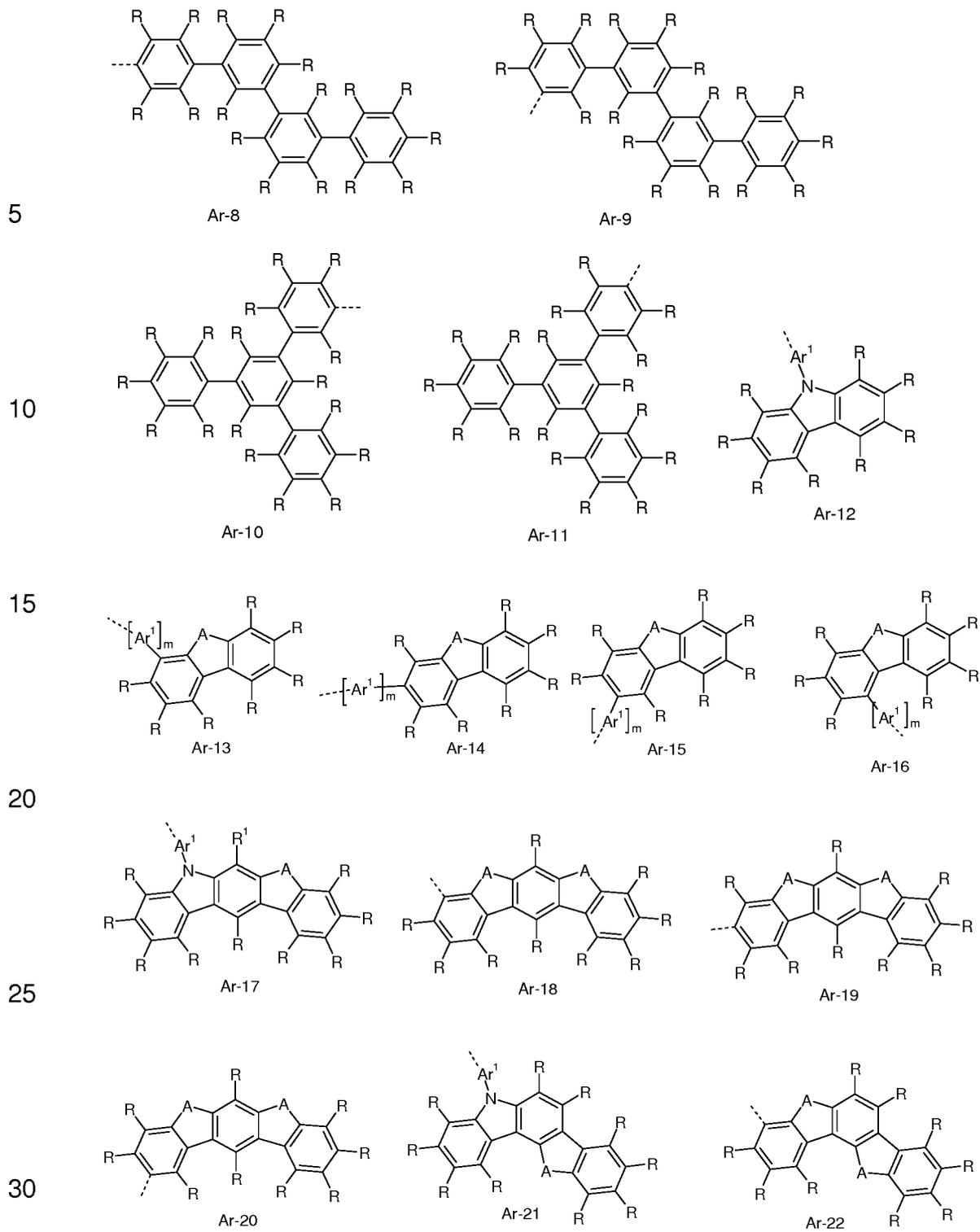
oder 4-Position verknüpft sein kann, Naphthalin, welches über die 1- oder 2-Position verknüpft sein kann, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzofuran, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzothiophen, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Chinazolin, Benzimidazol, Phenanthren, Triphenylen oder einer Kombination aus zwei oder drei dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R, bevorzugt nicht-aromatischen Resten R, substituiert sein können. Wenn Ar für eine Heteroarylgruppe, insbesondere für Triazin, Pyrimidin oder Chinazolin steht, können auch aromatische oder heteroaromatische Reste R an dieser Heteroarylgruppe bevorzugt sein.

Dabei ist Ar bevorzugt gewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln Ar-1 bis Ar-76,

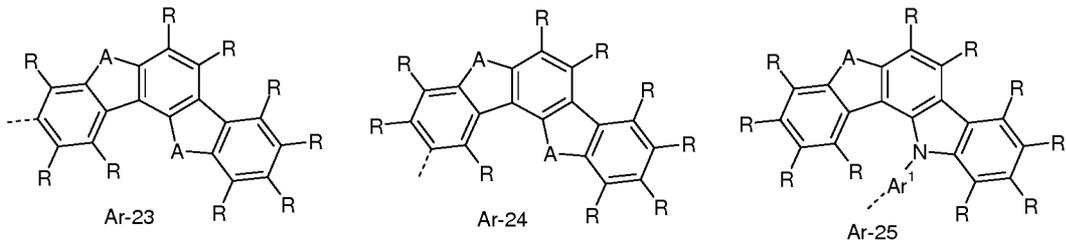


30

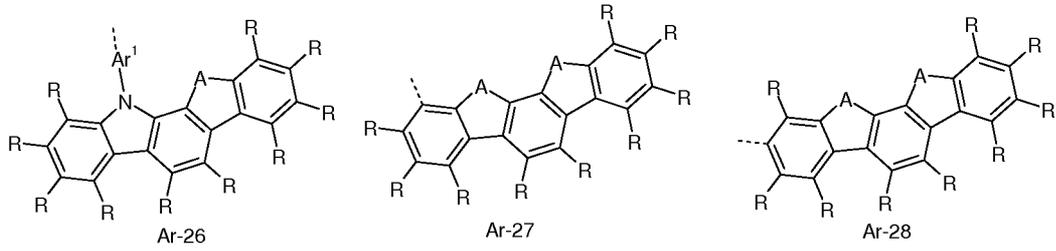
35



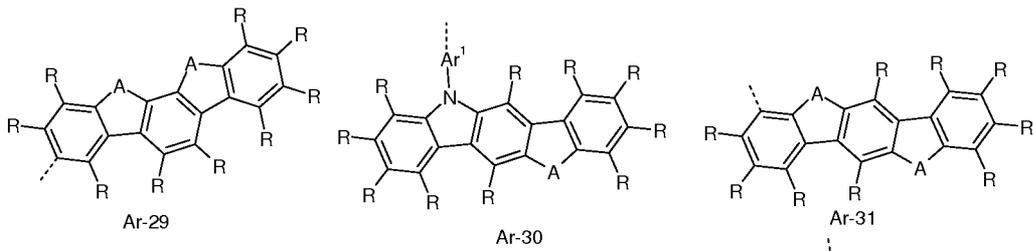
5



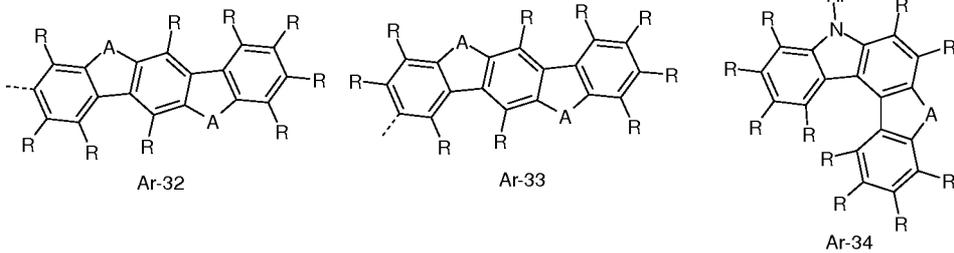
10



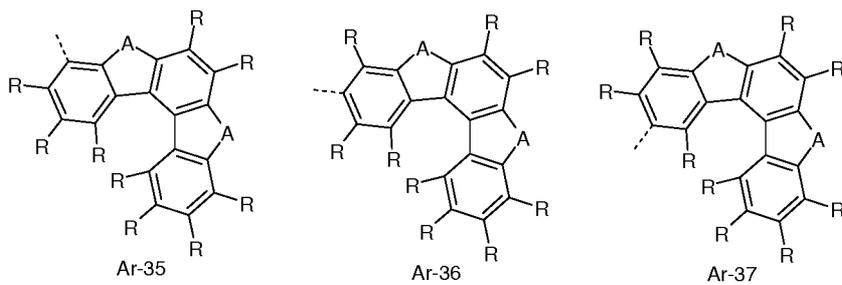
15



20

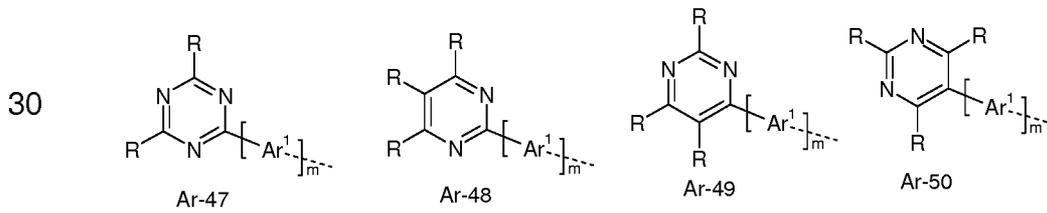
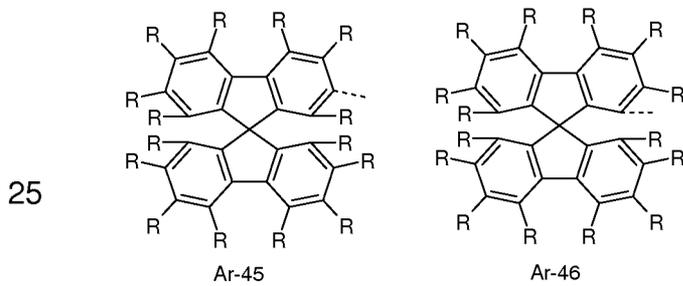
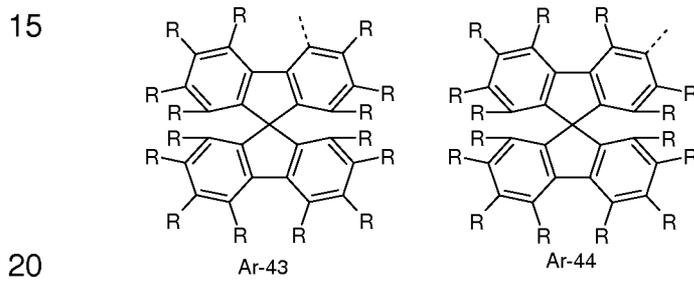
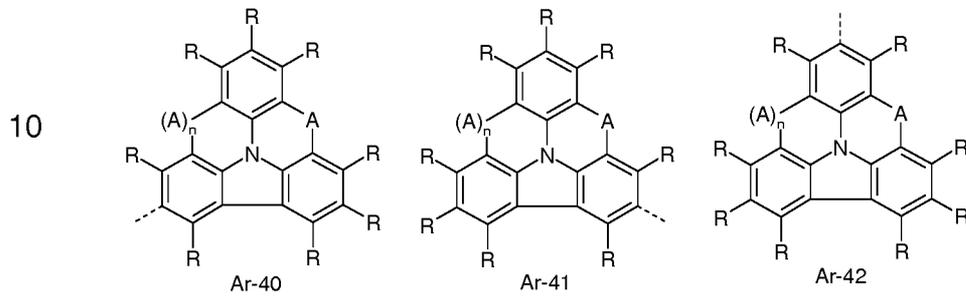
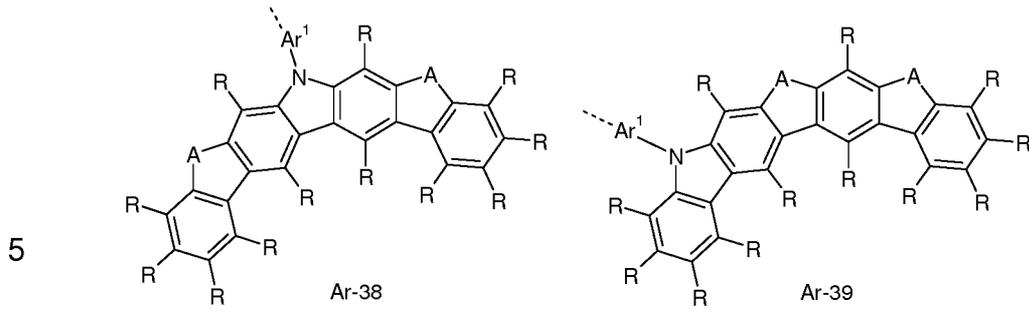


25

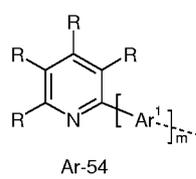
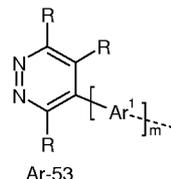
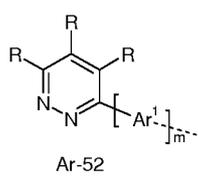
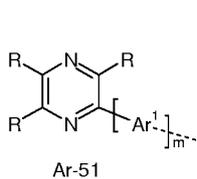


30

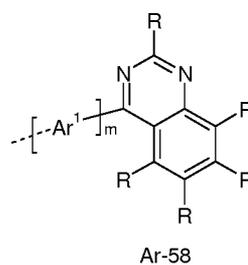
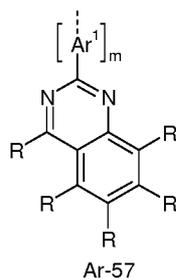
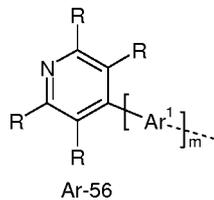
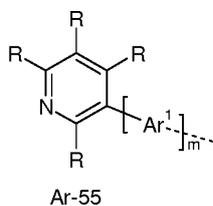
35



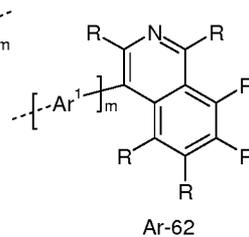
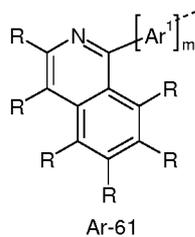
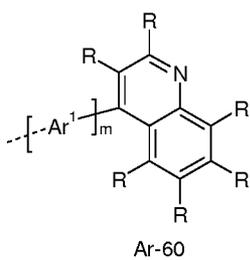
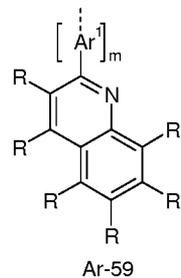
35



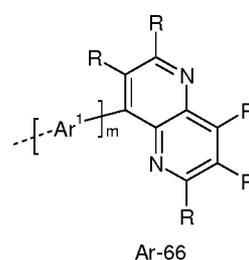
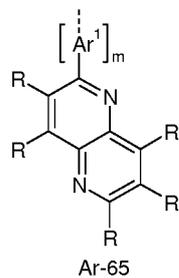
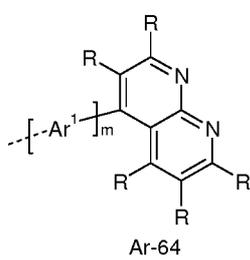
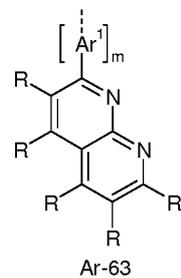
5



10

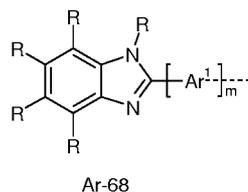
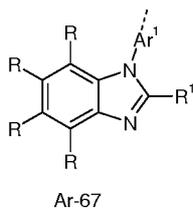


15

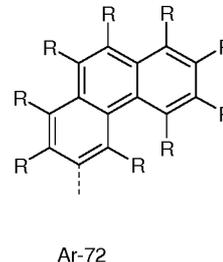
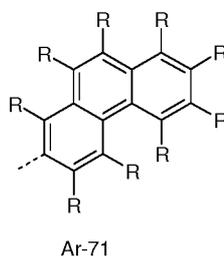
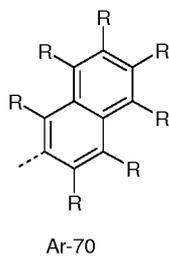
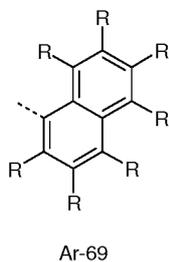


20

25

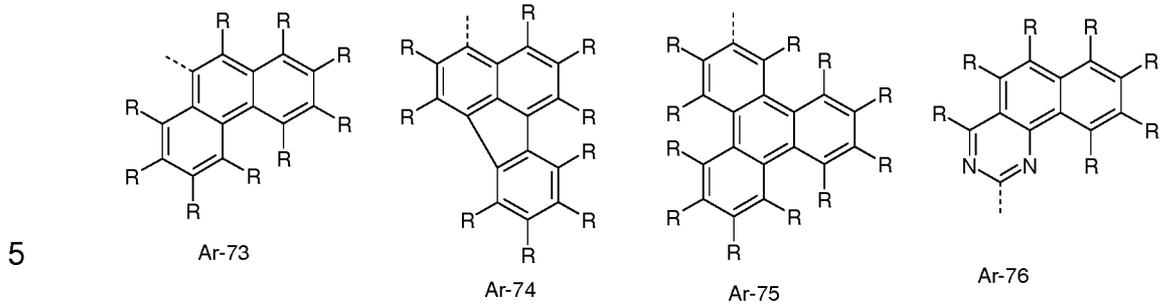


30



35

- 17 -



wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist, die gestrichelte Bindung die Bindung an das Stickstoffatom darstellt und weiterhin gilt:

10

Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

15

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R)_2$, NR, O oder S;

20

n ist 0 oder 1, wobei $n = 0$ bedeutet, dass an dieser Position keine Gruppe A gebunden ist und an die entsprechenden Kohlenstoffatome statt dessen Reste R gebunden sind;

25

m ist 0 oder 1, wobei $m = 0$ bedeutet, dass die Gruppe Ar^1 nicht vorhanden ist und dass die entsprechende aromatische bzw. heteroaromatische Gruppe direkt an das Stickstoffatom gebunden ist.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, $N(Ar^1)_2$, CN, OR^1 , einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, bevorzugt jedoch unsubstituiert ist, und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder

35

mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden, wobei es sich bevorzugt um ein aliphatisches Ringsystem handelt. Besonders bevorzugt ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, $N(Ar')_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 , bevorzugt nicht-aromatische Reste R^1 , substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt ist R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 , bevorzugt nicht-aromatische Reste R^1 , substituiert sein kann. Weiterhin kann es bevorzugt sein, dass R für eine Triaryl- bzw. -heteroarylamingruppe steht, welche durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann. Diese Gruppe ist eine Ausführungsform eines aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystems, wobei dann mehrere Aryl- bzw. Heteroarylgruppen durch ein Stickstoffatom miteinander verknüpft sind. Wenn R für eine Triaryl- bzw. -heteroarylamingruppe steht, weist diese Gruppe bevorzugt 18 bis 30 aromatische Ringatome auf und kann durch einen oder mehrere Reste R^1 , bevorzugt nicht-aromatische Reste R^1 , substituiert sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Ar' ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Ar' ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere, bevorzugt nicht-aromatische, Reste R^1 substituiert sein kann.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, OR^2 , einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

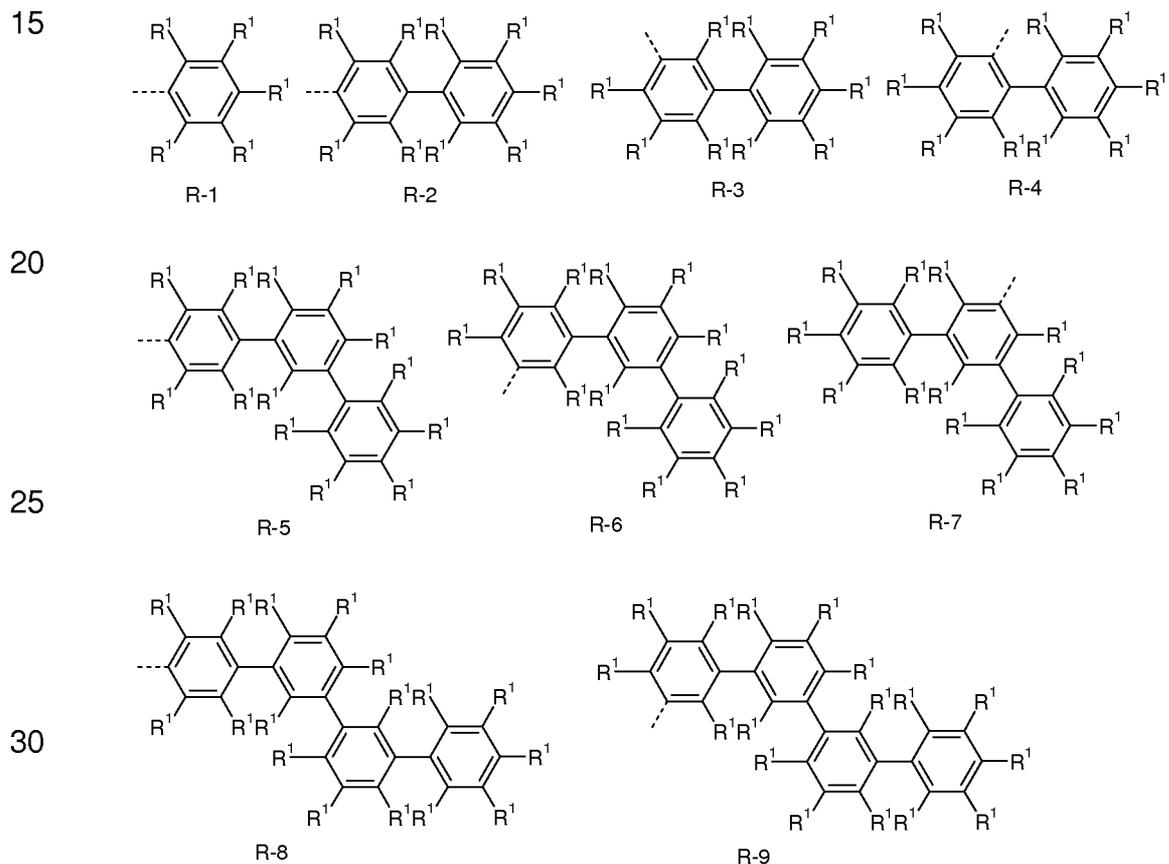
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

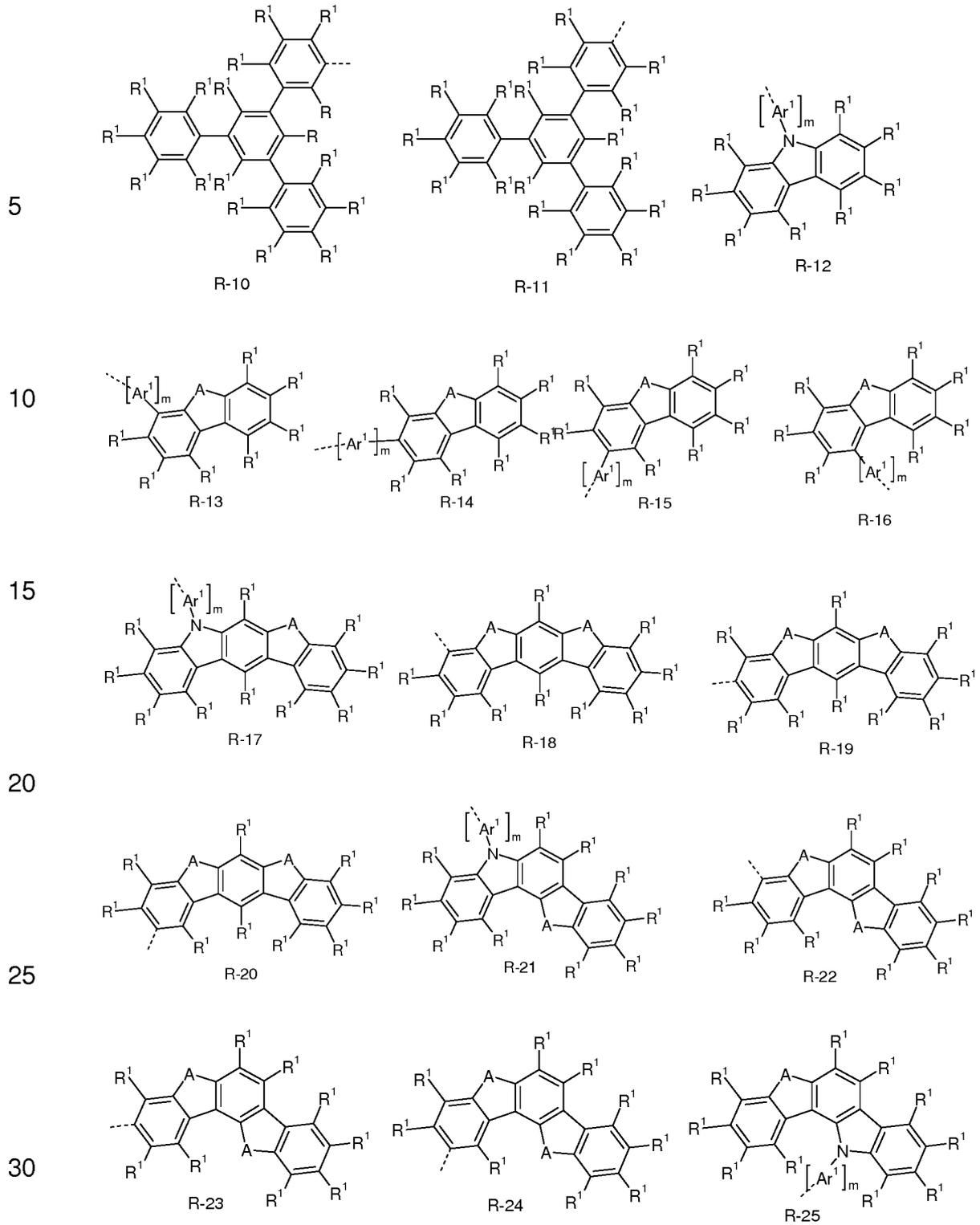
Geeignete aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme R bzw. Ar' sind ausgewählt aus Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, Fluoren, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Spirobifluoren, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Naphthalin, welches über die 1- oder 2-Position verknüpft sein kann, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carba-

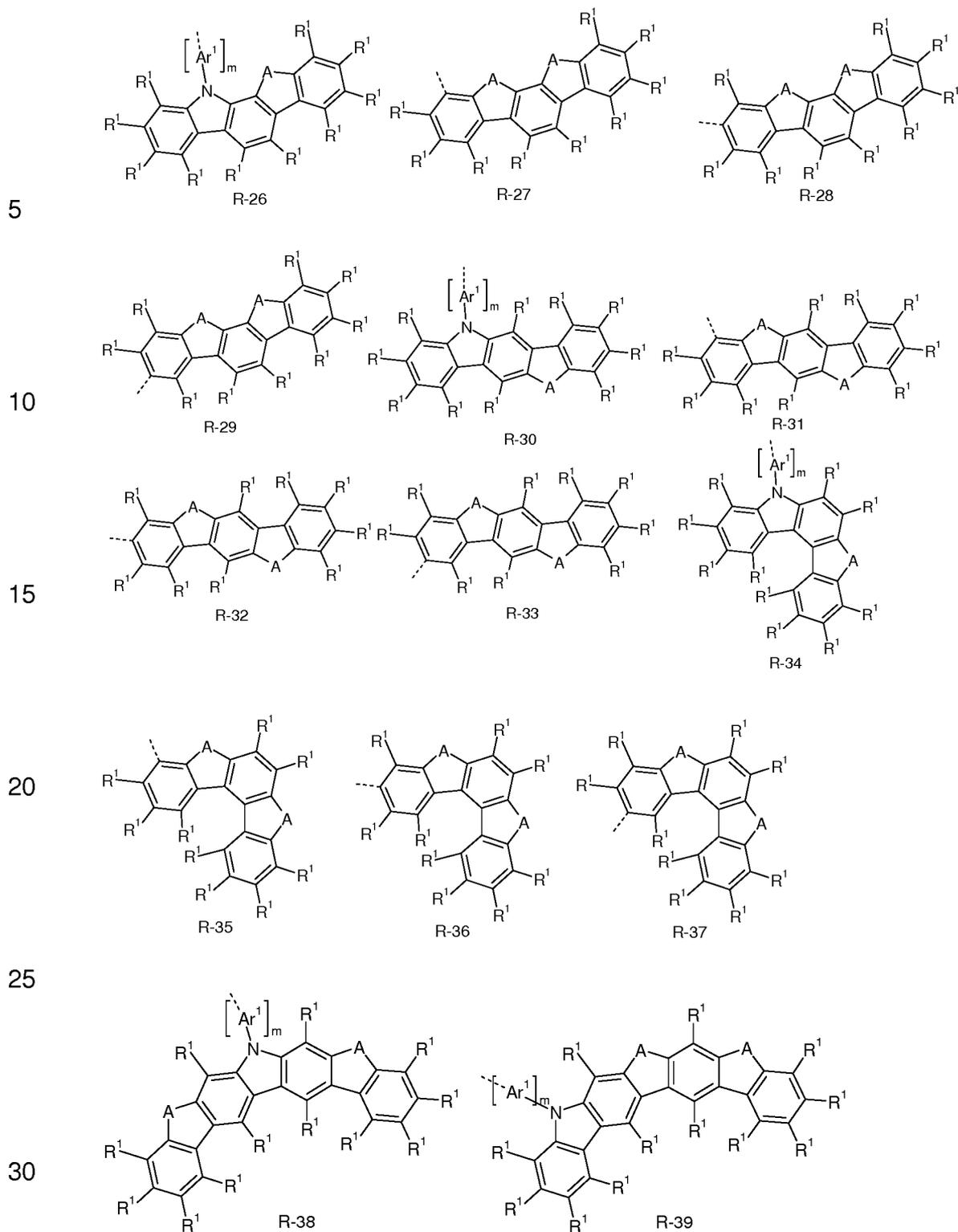
- 20 -

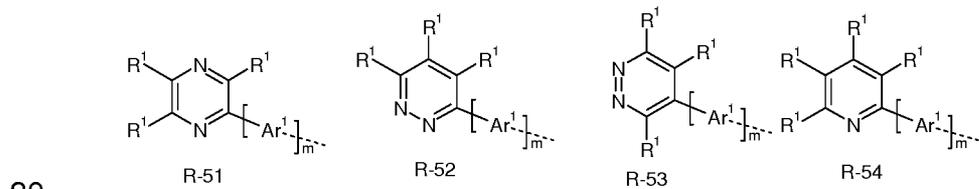
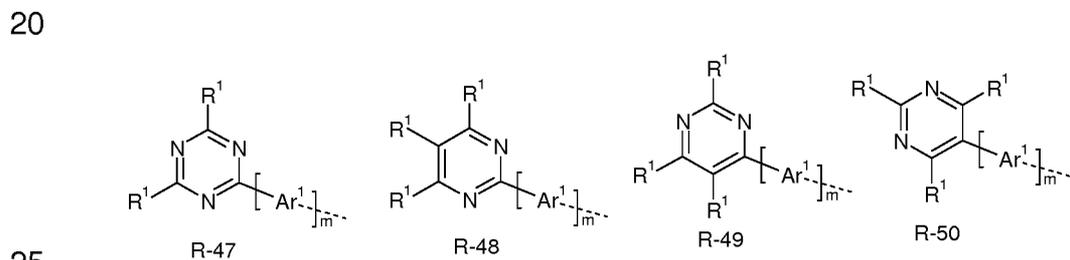
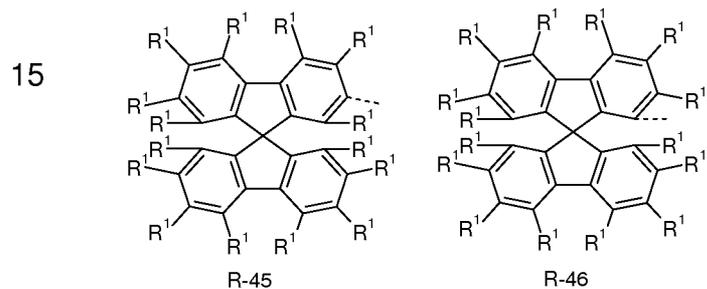
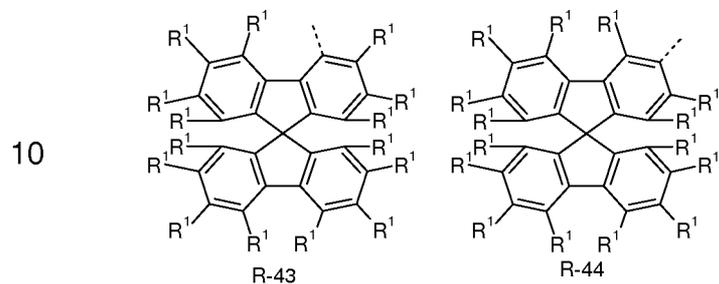
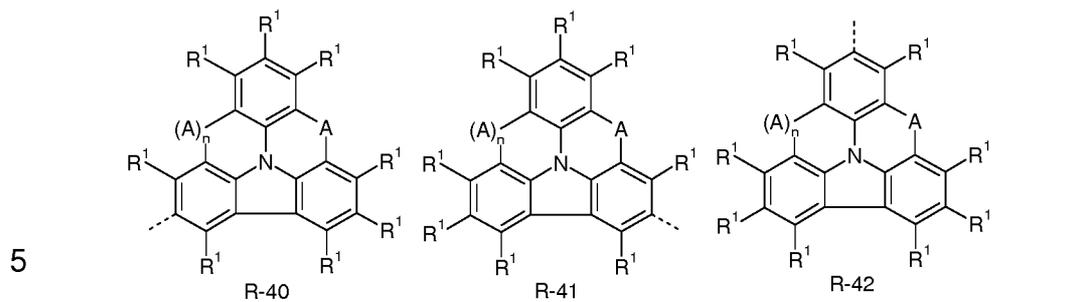
zol, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzofuran, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Dibenzothiophen, welches über die 1-, 2-, 3- oder 4-Position verknüpft sein kann, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Chinazolin, Benzimidazol, Phenanthren, Triphenylen oder einer Kombination aus zwei oder drei dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein können. Wenn R bzw. Arⁱ für eine Heteroarylgruppe, insbesondere für Triazin, Pyrimidin oder Chinazolin steht, können auch aromatische oder heteroaromatische Reste R¹ an dieser Heteroarylgruppe bevorzugt sein.

Dabei sind die Gruppen R bzw. Arⁱ bevorzugt gewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln R-1 bis R-76,

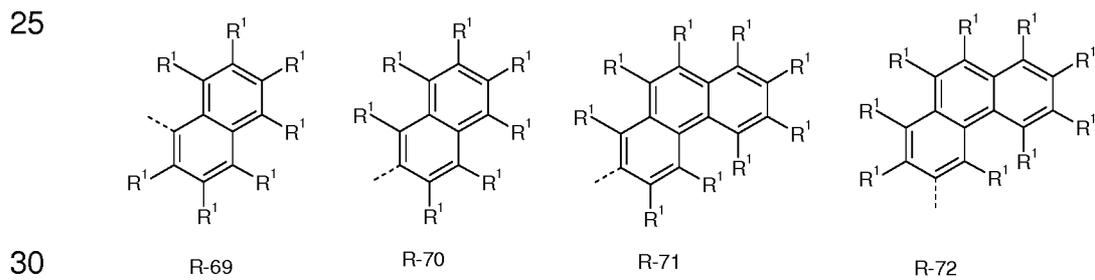
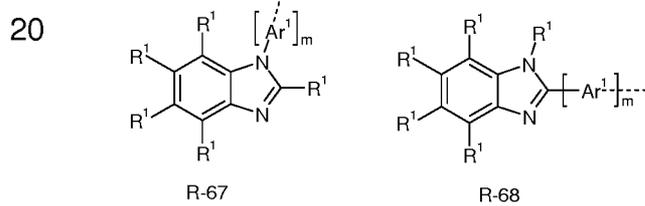
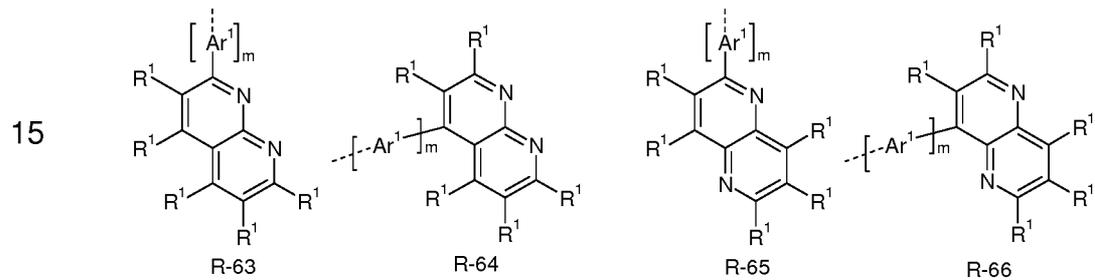
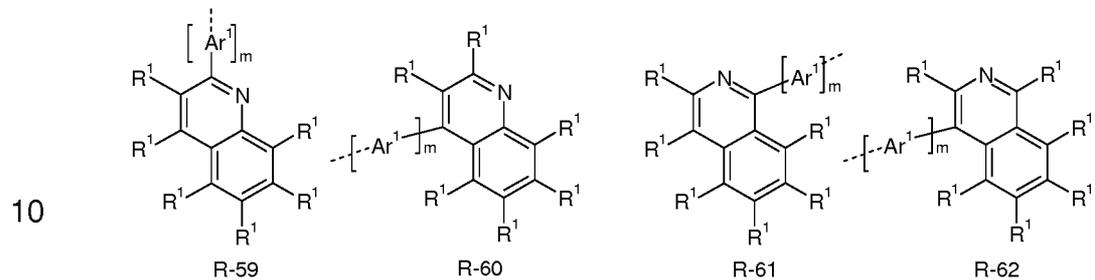
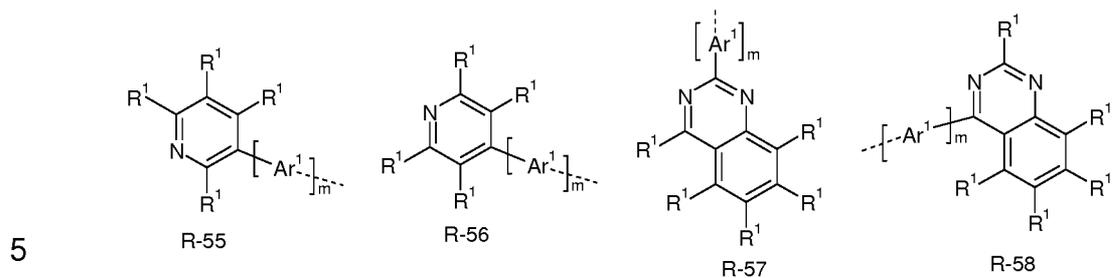






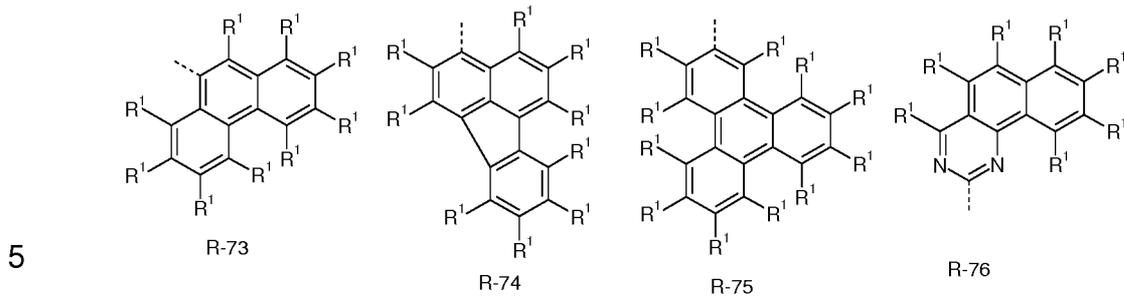


35



35

- 25 -



10 wobei R^1 die oben genannten Bedeutungen aufweist, die gestrichelte Bindung die Bindung an ein Kohlenstoffatom des Grundgerüsts in Formel (1) bzw. in den bevorzugten Ausführungsformen bzw. an das Stickstoffatom in der Gruppe $N(Ar^i)_2$ darstellt und weiterhin gilt:

15 Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$, NR^1 , O oder S;

20 n ist 0 oder 1, wobei n = 0 bedeutet, dass an dieser Position keine Gruppe A gebunden ist und an den entsprechenden Kohlenstoffatomen statt dessen Reste R^1 gebunden sind;

25 m ist 0 oder 1, wobei m = 0 bedeutet, dass die Gruppe Ar^1 nicht vorhanden ist und dass die entsprechende aromatische bzw. heteroaromatische Gruppe direkt an ein Kohlenstoffatom des Grundgerüsts in Formel (1) bzw. in den bevorzugten Ausführungsformen bzw. an das Stickstoffatom in der Gruppe $N(Ar^i)_2$ gebunden ist; mit der Maßgabe, dass m = 1 ist für die Strukturen (R-12), (R-17), (R-21), (R-25), (R-26), (R-30), (R-34), (R-38) und (R-39), wenn es sich bei diesen Gruppen um Ausführungsformen von Ar^i handelt.

30

35 Wenn die oben genannten Gruppen $Ar-1$ bis $Ar-76$ für Ar bzw. $R-1$ bis $R-76$ für R bzw. Ar^i mehrere Gruppen A aufweisen, so kommen hierfür alle Kombinationen aus der Definition von A in Frage. Bevorzugte Ausführungsformen sind dann solche, in denen eine Gruppe A für NR bzw.

- 26 -

NR¹ und die andere Gruppe A für C(R)₂ bzw. C(R¹)₂ steht oder in denen beide Gruppen A für NR bzw. NR¹ stehen oder in denen beide Gruppen A für O stehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht in Gruppen Ar, R bzw. Ar', die mehrere Gruppen A aufweisen, mindestens eine Gruppe A für C(R)₂ bzw. C(R¹)₂ oder für NR bzw. NR¹.

5

Wenn A für NR bzw. NR¹ steht, steht der Substituent R bzw. R¹, der an das Stickstoffatom gebunden ist, bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R¹ bzw. R² substituiert sein kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht dieser Substituent R bzw. R¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, welches keine kondensierten Arylgruppen oder Heteroarylgruppen, in denen zwei oder mehr aromatische bzw. heteroaromatische 6-Ring-Gruppen direkt aneinander ankondensiert sind, aufweist, und welches jeweils auch durch einen oder mehrere Reste R¹ bzw. R² substituiert sein kann. Besonders bevorzugt sind Phenyl, Biphenyl, Terphenyl und Quaterphenyl mit Verknüpfungsmustern, wie vorne für Ar-1 bis Ar-11 bzw. R-1 bis R-11 aufgeführt, wobei diese Strukturen durch einen oder mehrere Reste R¹ bzw. R² substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

10

15

20

Wenn A für C(R)₂ bzw. C(R¹)₂ steht, stehen die Substituenten R bzw. R¹, die an dieses Kohlenstoffatom gebunden sind, bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder für eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R¹ bzw. R² substituiert sein kann. Ganz besonders bevorzugt steht R bzw. R¹ für eine Methylgruppe oder für eine Phenylgruppe. Dabei können die Reste R bzw. R¹ auch miteinander ein Ringsystem bilden, was zu einem Spirosystem führt.

25

30

35

- 27 -

Weitere geeignete Gruppen Ar, R bzw. Ar' sind Gruppen der Formel -Ar⁴-N(Ar²)(Ar³), wobei Ar², Ar³ und Ar⁴ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen stehen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann. Für Ar ergibt sich eine solche Gruppe, indem die Gruppe Ar mit einer Gruppe N(Ar')₂ substituiert ist. Dabei beträgt die Gesamtzahl der aromatischen Ringatome von Ar², Ar³ und Ar⁴ maximal 60 und bevorzugt maximal 40.

Dabei können Ar⁴ und Ar² miteinander und/oder Ar² und Ar³ miteinander auch durch eine Gruppe, ausgewählt aus C(R¹)₂, NR¹, O oder S, verbunden sein. Bevorzugt erfolgt die Verknüpfung von Ar⁴ und Ar² miteinander bzw. von Ar² und Ar³ miteinander jeweils ortho zur Position der Verknüpfung mit dem Stickstoffatom. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind keine der Gruppen Ar², Ar³ bzw. Ar⁴ miteinander verbunden.

Bevorzugt ist Ar⁴ ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Ar⁴ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ortho-, meta- oder para-Phenylen oder ortho-, meta- oder para-Biphenyl, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind. Ganz besonders bevorzugt ist Ar⁴ eine unsubstituierte Phenylengruppe.

Bevorzugt sind Ar² und Ar³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann. Besonders bevorzugte Gruppen Ar² bzw. Ar³ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Fluorenyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Spiro-bifluorenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazol, 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuran, 1-, 2-, 3- oder 4-Di-

benzothiophen, Indenocarbazol, Indolocarbazol, 2-, 3- oder 4-Pyridin, 2-, 4- oder 5-Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Phenanthren, Triphenylen oder Kombinationen aus zwei, drei oder vier dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können. Besonders bevorzugt stehen Ar^2 und Ar^3 gleich oder verschieden bei
5 jedem Auftreten für ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, insbesondere ausgewählt aus den Gruppen bestehend aus Benzol, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtem Quaterphenyl, Fluoren, insbesondere 1-, 2-, 3- oder 4-Fluoren, oder Spirobifluoren, insbesondere 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluoren.

Dabei haben die Alkylgruppen in erfindungsgemäßen Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, bevorzugt nicht mehr als fünf C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 C-Atome, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 1 C-Atom. Für Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, eignen sich auch Verbindungen, die mit Alkylgruppen, insbesondere verzweigten Alkylgruppen, mit bis zu 10 C-Atomen
20 substituiert sind oder die mit Oligoarylgruppen, beispielsweise ortho-, meta-, para- oder verzweigten Terphenyl- oder Quaterphenylgruppen, substituiert sind.

Wenn die Verbindungen der Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter oder in einer Schicht, die direkt an eine phosphoreszierende Schicht angrenzt, verwendet werden, ist es weiterhin bevorzugt, wenn die Verbindung keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen enthält, in denen mehr als zwei Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die Reste Ar , R , Ar' , R^1 und R^2 keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen enthalten, in denen zwei oder mehr Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind. Eine Ausnahme hiervon bilden Phenanthren und Triphenylen, die aufgrund ihrer hohen Triplettenergie trotz der Anwesenheit kondensierter aromatischer Sechsringe bevorzugt sein können.
35

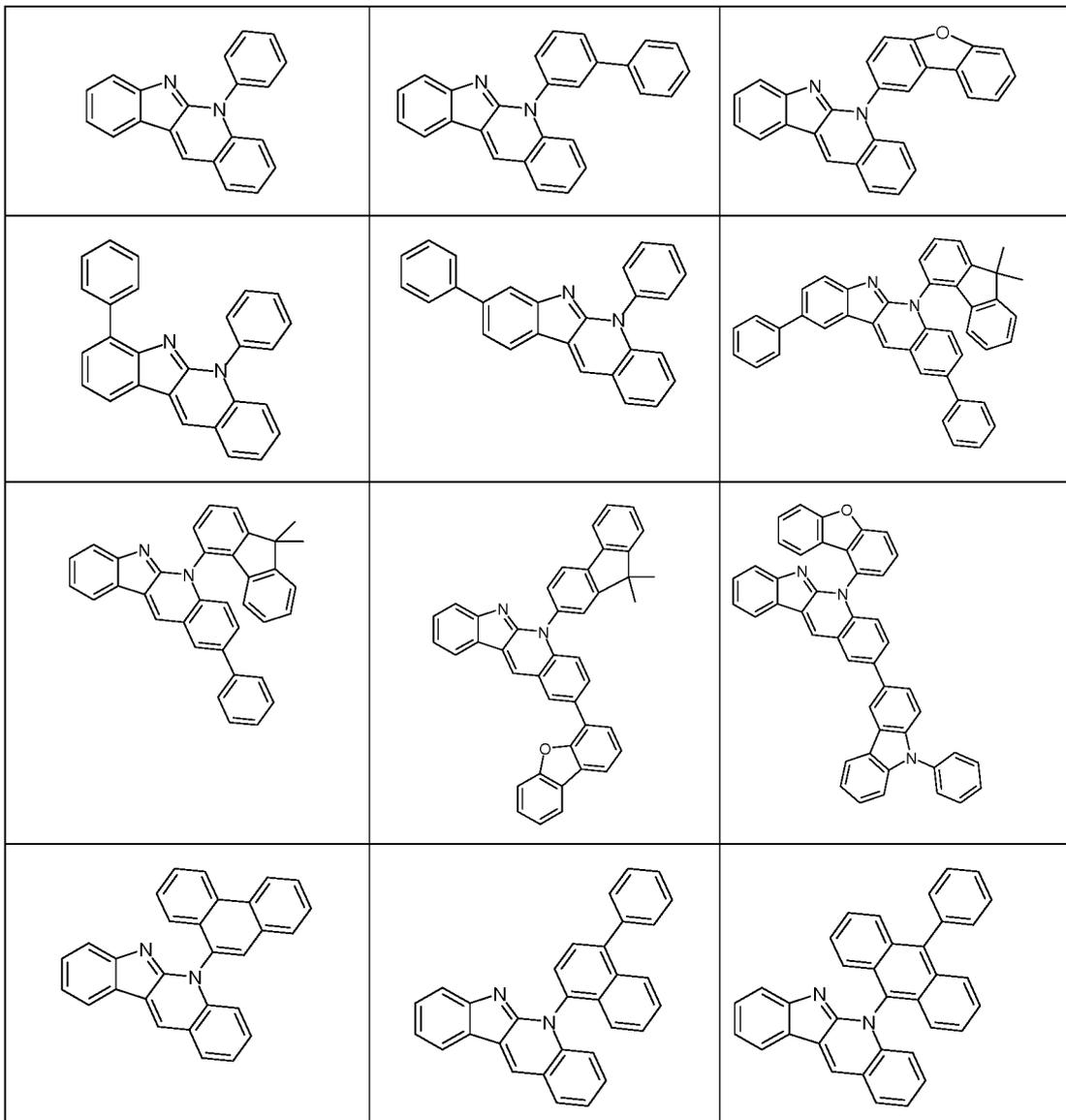
- 29 -

Die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen können beliebig innerhalb der in Anspruch 1 definierten Einschränkungen miteinander kombiniert werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auf.

5

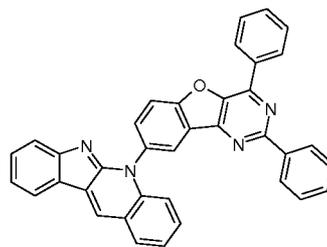
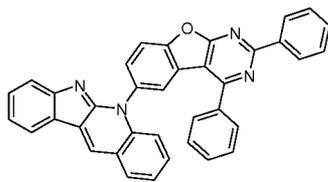
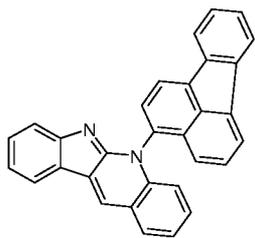
Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen.

10

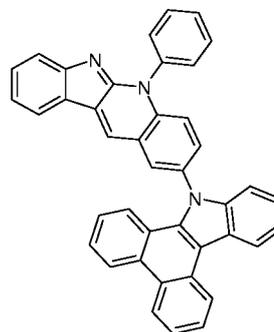
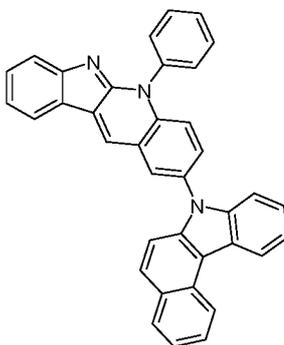
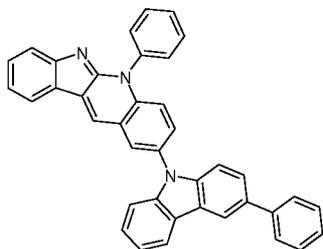


35

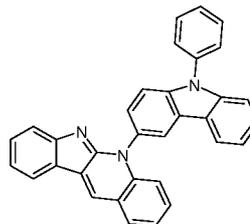
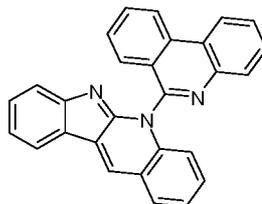
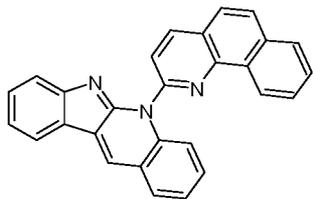
5



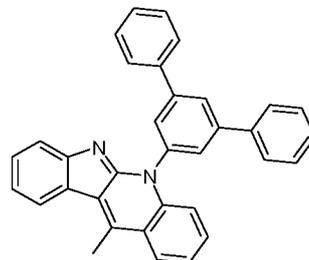
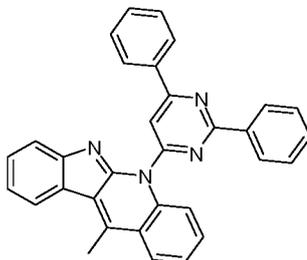
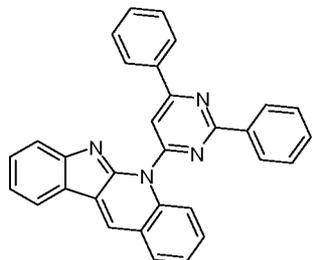
10



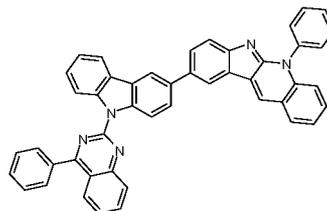
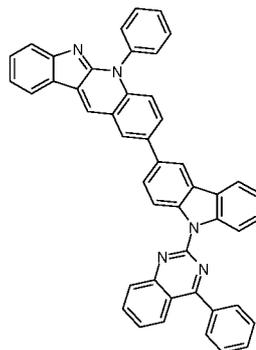
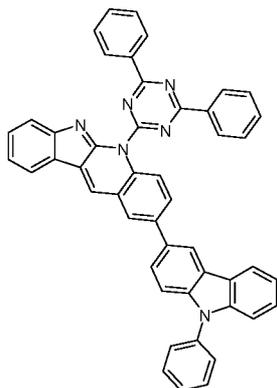
15



20



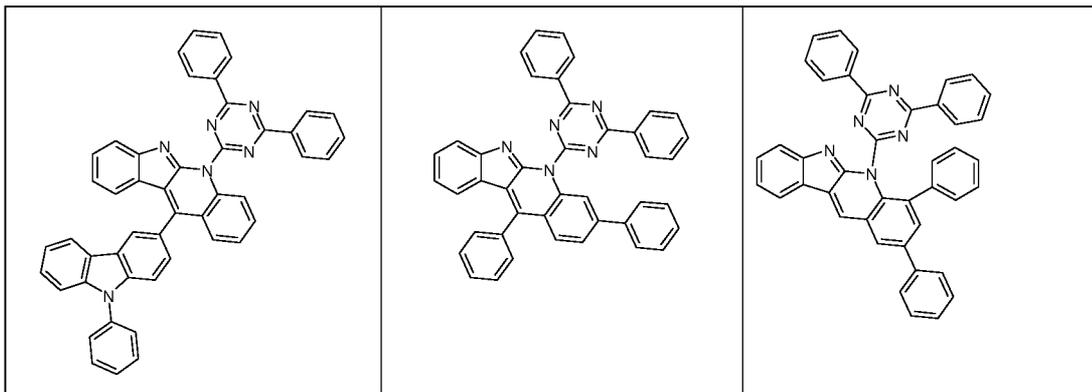
25



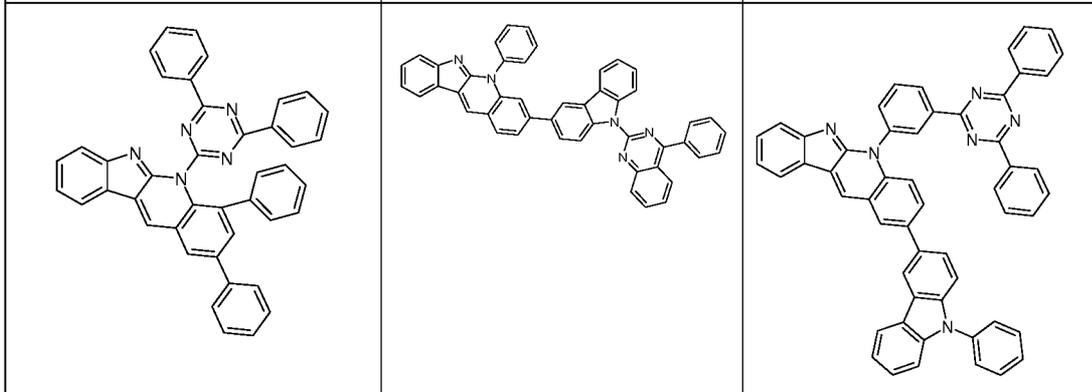
30

35

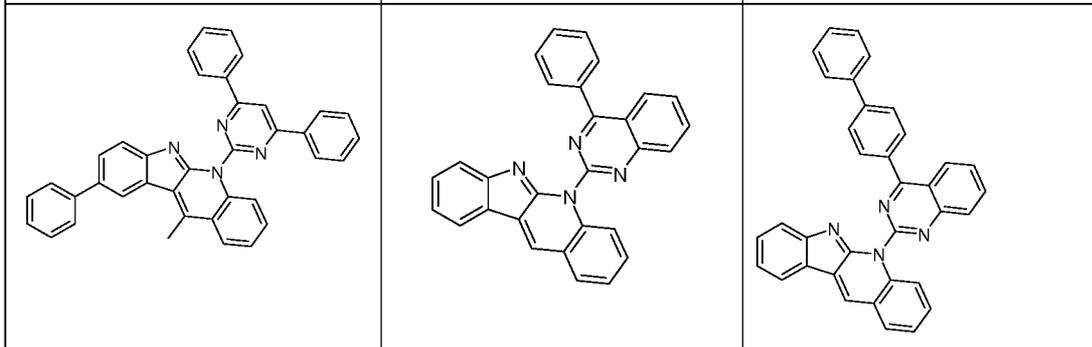
5



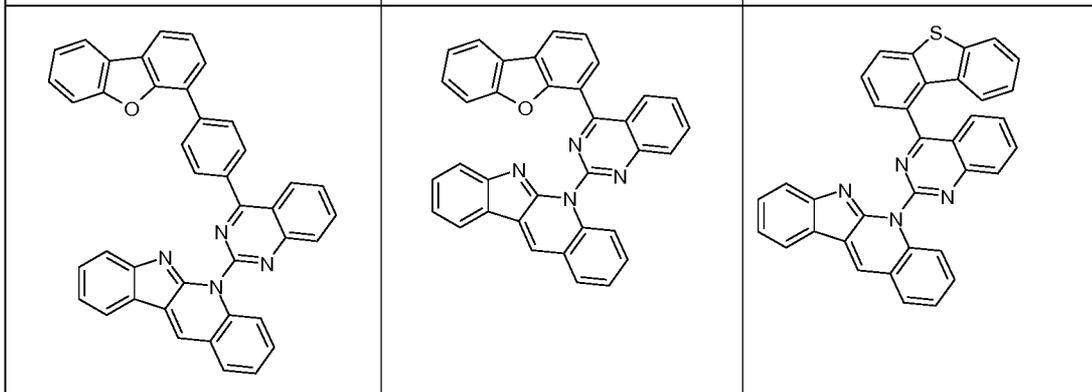
10



15



20



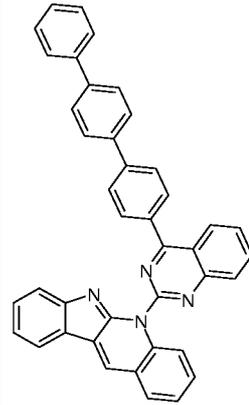
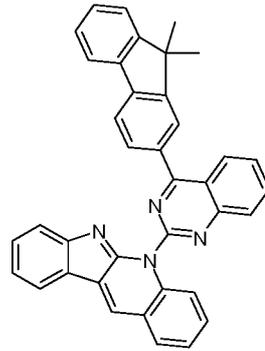
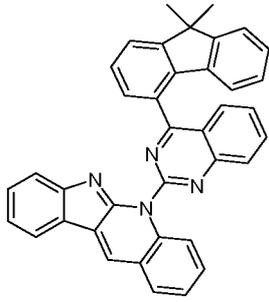
25



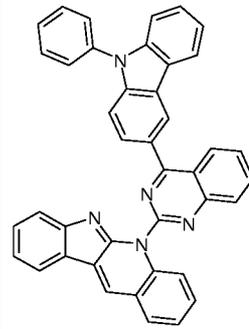
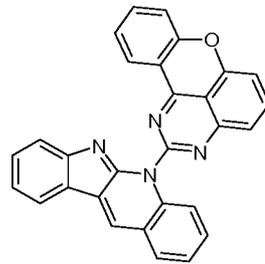
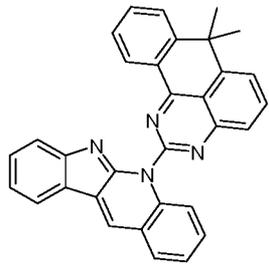
30

35

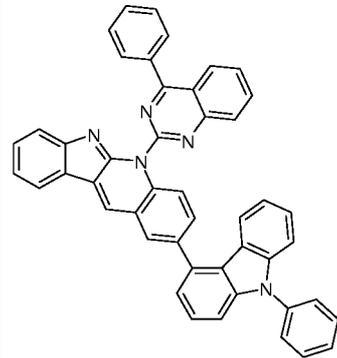
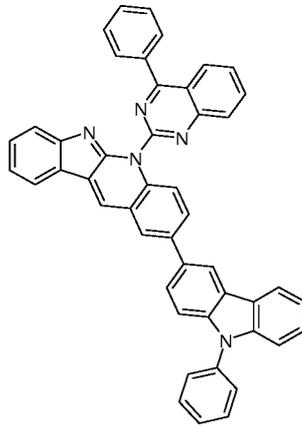
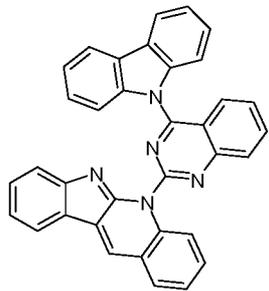
5



10



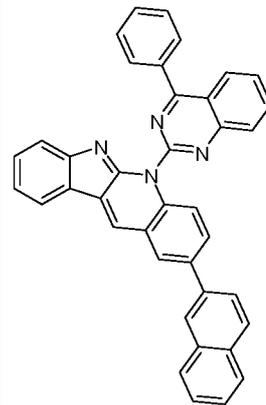
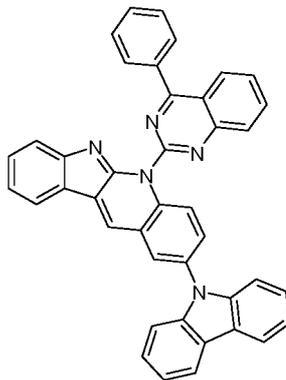
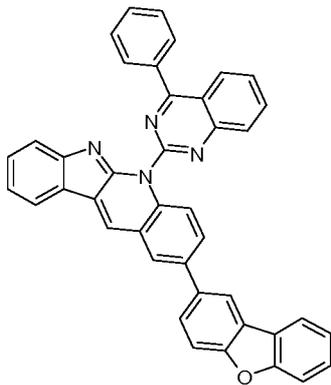
15



20

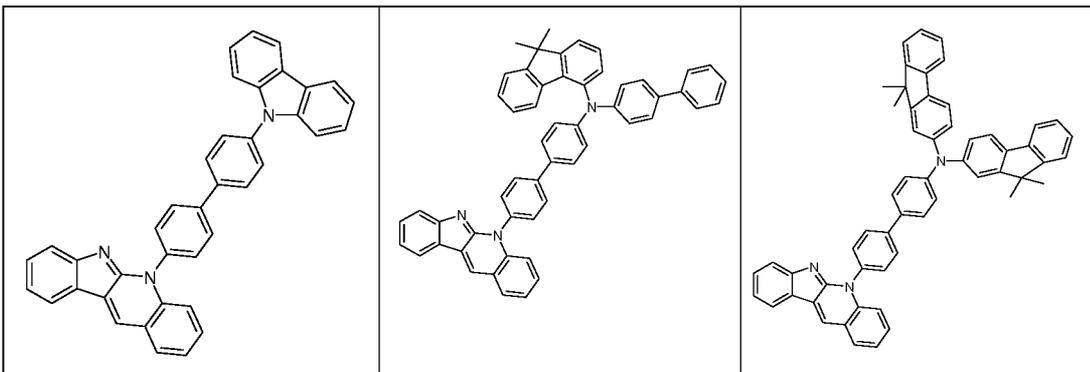
25

30

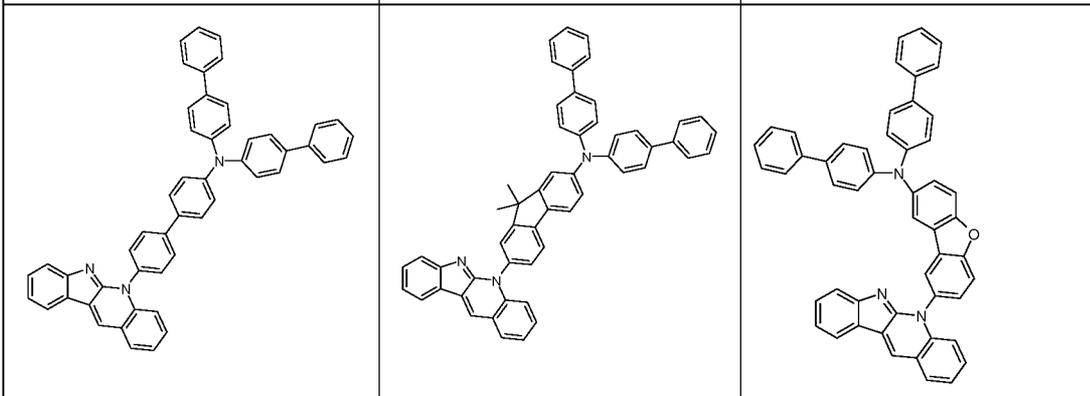


35

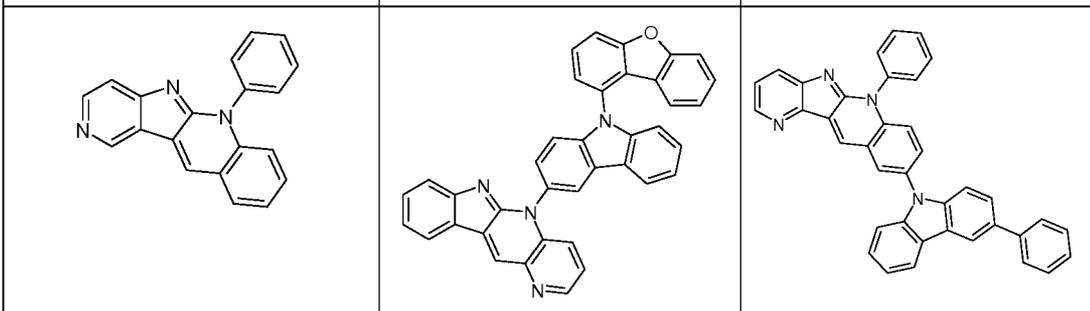
5



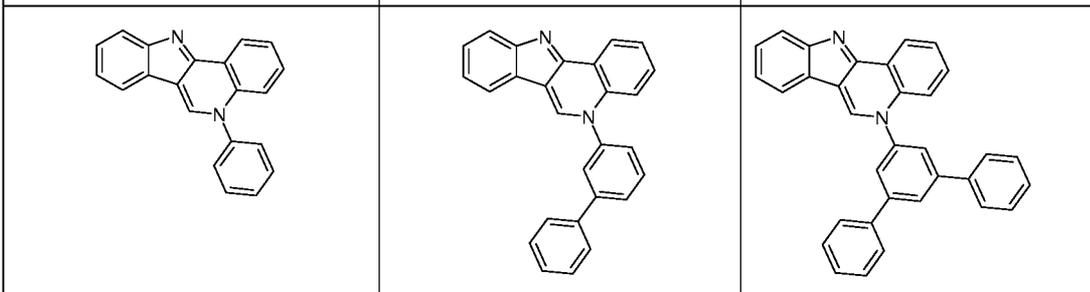
10



15



20

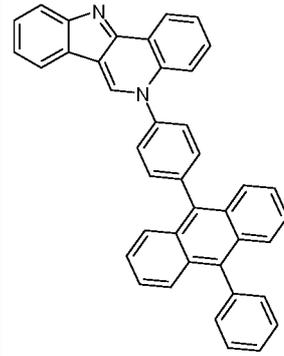
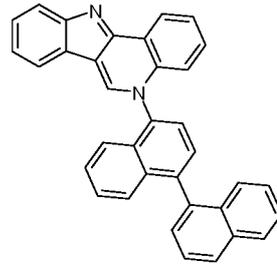
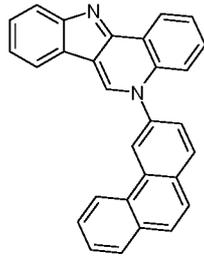


25

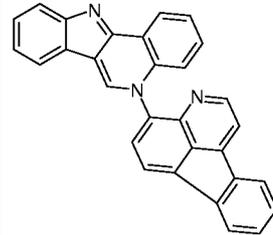
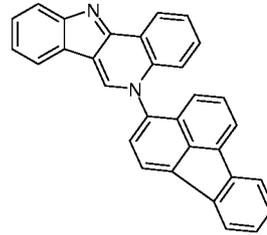
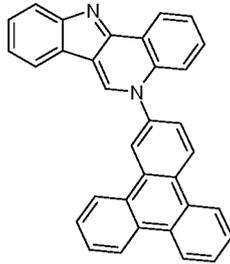
30

35

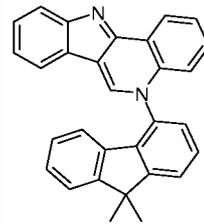
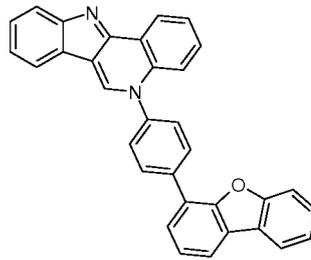
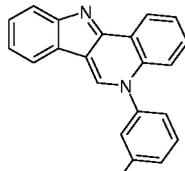
5



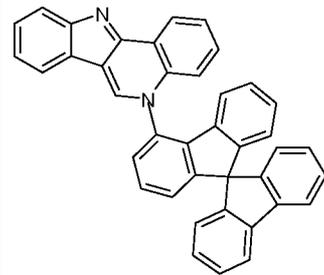
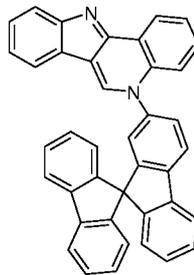
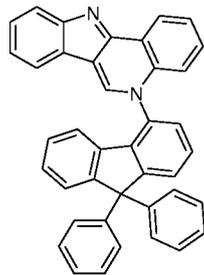
10



15

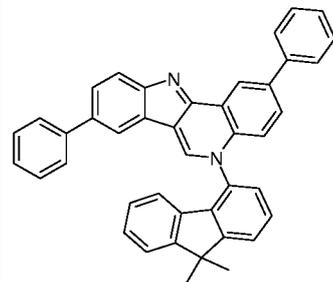
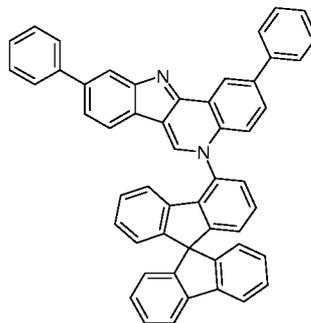
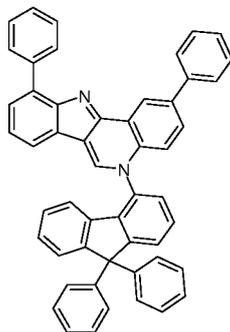


20



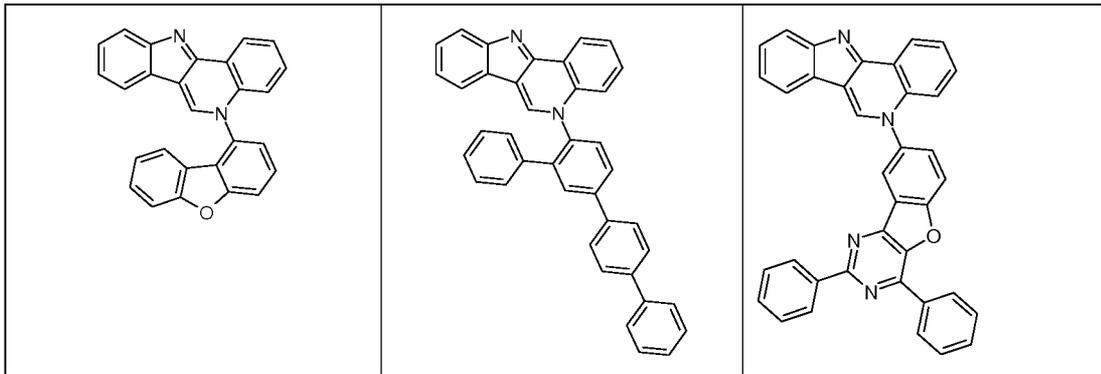
25

30

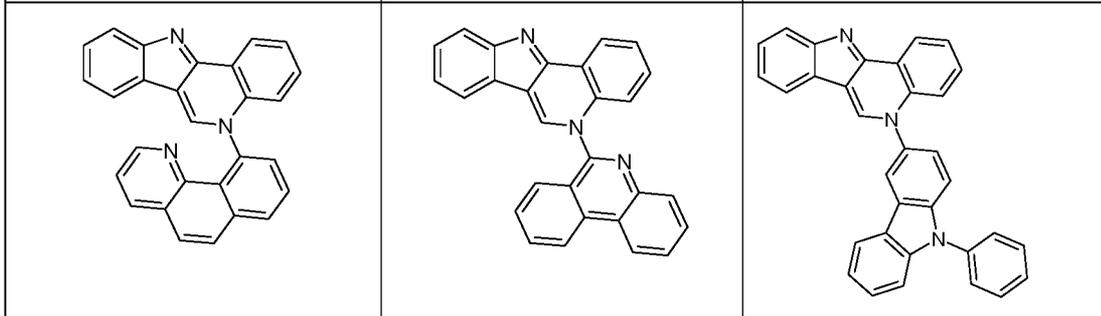


35

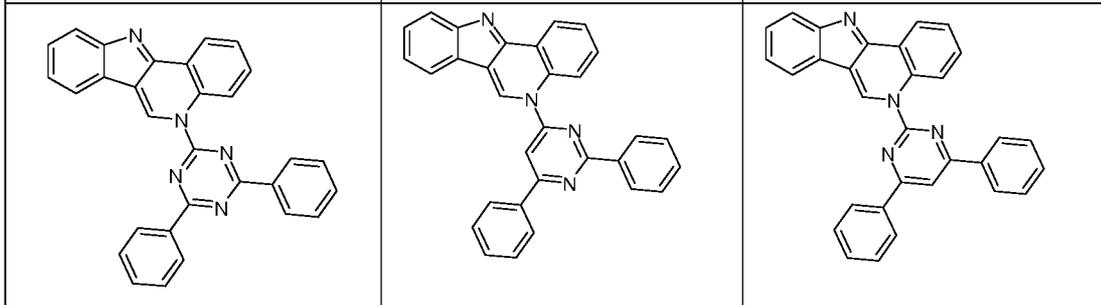
5



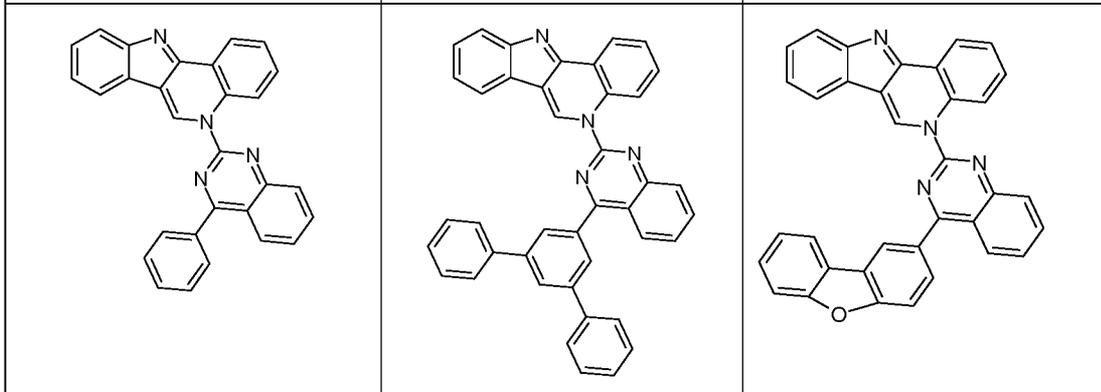
10



15

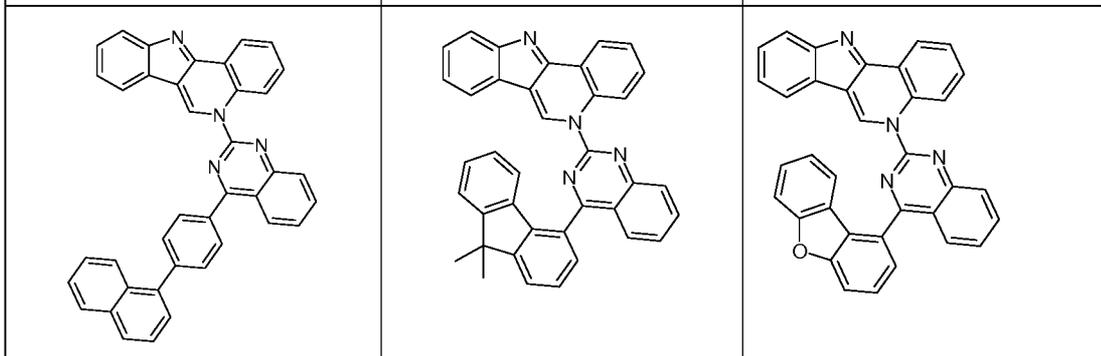


20



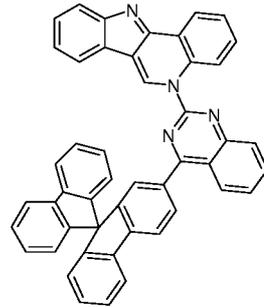
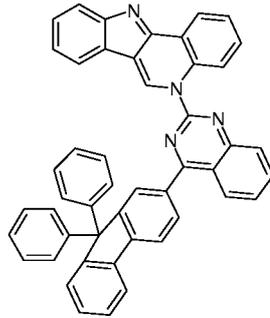
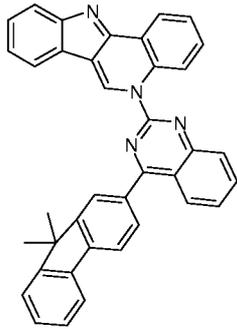
25

30

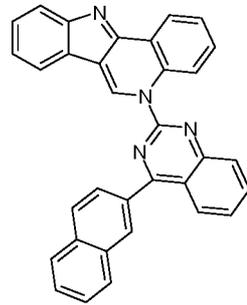
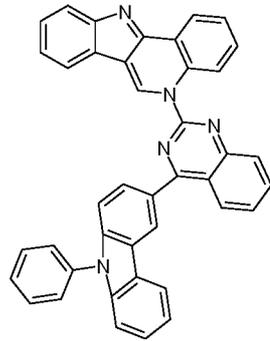
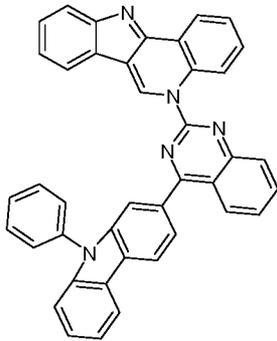


35

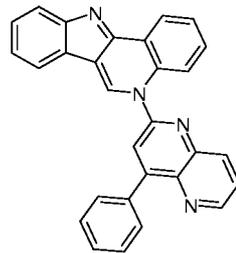
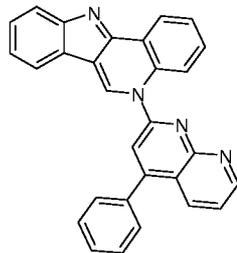
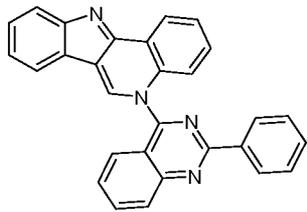
5



10

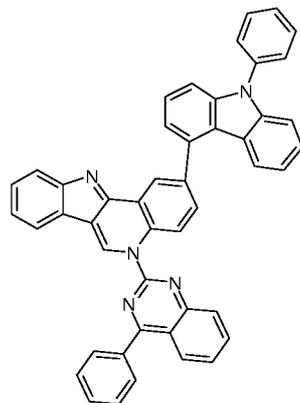
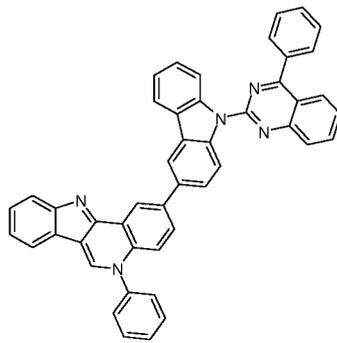
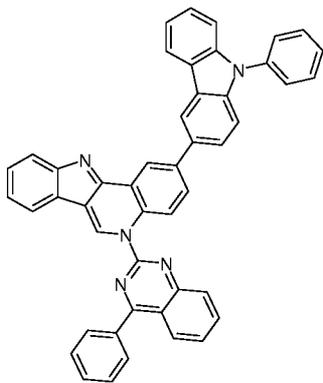


15



20

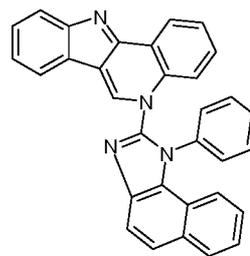
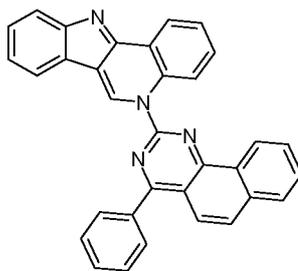
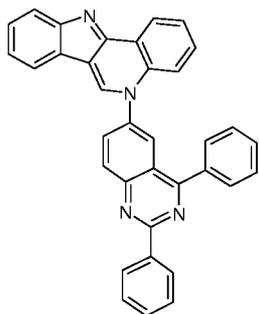
25



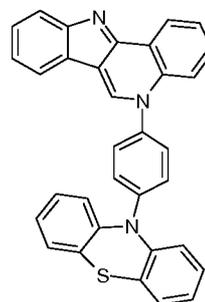
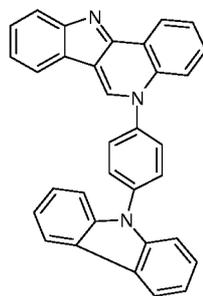
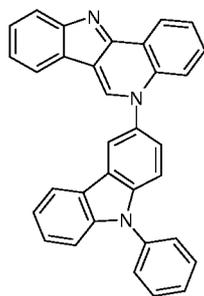
30

35

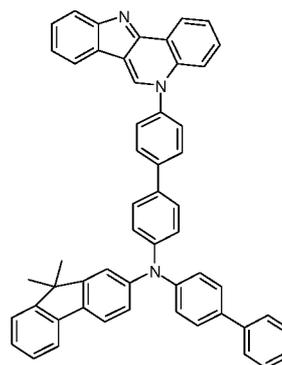
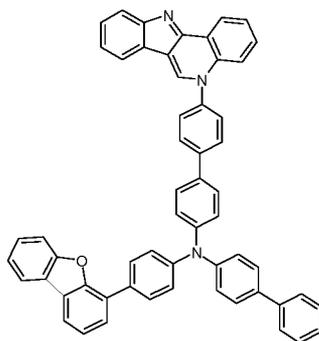
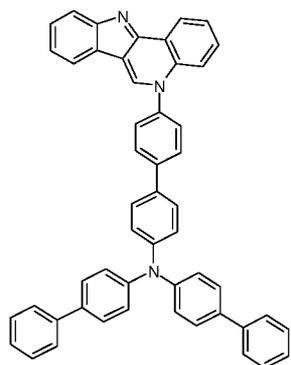
5



10

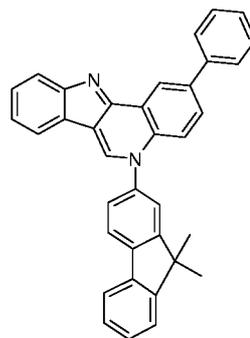
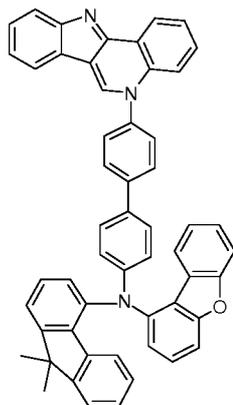
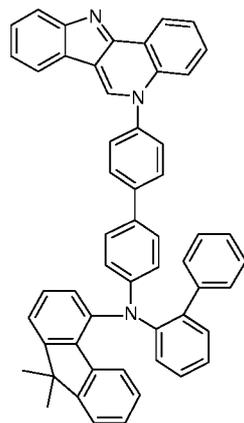


15



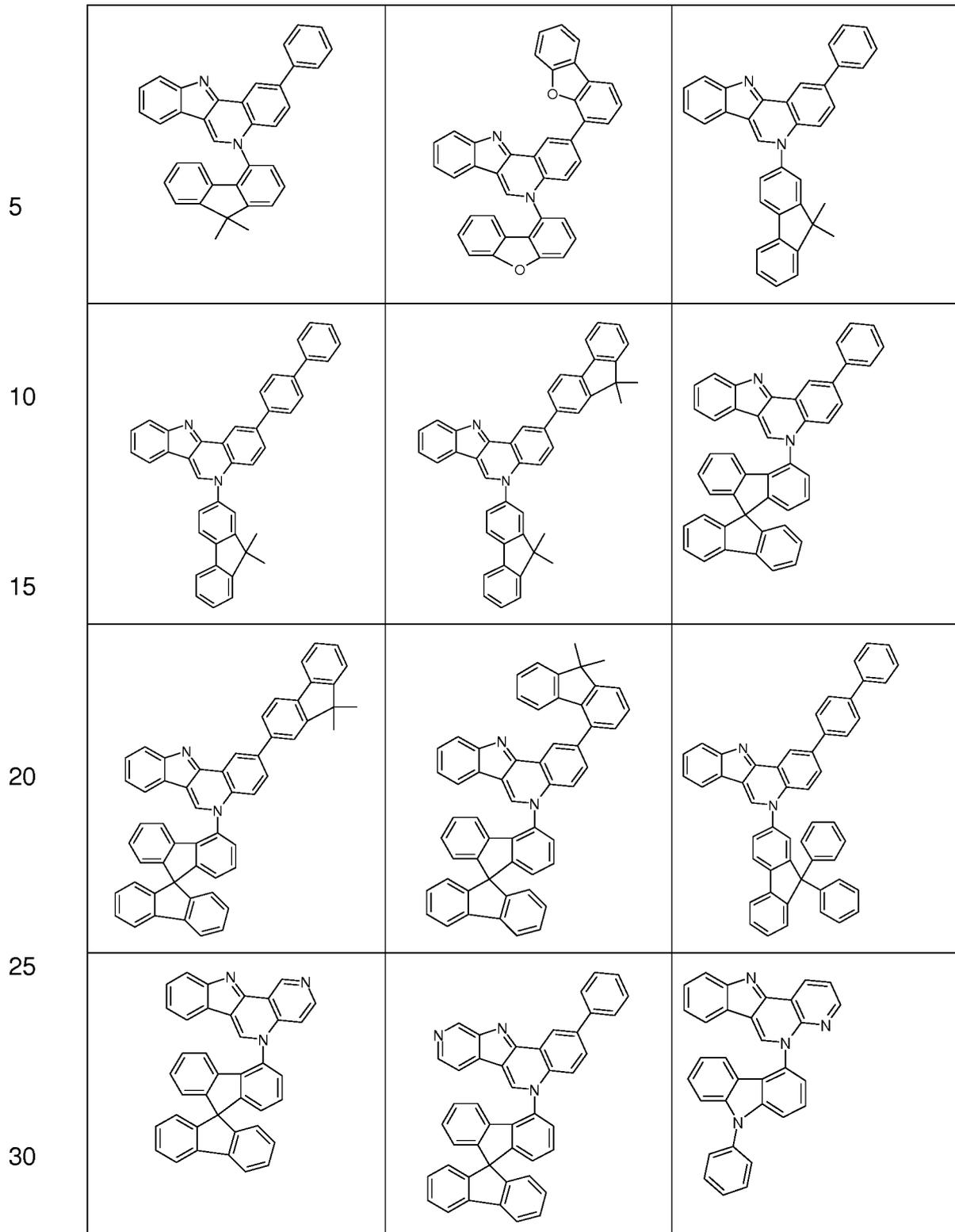
20

25



30

35



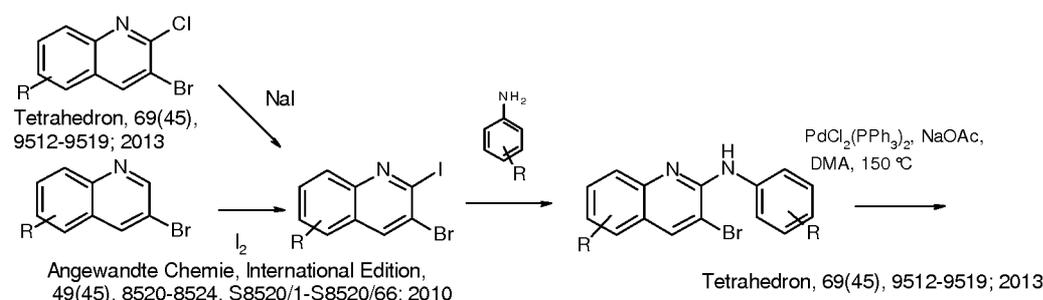
Die Synthese der Grundstrukturen der erfindungsgemäßen Verbindungen
 35 ist literaturbekannt. So können Verbindungen der Formel (3) beispiels-
 weise synthetisiert werden, wie in Schema 1 dargestellt, ausgehend von

einem gegebenenfalls substituierten Brom-iod-chinolin. Dieses wird in einer Buchwald- oder Ullmann-Kupplung umgesetzt mit einem gegebenenfalls substituierten Anilin. Durch Cyclisierung unter Palladiumkatalyse erfolgt die Synthese des Grundgerüsts der Verbindungen der Formel (3). In einem letzten Schritt wird durch eine Buchwald- oder Ullmann-Kupplung mit einem Aryl- bzw. Heteroaryl bromid- oder iodid die Gruppe Ar eingeführt.

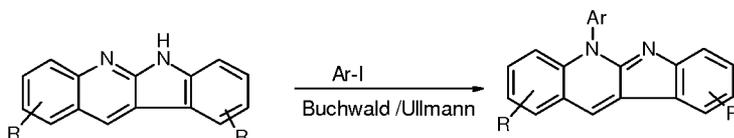
Schema 1 (die Literaturstellen beziehen sich auf die Synthesen der Edukte sowie der entsprechenden allgemeinen Umsetzungen):

10

15



20

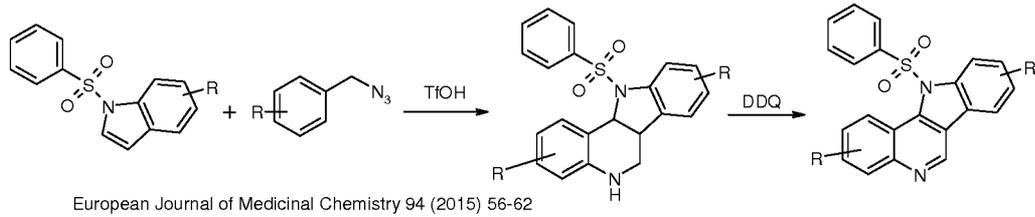


Die Synthese von Verbindungen gemäß Formel (4) kann durchgeführt werden, wie in Schema 2 oder 3 dargestellt. So kann das Grundgerüst der Verbindungen der Formel (4) durch Umsetzung eines gegebenenfalls substituierten Indols mit Benzylazid gebildet werden, gefolgt von Oxidation zum entsprechenden heteroaromatischen System, wie in Schema 2 dargestellt. In einem letzten Schritt wird durch eine Buchwald- oder Ullmann-Kupplung mit einem Aryl- bzw. Heteroaryl bromid- oder -iodid die Gruppe Ar eingeführt. Alternativ kann die Synthese durch eine Cyclisierungsreaktion mit Phenylhydraziniumchlorid erfolgen, wie in Schema 3 dargestellt, wobei hier die Gruppe Ar bereits mit der Ausgangsverbindung eingeführt wird.

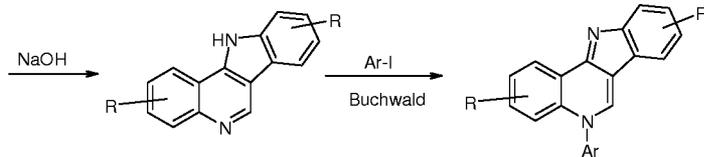
Schema 2 (die Literaturstelle bezieht sich auf die Synthese des Grundgerüsts ohne die Gruppe Ar):

35

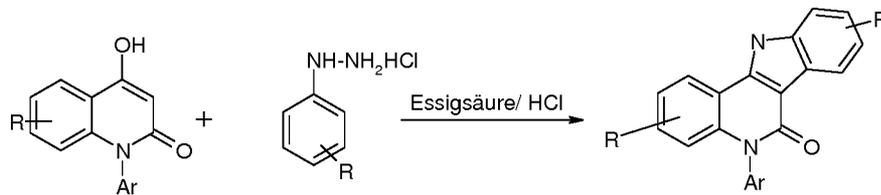
- 40 -



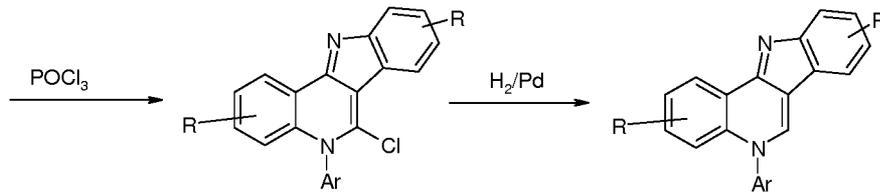
5



10

Schema 3:

15



20

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich.

25

Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol,

35

- 41 -

5 Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan, 2-Methylbiphenyl, 3-Methylbiphenyl, 1-Methylnaphthalin, 1-Ethyl-naphthalin, Ethyloctanoat, Sebacinsäure-diethylester, Octyloctanoat, Heptylbenzol, Menthyl-isovalerat, Cyclohexylhexanoat oder Mischungen dieser Lösemittel.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann
15 aber auch mindestens eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise eine emittierende Verbindung und/oder ein weiteres Matrixmaterial. Geeignete emittierende Verbindungen und weitere Matrixmaterialien sind hinten im Zusammenhang mit der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung aufgeführt. Diese weitere Verbindung kann auch
20 polymer sein.

25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für die Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

35 Ein nochmals weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung.

- 42 -

Eine elektronische Vorrichtung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei auch anorganische Materialien enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

5

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen (DSSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“, bevorzugt aber organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), besonders bevorzugt phosphoreszierenden OLEDs.

10

15

20

25

30

35

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren

oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen. Es kann sich bei der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung auch um eine Tandem-OLED handeln, insbesondere für weiß emittierende OLEDs.

5

Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter oder für Emitter, die TADF (thermally activated delayed fluorescence) zeigen, insbesondere für phosphoreszierende Emitter. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial enthält. Weiterhin kann die erfindungsgemäße Verbindung auch in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Exzitonenblockierschicht eingesetzt werden.

10

15

20

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für eine phosphoreszierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Komplexe mit Übergangsmetallen oder Lanthaniden, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

25

30

Die Mischung aus der erfindungsgemäßen Verbindung und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise

35

zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der erfindungsgemäßen Verbindung bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

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. Geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder WO 2013/041176, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109, WO 2011/000455, WO 2013/041176 oder WO 2013/056776, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754, WO 2008/056746, WO 2010/015306, WO 2011/057706, WO 2011/060859 oder WO 2011/060877, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, verbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß WO 2011/042107, WO 2011/060867, WO 2011/088877 und WO 2012/143080, Triphenylenderivate, z. B. gemäß WO 2012/048781, oder Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2015/169412, WO 2016/015810, WO 2016/023608, WO 2017/148564 oder WO 2017/148565. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden

- 45 -

sein oder eine Verbindung, die nicht oder nicht in wesentlichem Umfang am Ladungstransport teilnimmt, wie beispielsweise in WO 2010/108579 beschrieben.

5 Insbesondere eignen sich in Kombination mit der erfindungsgemäßen Verbindung als Co-Matrix-Material Verbindungen, welche eine große Bandlücke aufweisen und selber nicht oder zumindest nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport der emittierenden Schicht teilnehmen. Es handelt sich bei solchen Materialien bevorzugt um reine Kohlenwasserstoffe. Beispiele für solche Materialien finden sich beispielsweise in
10 der WO 2009/124627 oder in der WO 2010/006680.

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

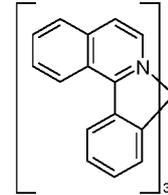
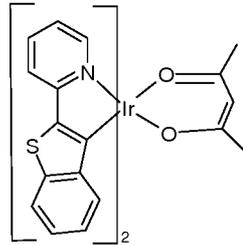
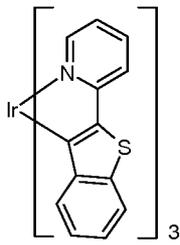
Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen
25 WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO 2011/066898, WO 2011/157339, WO 2012/007086, WO 2014/008982,
30 WO 2014/023377, WO 2014/094961, WO 2014/094960, WO 2015/036074, WO 2015/104045, WO 2015/117718, WO 2016/015815, WO 2016/124304, WO 2017/032439 und der noch nicht offen gelegten Anmeldung EP 16179378.1 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik
35 für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem

- 46 -

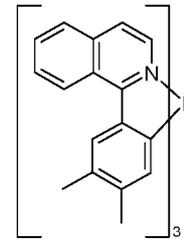
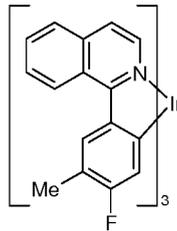
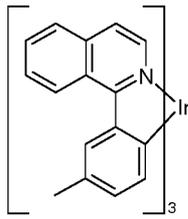
Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

Beispiele für phosphoreszierende Dotanden sind nachfolgend aufgeführt.

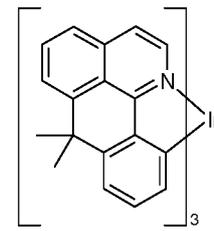
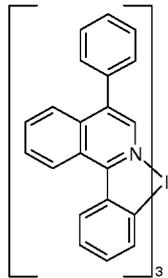
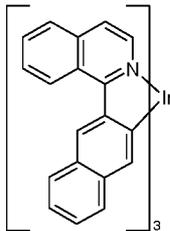
5



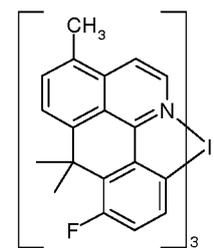
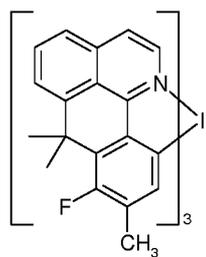
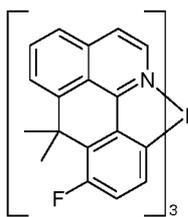
10



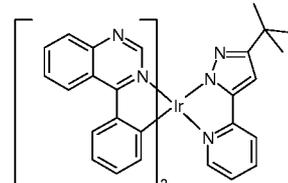
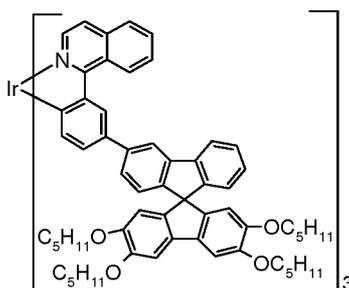
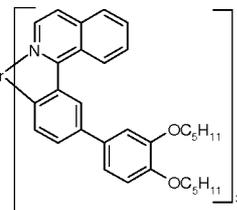
15



20

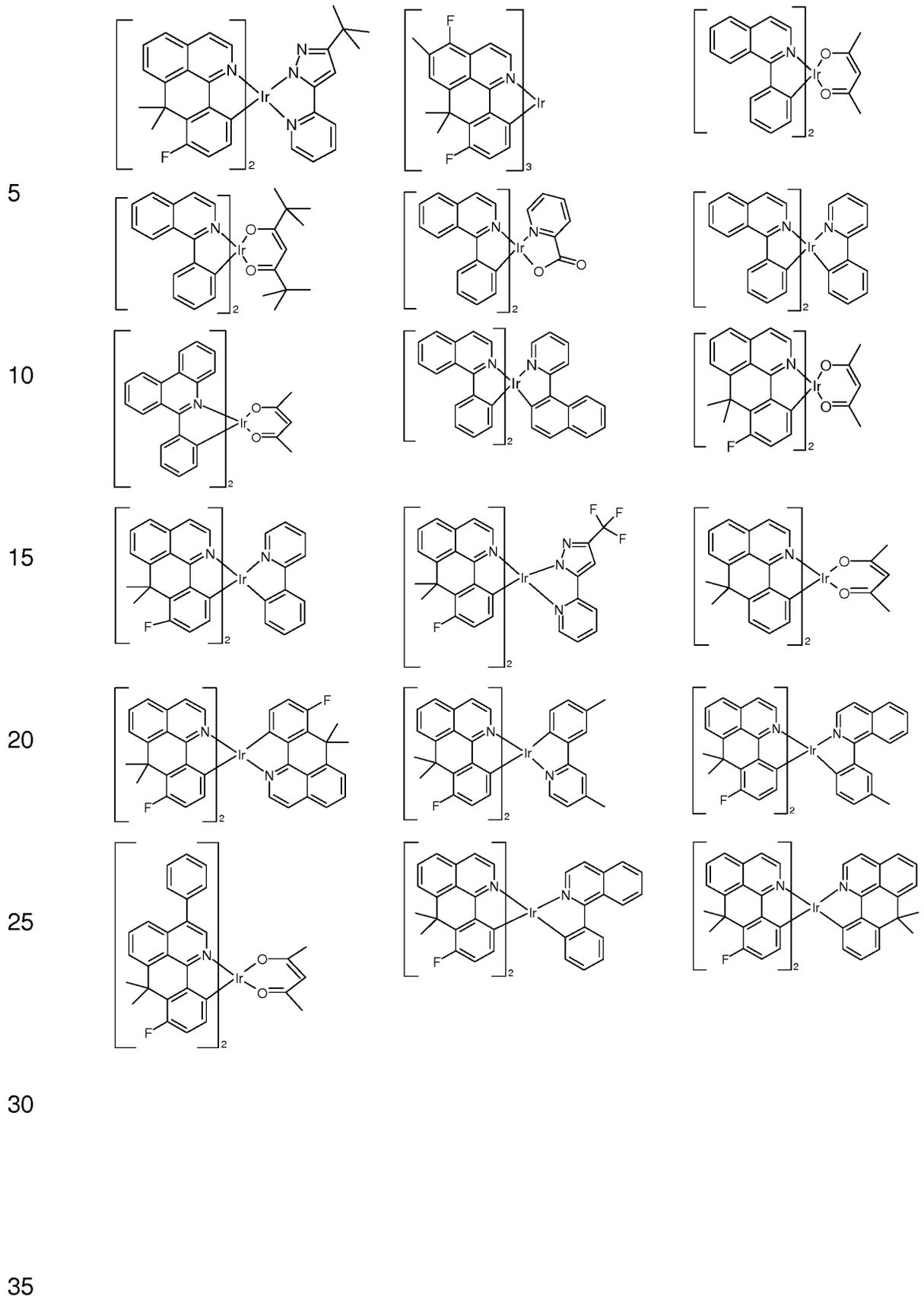


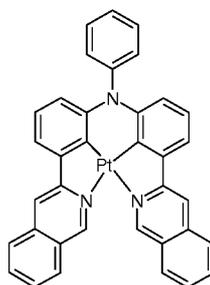
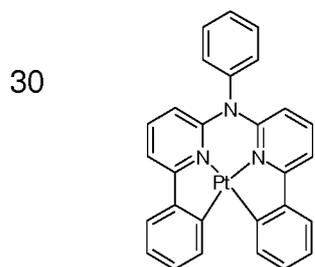
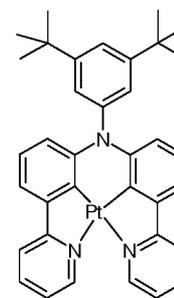
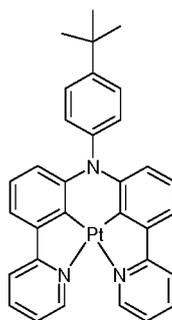
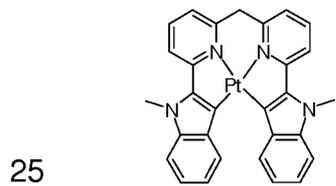
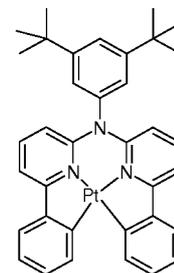
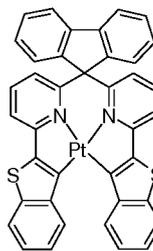
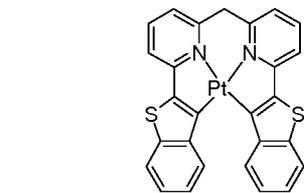
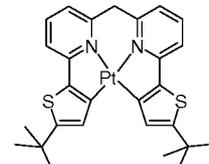
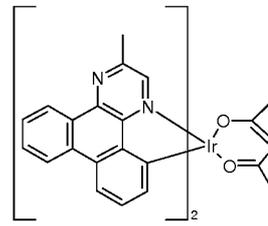
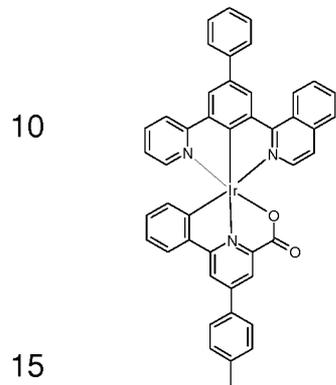
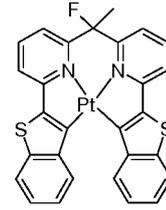
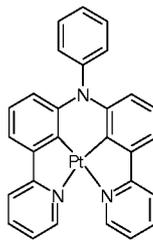
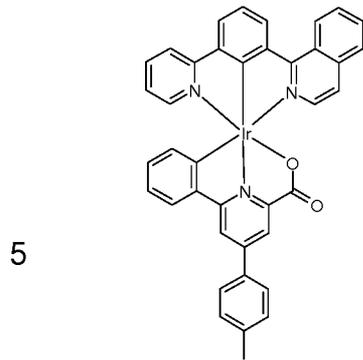
25

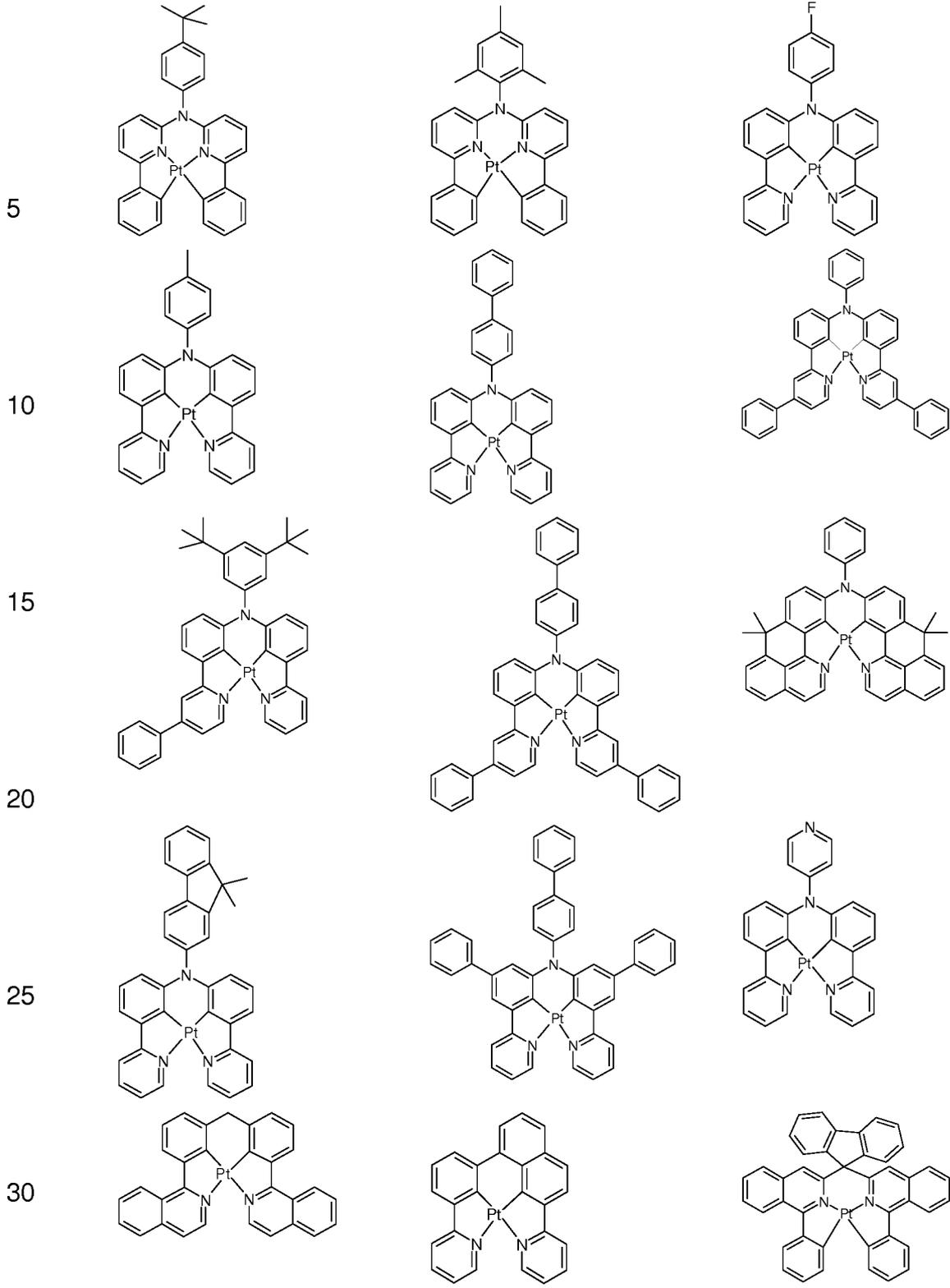


30

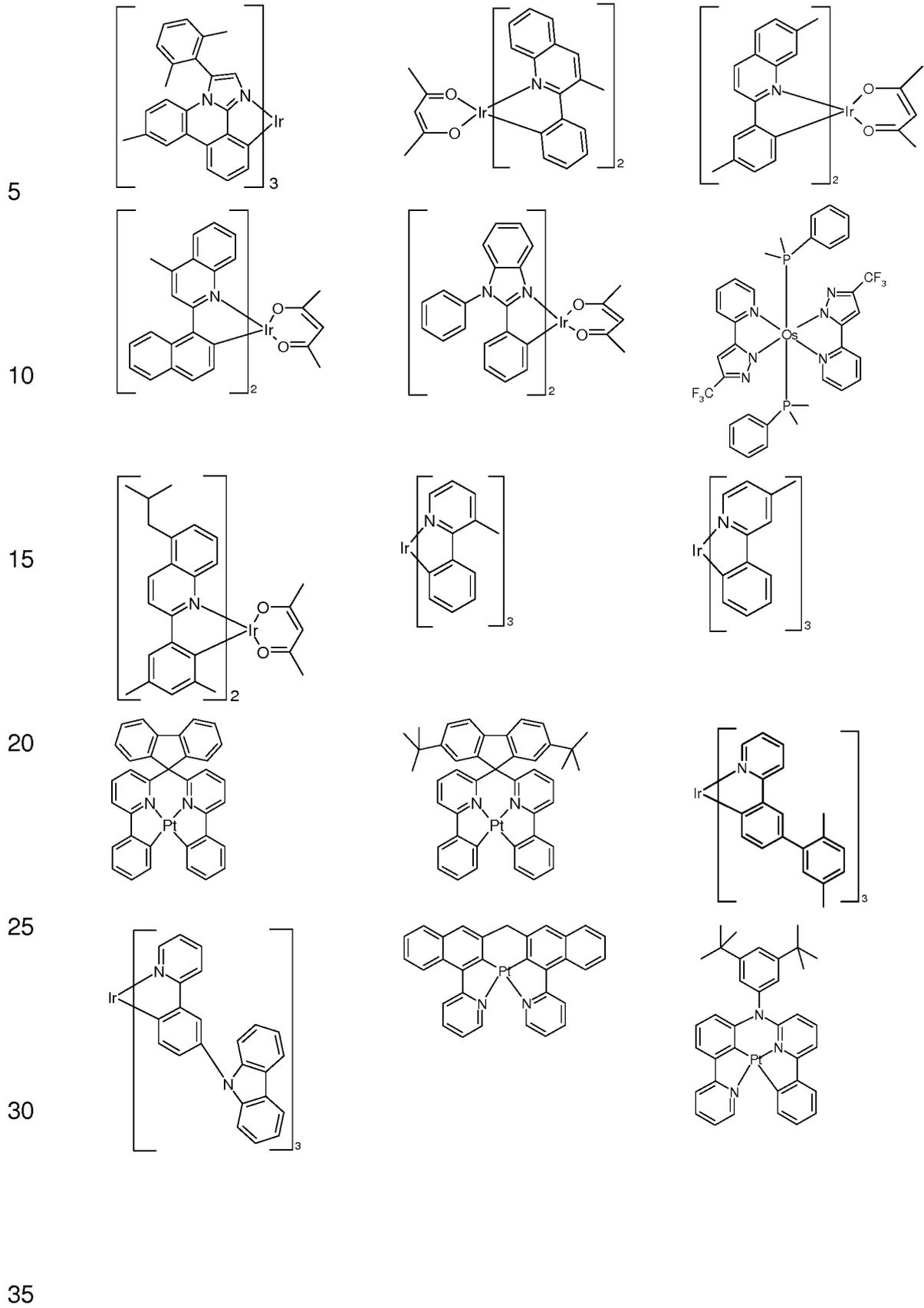
35

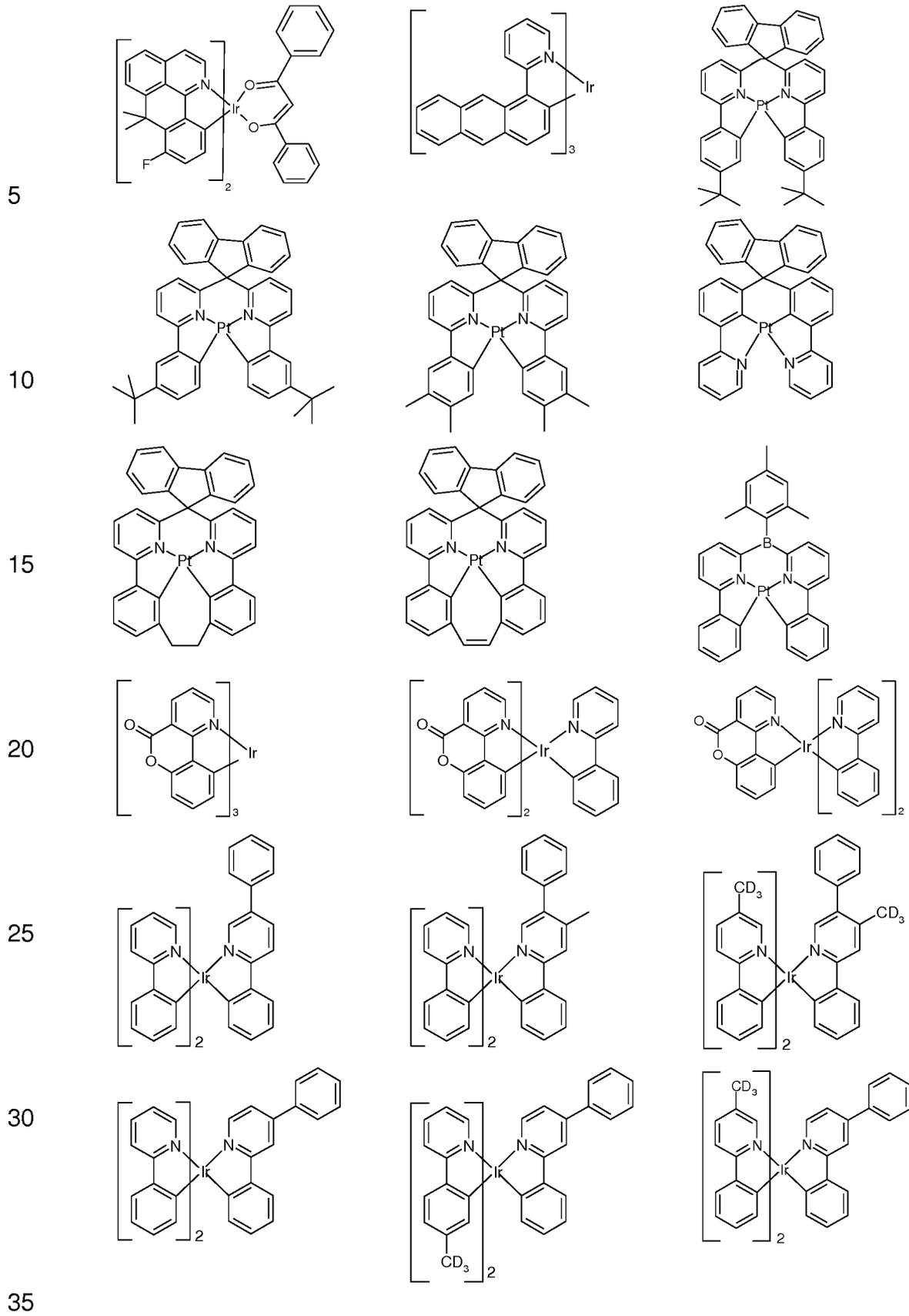


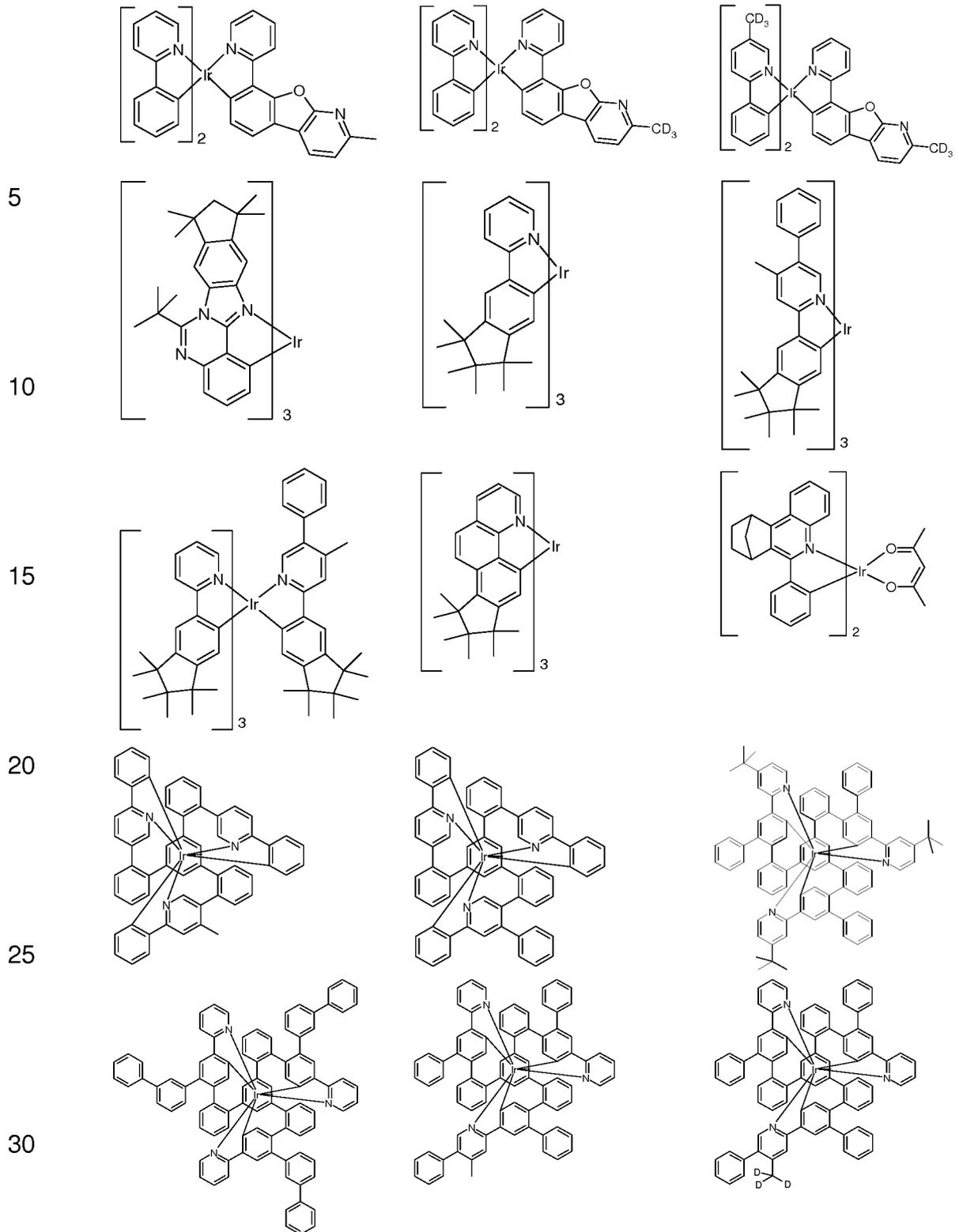




35







Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind insbesondere auch geeignet
 35 als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter in organischen

5 Elektrolumineszenzvorrichtungen, wie sie z. B. in WO 98/24271, US 2011/0248247 und US 2012/0223633 beschrieben sind. In diesen mehrfarbigen Display-Bauteilen wird eine zusätzliche blaue Emissionsschicht vollflächig auf alle Pixel, auch diejenigen mit einer von Blau verschiedenen Farbe, aufgedampft. Dabei wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen, wenn sie als Matrixmaterialien für das rote und/oder grüne Pixel eingesetzt werden, zusammen mit der aufgedampften blauen Emissionsschicht zu weiterhin sehr guter Emission führen.

10 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochinjektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockierschicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht grenzt direkt an die Lochinjektionsschicht oder die Anode an, und/oder die emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder 15 die Elektroneninjektionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 2005/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metallkomplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 20 2009/030981 beschrieben.

25 In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. den oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen einsetzen.

30 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 35 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist aber auch

- 54 -

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 Trägervassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so
10 strukturiert werden.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck, LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck) oder
15 Nozzle Printing, hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden.
20

Weiterhin sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere weitere Schichten aufgedampft werden.

25 Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt werden.

30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch einen oder mehrere der folgenden überraschenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

35

- 55 -

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter, führen zu langen Lebensdauern.
- 5 2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen führen zu hohen Effizienzen. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.
- 10 3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen führen zu geringen Betriebs-
spannungen. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als
Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt
werden.

Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

15 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen die Erfindung im gesamten offenbarten Bereich ausführen und ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen und diese in elektronischen Vorrichtungen verwenden bzw. das
20 erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel und
25 Reagenzien können von ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die bei den nicht kommerziell erhältlichen literaturbekannten Edukten angegebenen Nummern sind die entsprechenden CAS-Nummern.

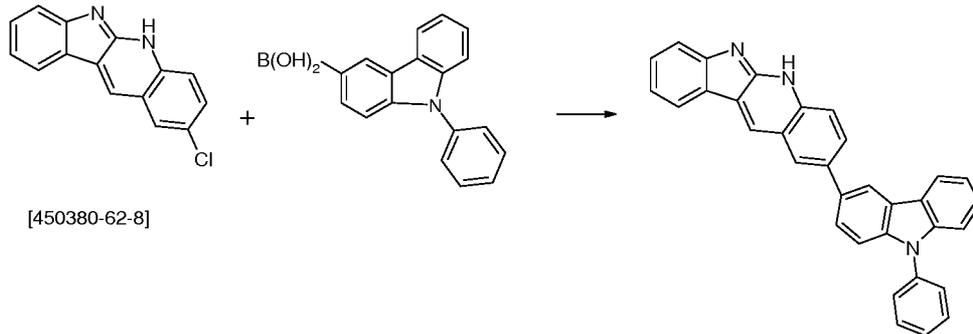
30

35

- 56 -

a) 7-(9-Phenyl-9H-carbazol-3-yl)-10H-10,11-diaza-benzo[b]-fluoren

5



10

38.7 g (155 mmol) 7-Chlor-10H-10,11-diaza-benzo[b]fluoren, 50 g (172 mmol) N-Phenylcarbazol-3-boronsäure und 36 g (340 mmol) Natriumcarbonat werden in 1000 mL Ethylenglycoldimethylether und 280 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1.8 g (1.5 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) zugegeben, 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.

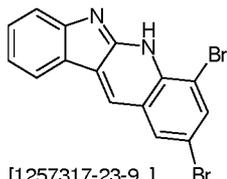
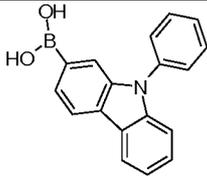
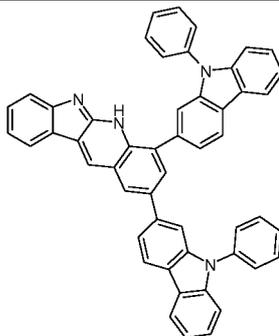
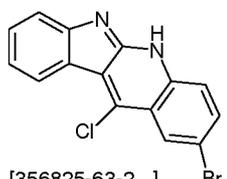
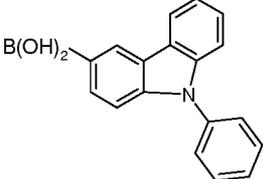
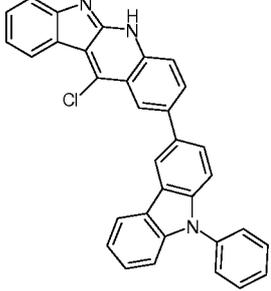
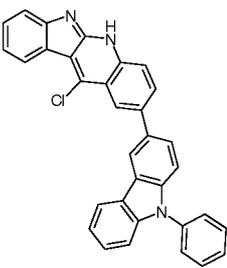
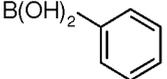
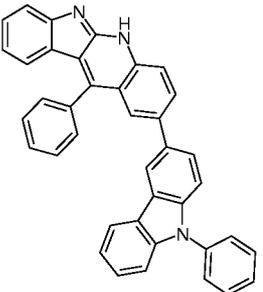
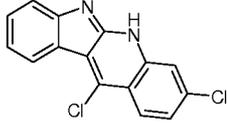
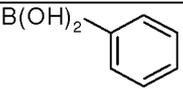
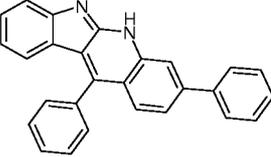
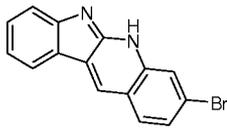
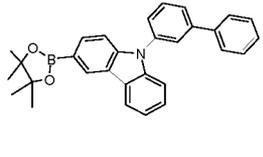
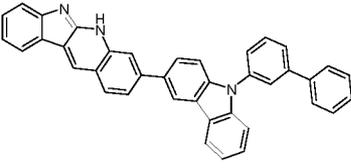
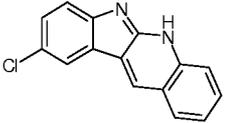
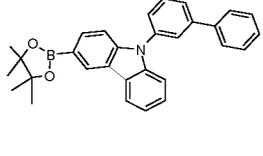
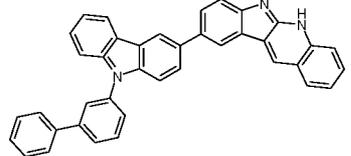
15

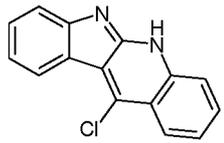
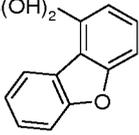
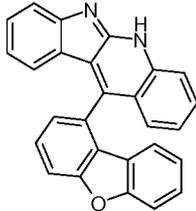
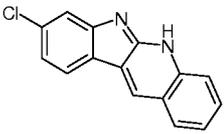
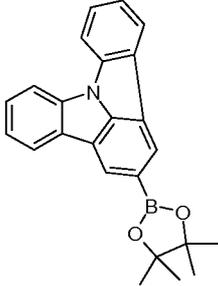
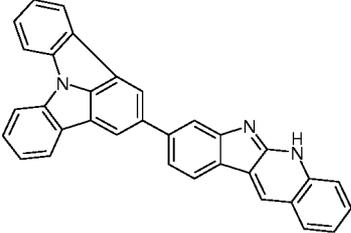
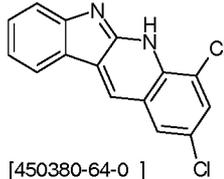
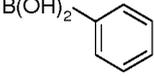
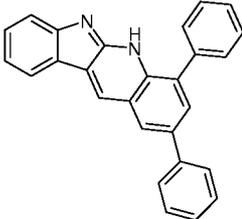
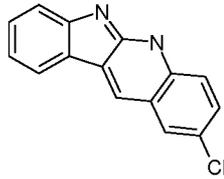
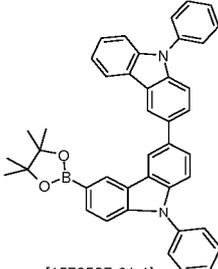
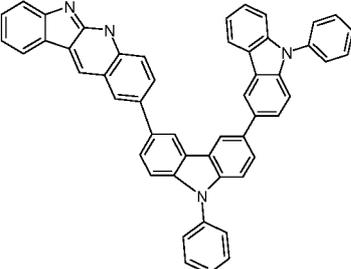
Analog dazu können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

20

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt
1a	<p>[1150313-11-3]</p>	<p>[1642121-58-1]</p>	
2a	<p>[1369774-03-7]</p>	<p>[1365548-86-2]</p>	

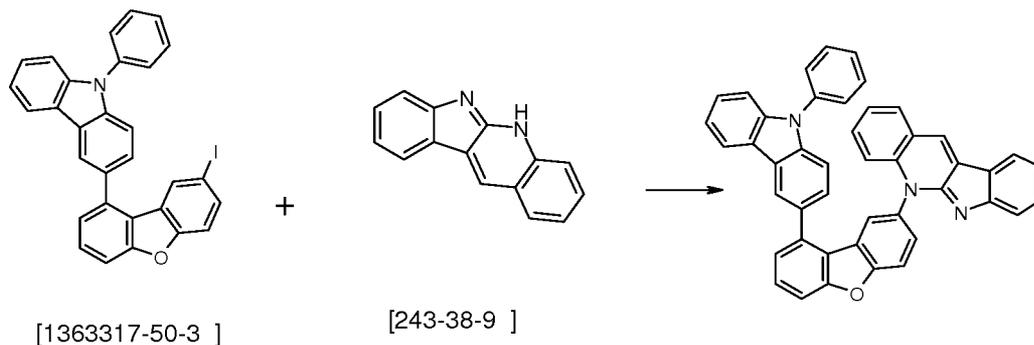
35

<p>5</p>	<p>3a</p>  <p>[1257317-23-9]</p>	 <p>[1001911-63-2]</p>	
<p>10</p>	<p>4a</p>  <p>[356825-63-2]</p>		
<p>15</p>	<p>5a</p> 		
<p>20</p>	<p>6a</p>  <p>1150313-26-0]</p>		
<p>25</p>	<p>7a</p>  <p>[1190844-51-9]</p>	 <p>[1416814-68-0]</p>	
<p>30</p>	<p>8a</p>  <p>[1150313-12-4]</p>	 <p>[1416814-68-0]</p>	

<p>9a</p> <p>[108832-19-5]</p>		<p>B(OH)₂</p> 	
<p>10a</p> <p>[1150313-13-5]</p>		 <p>[1369369-44-7]</p>	
<p>11a</p> <p>[450380-64-0]</p>		<p>B(OH)₂</p> 	
<p>12a</p> <p>[450380-62-8]</p>		 <p>[1572537-61-1]</p>	

b) 10-[9-(9-Phenyl-9H-carbazol-3-yl)-dibenzofuran-2-yl]-10H-10,11-diazabenzob[fluoren

25



30

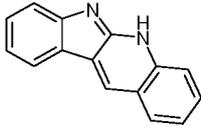
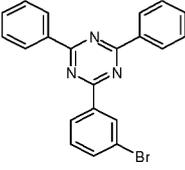
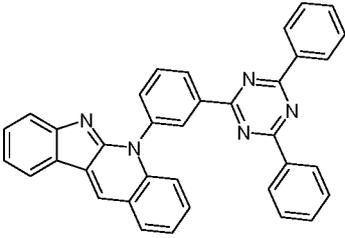
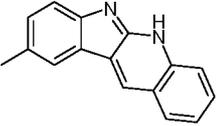
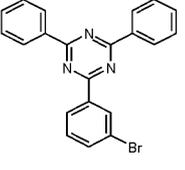
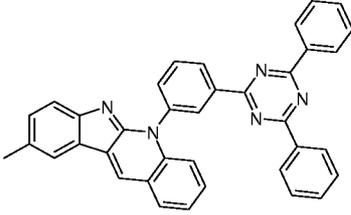
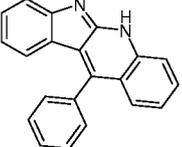
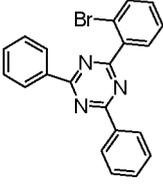
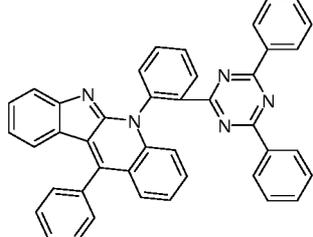
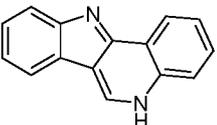
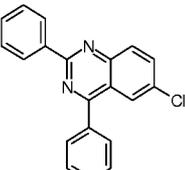
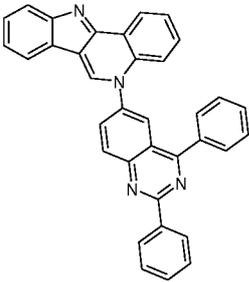
35

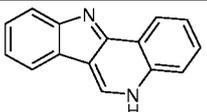
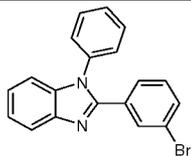
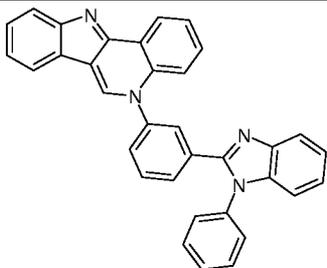
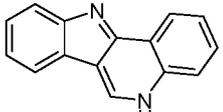
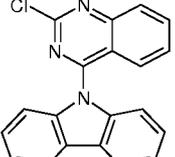
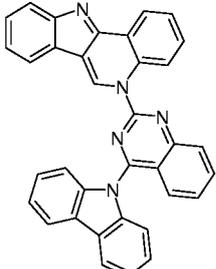
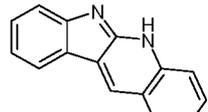
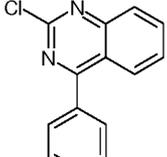
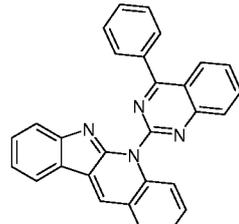
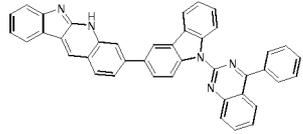
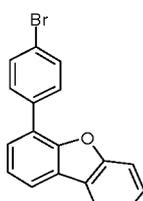
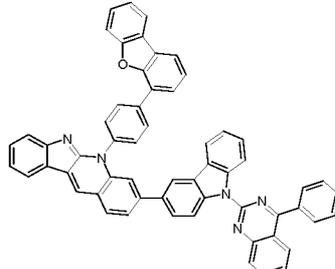
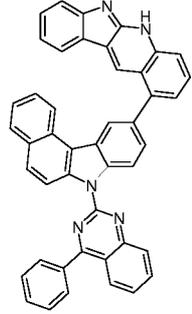
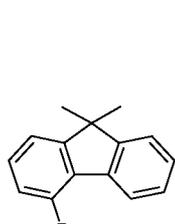
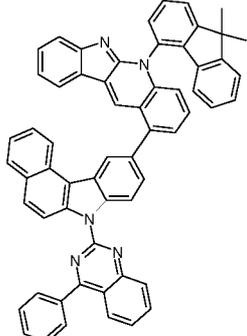
Eine entgaste Lösung von 78 g (147 mmol) 3-(8-Iod-1-dibenzofuran-2-yl)-9-phenyl-9H-carbazol und 32 g (147 mmol) 10H-10,11-Diazabenzob[fluoren

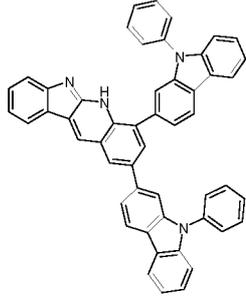
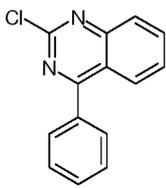
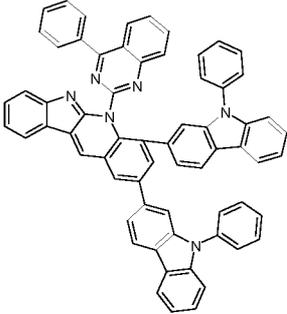
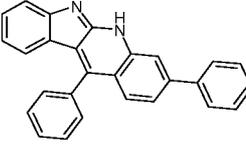
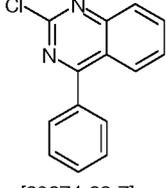
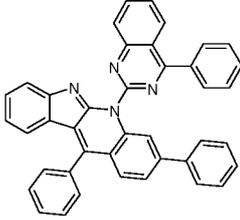
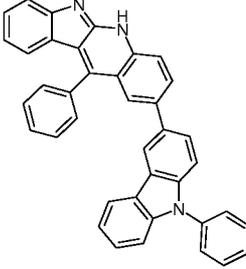
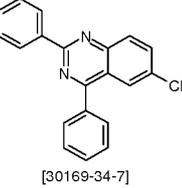
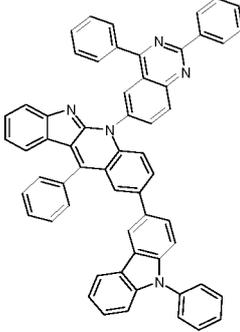
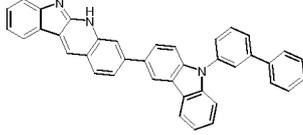
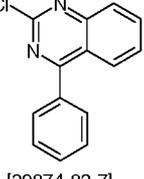
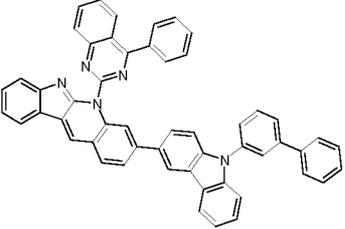
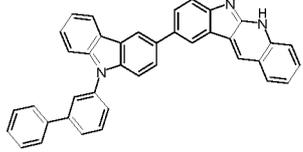
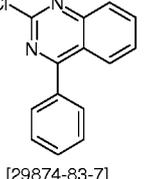
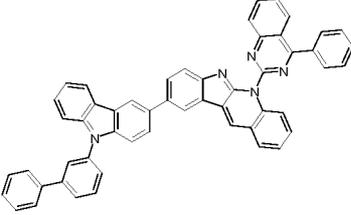
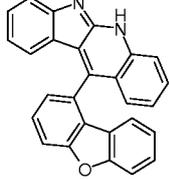
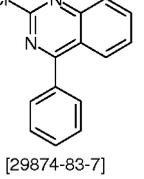
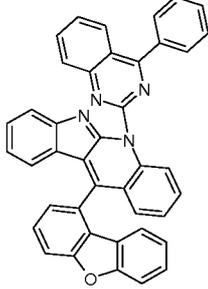
- 59 -

fluoren in 600 mL Toluol wird 1 h mit N₂ gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 2.09 mL (8.6 mmol) P(*t*Bu)₃ und dann mit 1.38 g (6.1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Anschließend werden 17.7 g (185 mmol) NaO*t*Bu im festen Zustand 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 MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Danach wird das Rohprodukt über Kieselgel mit Heptan/Essigsäureester (20:2) chromatographisch gereinigt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum ($p = 5 \times 10^{-6}$ mbar) sublimiert.

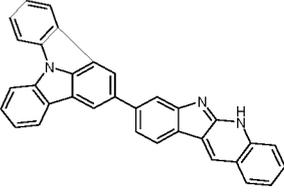
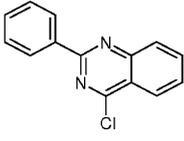
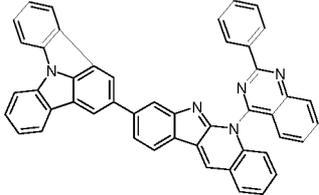
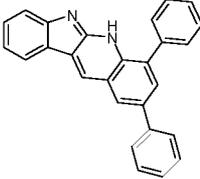
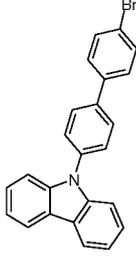
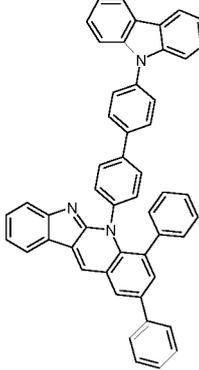
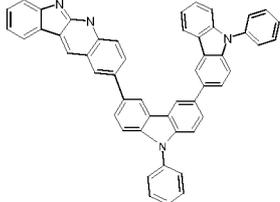
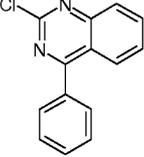
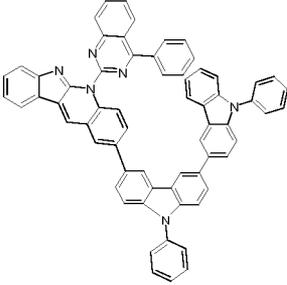
Analog dazu können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt
15	 [243-38-9]	 [864377-31-1]	
20	 [52533-17-2]	 [864377-31-1]	
25	 [19069-76-2]	 [77989-15-2]	 [19069-76-2]
30	 [239-08-7]	 [30169-34-7]	
35			

<p>5</p>	<p>5b</p>  <p>[239-08-7]</p>	 <p>[760212-40-6]</p>	
<p>10</p>	<p>6b</p>  <p>[239-08-7]</p>	 <p>[1262866-84-1]</p>	
<p>15</p>	<p>7b</p>  <p>[243-38-9]</p>	 <p>[29874-83-7]</p>	
<p>20</p>	<p>8b</p> 	 <p>[1225053-54-2]</p>	
<p>30</p>	<p>9b</p> 	 <p>[942615-32-9]</p>	

<p>5</p>	<p>10b</p> 	 <p>[29874-83-7]</p>	
<p>10</p>	<p>11b</p> 	 <p>[29874-83-7]</p>	
<p>15</p>	<p>12b</p> 	 <p>[30169-34-7]</p>	
<p>20</p>	<p>13b</p> 	 <p>[29874-83-7]</p>	
<p>25</p>	<p>14b</p> 	 <p>[29874-83-7]</p>	
<p>30</p>	<p>15b</p> 	 <p>[29874-83-7]</p>	

- 62 -

16b		 [6484-25-9]	
5 17b		 [212385-73-4]	
15 18b		 [29874-83-7]	

20 Herstellung der OLEDs

In den folgenden Beispielen E1 bis E6 (siehe Tabelle 1) wird der Einsatz der erfindungsgemäßen Materialien in OLEDs vorgestellt.

25 **Vorbereitung für die Beispiele E1-E6:** Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden vor der Beschichtung mit einem Sauerstoffplasma, gefolgt von einem Argonplasma, behandelt. Diese mit Plasma behandelten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

30 Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) / Elektronenblockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjektionschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch

35

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 2 gezeigt.

5 Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie IC2:EG1:TER (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material IC2 in einem Volumenanteil von 55%, EG1 in einem Volumenanteil von 35% und TER in einem Volumenanteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

15 Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet.

Verwendung von erfindungsgemäßen Mischungen in OLEDs

20 Die erfindungsgemäßen Materialien können in der Emissionsschicht in phosphoreszierenden roten OLEDs eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen EG1 bis EG5 werden in den Beispielen E1 bis E6 als Matrixmaterial in der Emissionsschicht eingesetzt. Die Farbkoordinaten der Elektrolumineszenzspektren der OLEDs aus diesen Versuchen liegen bei CIE_x=0.67 und CIE_y=0.33. Somit eignen sich die Materialien für den Einsatz in der Emissionsschicht von roten OLEDs.

30 Des Weiteren lassen sich die erfindungsgemäßen Materialien in der Lochblockierschicht (HBL) erfolgreich einsetzen. Dies ist in Beispiel E6 gezeigt. Auch hier liegen die Farbkoordinaten des Spektrums der OLED bei CIE_x=0.67 und CIE_y=0.33.

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp	HIL Dicke	HTL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
E1	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	IC2:EG1:TER (50%:45%:5%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 35nm

5

E2	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	IC2:EG2:TER (50%:45%:5%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 35nm
E3	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	IC2:EG3:TER (50%:45%:5%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 35nm
E4	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG4:TER (95%:5%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 35nm
E5	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	IC1:EG5:TER (30%:65%:5%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 35nm
E6	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG4:TER (95%:5%) 40nm	EG2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm

10

Tabelle 2: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

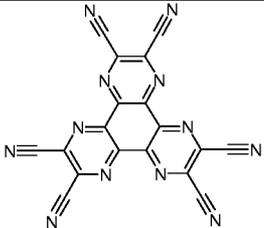
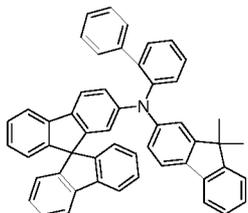
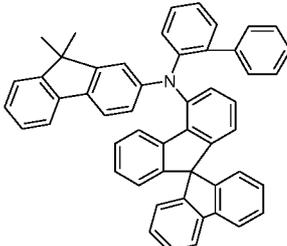
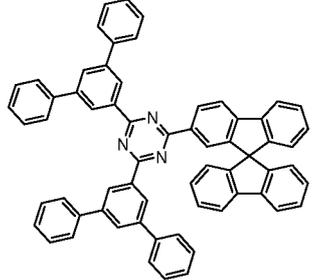
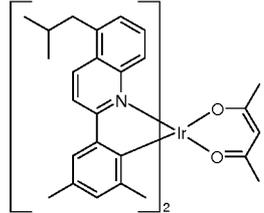
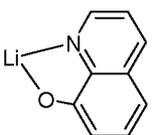
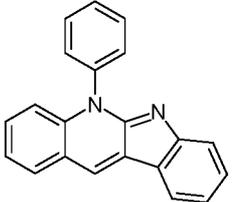
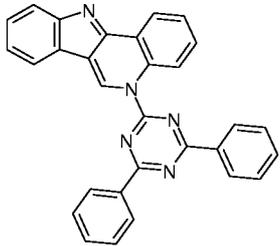
15

20

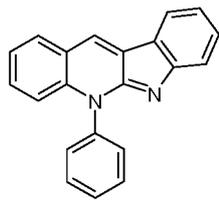
25

30

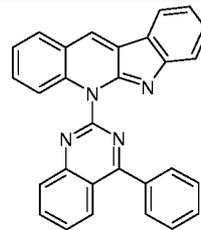
35

	
HATCN	SpMA1
	
SpMA3	ST2
	
TER	LiQ
	
EG1	EG2

5

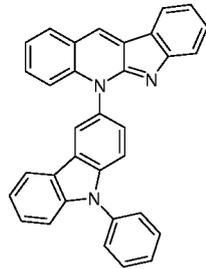


EG3



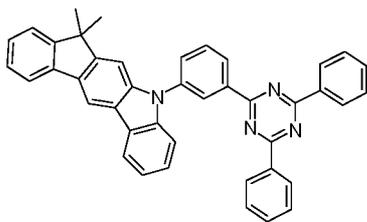
EG4

10

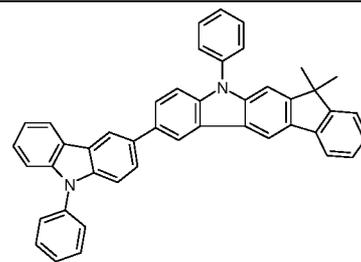


EG5

15



IC1



IC2

20

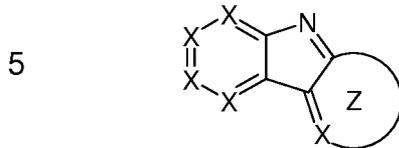
25

30

35

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1),

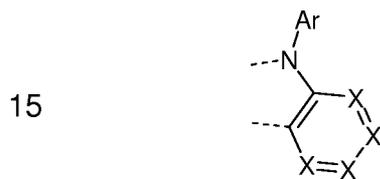


Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

10

Z ist eine Gruppe der folgenden Formel (2),



Formel (2)

wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe mit X und dem Kohlenstoffatom in Formel (1) kennzeichnen;

20

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

Ar ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

25

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar¹)₂, N(R¹)₂, CN, NO₂, OR¹, SR¹, COOR¹, C(=O)N(R¹)₂, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, P(=O)(R¹)₂, S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, OSO₂R¹, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder

30

35

- 67 -

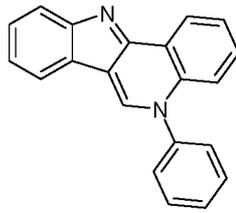
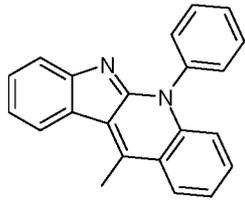
5
mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Si(R¹)₂, C=O, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden;

10
Arⁱ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

15
R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R²)₂, CN, NO₂, OR², SR², Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)R², P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², OSO₂R², eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Si(R²)₂, C=O, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann; dabei können
20
25
zwei oder mehrere Reste R¹ miteinander ein Ringsystem bilden;

30
R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

35
dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:



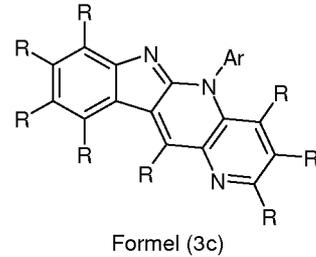
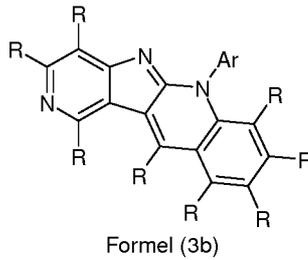
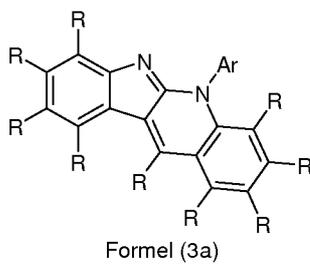
5

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass alle Symbole X für CR stehen oder dass ein Symbol X für N steht und die restlichen Symbole X für CR stehen.

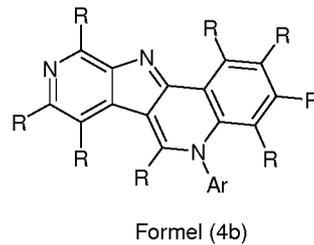
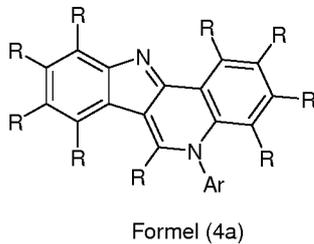
10

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (3a) bis (3c) und (4a) bis (4d),

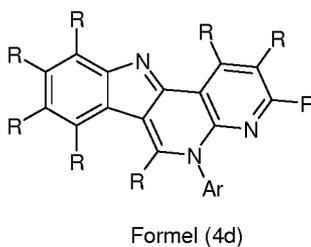
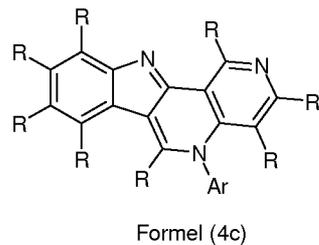
15



20



25



30

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

35

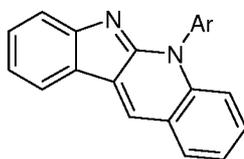
4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass alle Reste R, die an das Grundgerüst

- 69 -

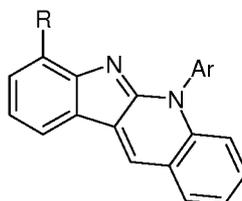
gebunden sind, für Wasserstoff stehen oder dass ein, zwei oder drei Reste R, die an das Grundgerüst gebunden sind, für eine Gruppe ungleich Wasserstoff stehen.

- 5 5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (3a-1) bis (3a-12) und (4a-1) bis (4a-4),

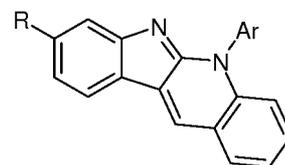
10



Formel (3a-1)

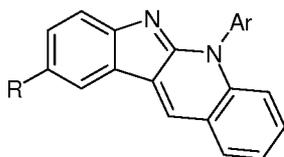


Formel (3a-2)

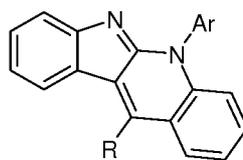


Formel (3a-3)

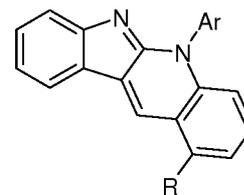
15



Formel (3a-4)

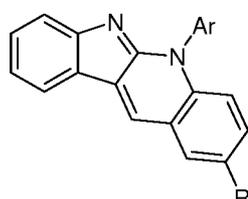


Formel (3a-5)

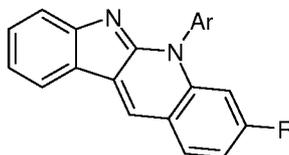


Formel (3a-6)

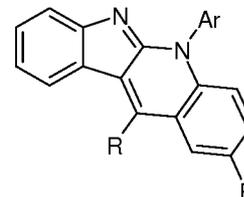
20



Formel (3a-7)

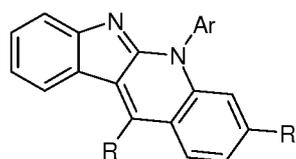


Formel (3a-8)

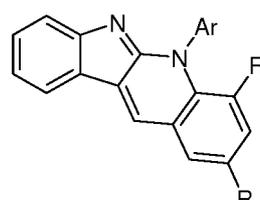


Formel (3a-9)

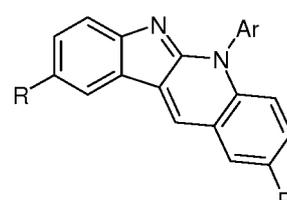
25



Formel (3a-10)



Formel (3a-11)

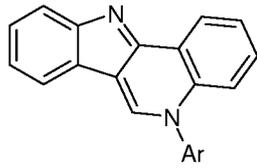


Formel (3a-12)

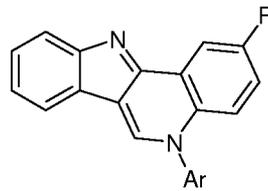
30

35

- 70 -

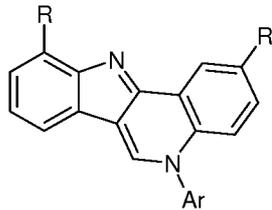


Formel (4a-1)

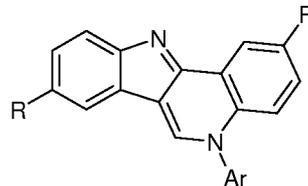


Formel (4a-2)

5



Formel (4a-3)



Formel (4a-4)

10

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und R ungleich Wasserstoff ist.

15

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Ar ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen ist, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann.

20

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Ar ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Naphthalin, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Indenocarbazol, Indolocarbazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Chinazolin, Benzimidazol, Phenanthren, Triphenylen oder einer Kombination aus zwei oder drei dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können.

25

30

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, N(Ar')₂, CN, OR¹, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen,

35

- 71 -

5 wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, bevorzugt jedoch unsubstituiert ist, und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden.

10 9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass R bzw. Ar' , wenn diese für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem stehen, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Naphthalin, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Indenocarbazol, Indolocarbazol, 15 Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Chinazolin, Benzimidazol, Phenanthren, Triphenylen oder einer Kombination aus zwei oder drei dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können.

20 10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Gruppen Ar, R oder Ar' ausgewählt ist aus den Gruppen der Formel $-Ar^4-N(Ar^2)(Ar^3)$, wobei Ar^2 , Ar^3 und Ar^4 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 25 aromatischen Ringatomen stehen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

30 11. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und mindestens ein Lösemittel und/oder mindestens eine weitere organische oder anorganische Verbindung.

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

- 72 -

13. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

5 14. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 13, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Exzitonenblockierschicht eingesetzt wird.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/053380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D471/04 C07D471/14 C07D491/04 H01L51/50
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/041176 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; JATSCH ANJA [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; PF) 28 March 2013 (2013-03-28) claim 1	1-14
A	WO 2013/056776 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 25 April 2013 (2013-04-25) claim 1	1-14
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

Date of the actual completion of the international search 8 March 2018	Date of mailing of the international search report 03/04/2018
----------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------

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 Wolf, Claudia
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/053380

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZICONG YAN ET AL: "An efficient iron-promoted synthesis of 6H-indolo[2,3-b]quinolines and neocryptolepine derivatives", ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY, vol. 14, no. 19, 19 April 2016 (2016-04-19), pages 4405-4408, XP055418812, ISSN: 1477-0520, DOI: 10.1039/C60B00469E compound 3a on page 4405; -----	1-14
A	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 8 March 1949 (1949-03-08), COOKSON, RICHARD C. ET AL: "Cyanoethylation of amines and arsines", XP002778927, retrieved from STN Database accession no. 1949:46387 compound RN 855393-21-4; -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/053380

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2013041176	A1	28-03-2013	AU 2012313001 A1	01-05-2014
			BR 112014006697 A2	28-03-2017
			CA 2849087 A1	28-03-2013
			CN 103842339 A	04-06-2014
			EP 2758372 A1	30-07-2014
			JP 6174030 B2	02-08-2017
			JP 2014528942 A	30-10-2014
			KR 20140069199 A	09-06-2014
			RU 2014115454 A	27-10-2015
			SG 11201400709V A	27-06-2014
			TW 201326360 A	01-07-2013
			US 2014225046 A1	14-08-2014
			WO 2013041176 A1	28-03-2013

WO 2013056776	A1	25-04-2013	CN 103889952 A	25-06-2014
			EP 2768808 A1	27-08-2014
			JP 6165746 B2	19-07-2017
			JP 2015501304 A	15-01-2015
			KR 20140081879 A	01-07-2014
			US 2014275530 A1	18-09-2014
			US 2017018722 A1	19-01-2017
			WO 2013056776 A1	25-04-2013

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07D471/04 C07D471/14 C07D491/04 H01L51/50 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07D H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2013/041176 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; JATSCH ANJA [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; PF) 28. März 2013 (2013-03-28) Anspruch 1	1-14
A	WO 2013/056776 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 25. April 2013 (2013-04-25) Anspruch 1	1-14
	----- ----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. März 2018		03/04/2018
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 Wolf, Claudia

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ZICONG YAN ET AL: "An efficient iron-promoted synthesis of 6H-indolo[2,3-b]quinolines and neocryptolepine derivatives", ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY, Bd. 14, Nr. 19, 19. April 2016 (2016-04-19), Seiten 4405-4408, XP055418812, ISSN: 1477-0520, DOI: 10.1039/C60B00469E compound 3a on page 4405; -----	1-14
A	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 8. März 1949 (1949-03-08), COOKSON, RICHARD C. ET AL: "Cyanoethylation of amines and arsines", XP002778927, gefunden im STN Database accession no. 1949:46387 compound RN 855393-21-4; -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/053380

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013041176 A1	28-03-2013	AU 2012313001 A1	01-05-2014
		BR 112014006697 A2	28-03-2017
		CA 2849087 A1	28-03-2013
		CN 103842339 A	04-06-2014
		EP 2758372 A1	30-07-2014
		JP 6174030 B2	02-08-2017
		JP 2014528942 A	30-10-2014
		KR 20140069199 A	09-06-2014
		RU 2014115454 A	27-10-2015
		SG 11201400709V A	27-06-2014
		TW 201326360 A	01-07-2013
		US 2014225046 A1	14-08-2014
		WO 2013041176 A1	28-03-2013
		WO 2013056776 A1	25-04-2013
EP 2768808 A1	27-08-2014		
JP 6165746 B2	19-07-2017		
JP 2015501304 A	15-01-2015		
KR 20140081879 A	01-07-2014		
US 2014275530 A1	18-09-2014		
US 2017018722 A1	19-01-2017		
WO 2013056776 A1	25-04-2013		