

(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
24. Juli 2014 (24.07.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/111269 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 13/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/001148

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. April 2014 (29.04.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13004921.6 14. Oktober 2013 (14.10.2013) EP

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

(72) Erfinder: **HEIL, Holger**; Hallgartenstrasse 61, 60389
Frankfurt am Main (DE). **RODRIGUEZ, Lara-Isabel**;
Paedagogstrasse 2, 64283 Darmstadt (DE). **BURKHART,**
Beate; Wilhelm-Leuschner-Strasse 13, 64293 Darmstadt
(DE). **DARSY, Amandine**; Friedrichstrasse 28, 64293
Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

— auf Antrag des Anmelders, vor Ablauf der nach Artikel 21
Absatz 2 Buchstabe a geltenden Frist

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

(54) Title: MATERIALS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to compounds with benzindenofluorene base bodies and to the use thereof in electronic devices, in particular in organic electroluminescent devices.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft Verbindungen mit Benzindenofluoren- Grundkörper und ihre Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.



WO 2014/111269 A2

Materialien für elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Anmeldung betrifft eine Verbindung der untenstehenden Formel (I) sowie ihre Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen elektronischen Vorrichtungen (OLEDs).

5 Weiterhin betrifft die Erfindung bestimmte Ausführungsformen von elektronischen Vorrichtungen enthaltend die Verbindung der Formel (I), sowie Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (I).

10 Unter dem Begriff elektronische Vorrichtung werden gemäß der vorliegenden Erfindung allgemein elektronische Vorrichtungen verstanden, welche organische Materialien enthalten. Bevorzugt werden darunter OLEDs verstanden.

15 Der allgemeine Aufbau sowie das Funktionsprinzip von OLEDs ist dem Fachmann bekannt und unter anderem in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136 beschrieben.

20 Betreffend die Leistungsdaten der elektronischen Vorrichtungen sind weitere Verbesserungen erforderlich, insbesondere in Hinblick auf eine breite kommerzielle Verwendung, beispielsweise in Displays oder als Lichtquellen. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der elektronischen Vorrichtungen sowie die realisierten Farbwerte. Insbesondere bei blau emittierenden OLEDs besteht
25 Verbesserungspotential bezüglich der Lebensdauer der Vorrichtungen und den erreichten Farbwerten des emittierten Lichts.

30 Ein wichtiger Ansatzpunkt, um die genannten Verbesserungen zu erreichen, ist die Auswahl der emittierenden Verbindung, die in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird. Im Stand der Technik sind als blaues Licht emittierende Verbindungen eine Vielzahl von Verbindungen beschrieben, insbesondere Arylamine mit Indenofluoren-Grundgerüst. Beispiele dafür sind Benzoidenofluorenamine, z. B. gemäß
35 WO 2008/006449 und WO 2007/140847.

- 2 -

Im Stand der Technik sind als Verbindungen für die emittierende Schicht, welche nicht Licht emittieren (Matrixverbindungen), unter anderem Anthracenverbindungen, wie beispielsweise in WO 2008/145239 und WO 2009/100925 beschrieben, bekannt. Weiterhin sind für diese Verwendung Benzindenofluoren-Verbindungen beschrieben,
5 beispielsweise in den oben genannten Anmeldungen WO 2008/006449 und WO 2007/140847.

Als Verbindungen zur Verwendung in lochtransportierenden oder lochinjizierenden Schichten sind im Stand der Technik unter anderem
10 ebenfalls Verbindungen mit Indenofluoren-Grundgerüst beschrieben, beispielsweise in WO 2006/108497, WO 2006/122630, und WO 2009/141026.

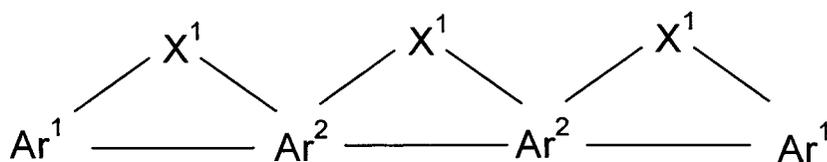
Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an neuen Verbindungen zur
15 Verwendung in elektronischen Vorrichtungen. Insbesondere besteht Bedarf an Verbindungen, mit denen hervorragende Leistungsdaten für die elektronischen Vorrichtungen erreicht werden können. Hervorzuheben sind dabei besonders niedrige Betriebsspannung, lange Lebensdauer, hohe Leistungseffizienz und geeignete Farbkoordinaten des emittierten Lichts.

20 In Untersuchungen zu neuen Verbindungen zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen wurde nun unerwartet gefunden, dass Verbindungen einer Formel (I) mit einem Bis-Indenofluoren-Grundgerüst hervorragend zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen geeignet
25 sind.

Bevorzugt weisen diese Verbindungen eine oder mehrere Eigenschaften gewählt aus niedriger Betriebsspannung, langer Lebensdauer, hoher Leistungseffizienz und geeigneten Farbkoordinaten des emittierten Lichts
30 auf. Insbesondere ermöglichen sie bei Verwendung in der emittierenden Schicht eine hervorragende Lebensdauer in Kombination mit tiefblauen Farbkoordinaten des emittierten Lichts.

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

- 3 -



5 Formel (I),

wobei gilt:

10 Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

15 Ar^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

20 X^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden BR^3 , $C(R^3)_2$, $-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$, $-C(R^3)_2-O-$, $-C(R^3)_2-S-$, $-R^3C=CR^3-$, $-R^3C=N-$, $Si(R^3)_2$, $-Si(R^3)_2-Si(R^3)_2-$, $C=O$, O , S , $S=O$, SO_2 , NR^3 , PR^3 oder $P(=O)R^3$;

25 R^1, R^2, R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D , F , Cl , Br , I , $C(=O)R^4$, CN , $Si(R^4)_3$, $N(R^4)_2$, $P(=O)(R^4)_2$, OR^4 , $S(=O)R^4$, $S(=O)_2R^4$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $C=O$, $C=NR^4$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^4-$, NR^4 , $P(=O)(R^4)$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein

35

- 4 -

kann, wobei zwei oder mehr Reste R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

5 R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^5$, CN, $Si(R^5)_3$, $N(R^5)_2$, $P(=O)(R^5)_2$, OR^5 , $S(=O)R^5$, $S(=O)_2R^5$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch $-R^5C=CR^5-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^5)_2$, $C=O$, $C=NR^5$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^5-$, NR^5 , $P(=O)(R^5)$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^4 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

20 R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R^5 miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

25 wobei mindestens eine der beiden Gruppen Ar^1 10 oder mehr aromatische Ringatome aufweisen muss; und

30 wobei wenn eine der beiden Gruppen Ar^1 eine Phenylgruppe ist, die andere der beiden Gruppen Ar^1 nicht mehr als 14 aromatische Ringatome aufweisen darf.

35 Für die Formel (I) gilt, dass die Bindungen zu benachbarten Gruppen Ar^1 bzw. Ar^2 und zu Gruppen X^1 jeweils an beliebigen Positionen der Gruppen Ar^2 bzw. Ar^1 vorliegen können. Insbesondere wird durch die Darstellung

- 5 -

der Formel (I) nicht impliziert, dass die Gruppen X^1 in cis-Stellung zueinander vorliegen müssen. Die Gruppen X^1 können in cis- oder in trans-Stellung zueinander vorliegen.

5 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 aromatische Ringatome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und S. Dies stellt die grundlegende Definition dar. Werden in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung andere Bevorzugungen angegeben, 10 beispielsweise bezüglich der Zahl der aromatischen Ringatome oder der enthaltenen Heteroatome, so gelten diese.

Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher 15 heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin oder Thiophen, oder ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus, beispielsweise Naphthalin, Phenanthren, Chinolin oder Carbazol verstanden. Ein kondensierter (annellierter) 20 aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen bzw. heteroaromatischen Cyclen.

Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und die über beliebige Positionen 25 am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, 30 Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, 35 Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol,

- 6 -

Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol,
Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin,
Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-
Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol,
1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-
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.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-
10 Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne
dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen
mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind
bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen
oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein
15 System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder
Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder
Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt
weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -
hybridisiertes C-, Si-, N- oder O-Atom, ein sp^2 -hybridisiertes C- oder N-
20 Atom oder ein sp -hybridisiertes C-Atom, verbunden sein können. So sollen
beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfluoren,
Triarylammin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im
Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen
zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder
25 cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder durch eine Silylgruppe
verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr
Aryl- oder Heteroarylgruppen über Einfachbindungen miteinander
verknüpft sind, als aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme im
Sinne dieser Erfindung verstanden, wie beispielsweise Systeme wie
30 Biphenyl, Terphenyl oder Diphenyltriazin.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60
aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben
definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am
35 Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere

- 7 -

Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Kombinationen dieser Gruppen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl,

- 8 -

Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, 5 Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, 10 Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

15 Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Anmeldung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung verknüpft sind. Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, 20 dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet.

25 Bevorzugt ist, dass an den Gruppen Ar^2 die Bindungen zur benachbarten Gruppe Ar^1 bzw. Ar^2 jeweils in para-Position zueinander vorliegen.

Es ist bevorzugt, dass Ar^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus Arylgruppen oder Heteroarylgruppen mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt 6 bis 10 aromatischen 30 Ringatomen, wobei Ar^1 jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

Es ist bevorzugt, dass Ar^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus Arylgruppen mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, 35

- 9 -

besonders bevorzugt 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, wobei Ar^1 jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

Es ist bevorzugt, dass die Gruppen Ar^2 Phenylgruppen sind, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.

5

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Gruppen Ar^1 Naphthylgruppen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können, und die Gruppen Ar^2 sind Phenylgruppen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.

10

Gemäß einer alternativen besonders bevorzugten Ausführungsform ist eine der beiden Gruppen Ar^1 eine Phenylgruppe, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, und die andere der beiden Gruppen Ar^1 ist eine Naphthylgruppe, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, und die Gruppen Ar^2 sind Phenylgruppen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.

15

Es ist bevorzugt, dass X^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus $C(R^3)_2$, $-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$, $-C(R^3)_2-O-$, $-R^3C=CR^3-$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, O , S , $S=O$, SO_2 und NR^3 , besonders bevorzugt $C(R^3)_2$, $-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$, $-C(R^3)_2-O-$, $Si(R^3)_2$, O , S , und NR^3 , ganz besonders bevorzugt $C(R^3)_2$.

20

Bevorzugt sind R^1 und R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D , F , CN , $Si(R^4)_3$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^4C=CR^4-$, $Si(R^4)_2$, $C=O$, $-NR^4-$, $-O-$ oder $-S-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann.

25

30

35

- 10 -

Besonders bevorzugt ist R^2 gleich H oder D, besonders bevorzugt gleich H.

5
10
15
20
25
30
35

Bevorzugt ist R^3 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, CN, $Si(R^4)_3$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^4C=CR^4-$, $Si(R^4)_2$, $C=O$, $-NR^4-$, $-O-$ oder $-S-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

15
20
25
30
35

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bilden zwei Reste R^3 , die Bestandteil einer Gruppe X^1 sind, die $C(R^3)_2$ oder $Si(R^3)_2$ darstellt, miteinander einen Ring, so dass eine Spiro-Verbindung entsteht. Bevorzugt wird dabei ein Fünf- oder ein Sechsring gebildet. Weiterhin ist es in diesem Fall bevorzugt, dass die Reste R^3 Alkylgruppen darstellen, so dass ein spirocyclischer Alkyling gebildet wird, besonders bevorzugt ein Spiro-Cyclohexanring oder ein Spiro-Cyclopentanring.

25
30
35

Bevorzugt ist R^4 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, CN, $Si(R^5)_3$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^5C=CR^5-$, $Si(R^5)_2$, $C=O$, $-NR^5-$, $-O-$ oder $-S-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^4 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

- 11 -

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind alle Gruppen R^1 und R^2 in Formel (I) gleich H oder D, besonders bevorzugt gleich H.

5
Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind eine oder mehrere Gruppen R^1 gleich CN, besonders bevorzugt genau zwei Gruppen R^1 gleich CN.

10
Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind eine oder mehrere Gruppen R^1 gleich einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 20 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, besonders bevorzugt genau zwei Gruppen R^1 gleich einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 20 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann.

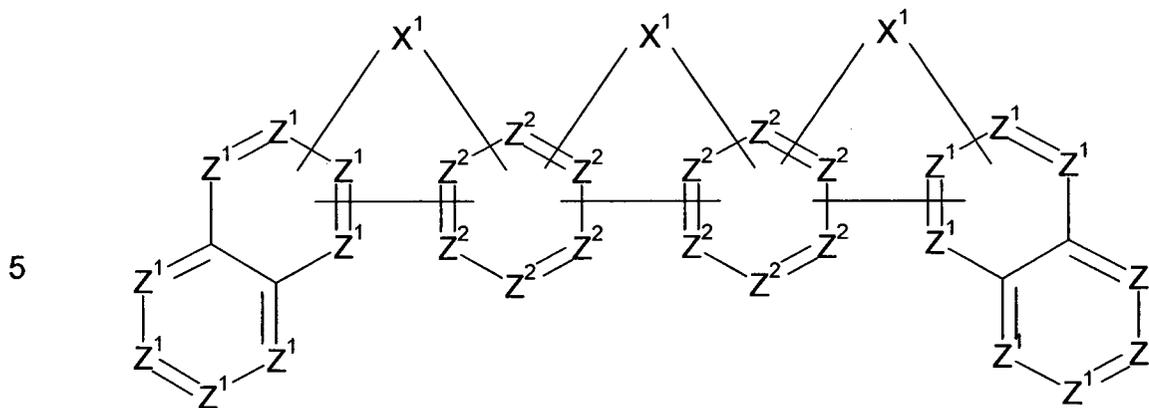
15
Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist R^1 eine Benzindenofluorengruppe, besonders bevorzugt eine Monobenzindenofluorengruppe, welche jeweils mit Resten R^4 substituiert sein kann.

20
Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind keine der Gruppen R^1 und R^2 Gruppen der Formel $N(R^4)_2$. In diesem Fall sind bevorzugt die Gruppen X^1 nicht gleich NR^3 , besonders bevorzugt sind die Gruppen X^1 in diesem Fall gleich $C(R^3)_2$.

25
Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind eine oder mehrere Gruppen R^1 gleich $N(R^4)_2$, besonders bevorzugt genau zwei Gruppen R^1 gleich $N(R^4)_2$.

30
Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindung entspricht der Formel (I-1)

35



Formel (I-1),

10

wobei gilt:

Z¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹ oder N, wobei Z¹ gleich C ist, wenn eine Gruppe gebunden ist;

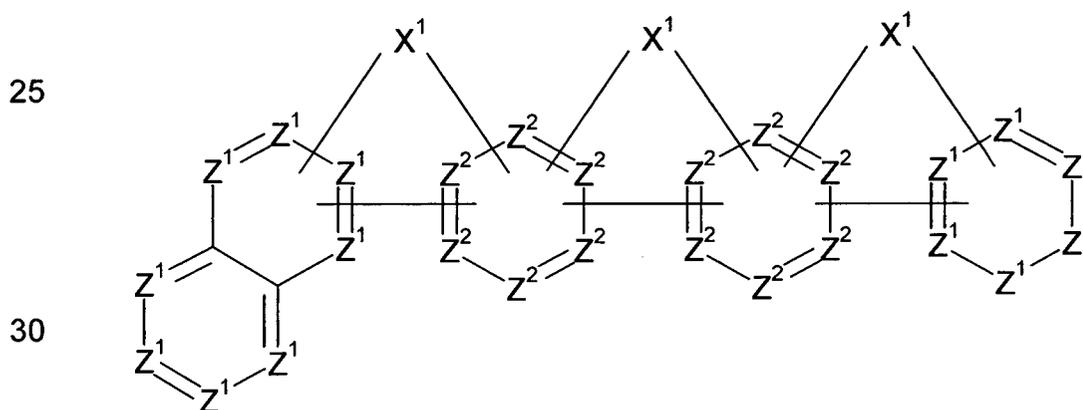
15

Z² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR² oder N, wobei Z² gleich C ist, wenn eine Gruppe gebunden ist; und

die Gruppen X¹ sind definiert wie oben.

20

Eine alternative bevorzugte Ausführungsform der Verbindung entspricht der Formel (I-2)



Formel (I-2),

35

wobei gilt:

- 13 -

Z^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N, wobei Z^1 gleich C ist, wenn eine Gruppe gebunden ist;

Z^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^2 oder N, wobei Z^2 gleich C ist, wenn eine Gruppe gebunden ist; und

5

die Gruppen X^1 sind definiert wie oben.

10

Für die Formel (I-1) und (I-2) gilt, dass die Bindungen zu Gruppen X^1 und die Bindungen zwischen den aromatischen Ringen jeweils an beliebigen Positionen der aromatischen Ringe vorliegen können, ebenso wie die Bindungen zwischen den einzelnen aromatischen Ringen. Insbesondere wird durch die Darstellung der Formeln (I-1) und (I-2) nicht impliziert, dass die Gruppen X^1 in cis-Stellung zueinander vorliegen müssen. Die Gruppen X^1 können in cis- oder in trans-Stellung zueinander vorliegen.

15

Es ist bevorzugt, dass maximal zwei Gruppen Z^1 pro aromatischem Ring gleich N sind, besonders bevorzugt maximal eine Gruppe Z^1 pro aromatischem Ring gleich N ist, und ganz besonders bevorzugt keine Gruppe Z^1 in einem aromatischen Ring gleich N ist.

20

Allgemein bevorzugt ist, dass Z^1 gleich CR^1 ist.

25

Es ist bevorzugt, dass maximal zwei Gruppen Z^2 pro aromatischem Ring gleich N sind, besonders bevorzugt maximal eine Gruppe Z^2 pro aromatischem Ring gleich N ist, und ganz besonders bevorzugt keine Gruppe Z^2 in einem aromatischen Ring gleich N ist.

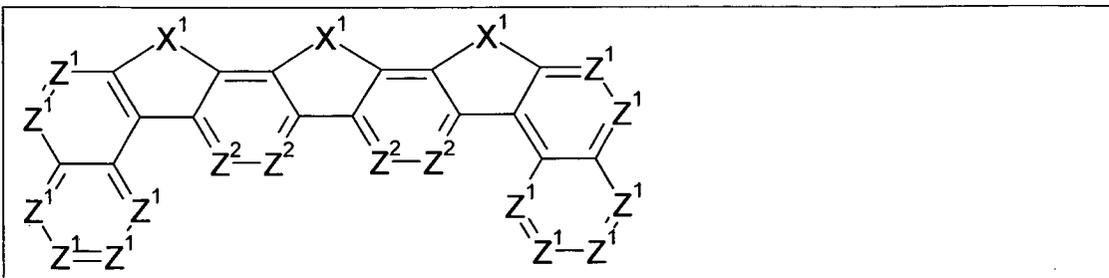
30

Allgemein bevorzugt ist, dass Z^2 gleich CR^2 ist.

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (I-1) entsprechen den folgenden Formeln (I-1-1) bis (I-1-11) und (I-2-1) bis (I-2-8)

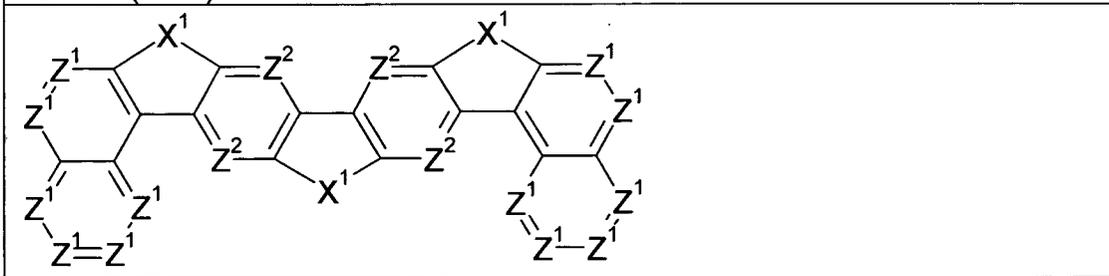
35

5



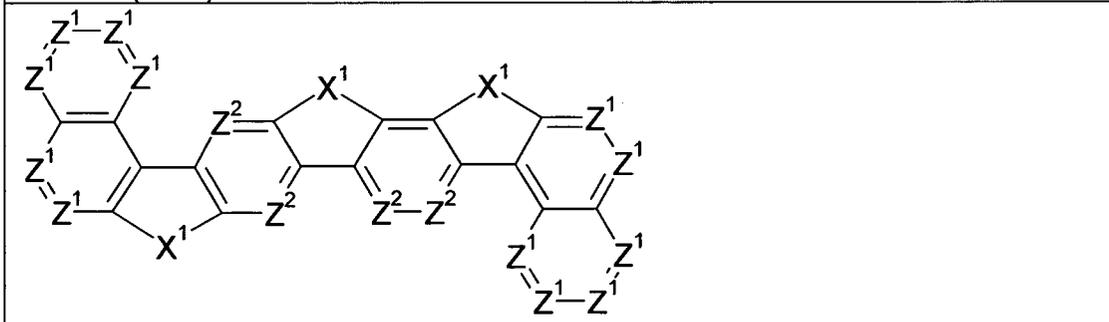
Formel (I-1-1)

10



Formel (I-1-2)

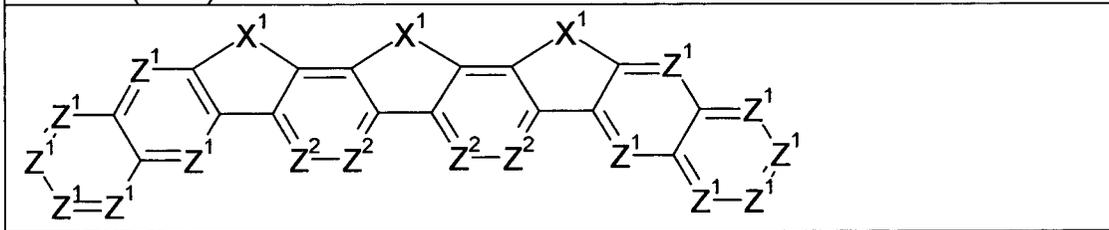
15



20

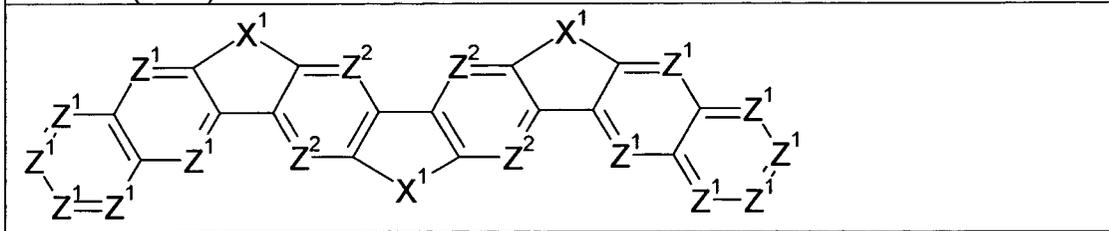
Formel (I-1-3)

25



Formel (I-1-4)

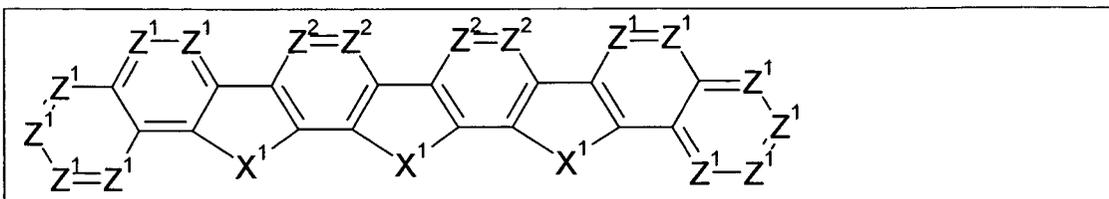
30



Formel (I-1-5)

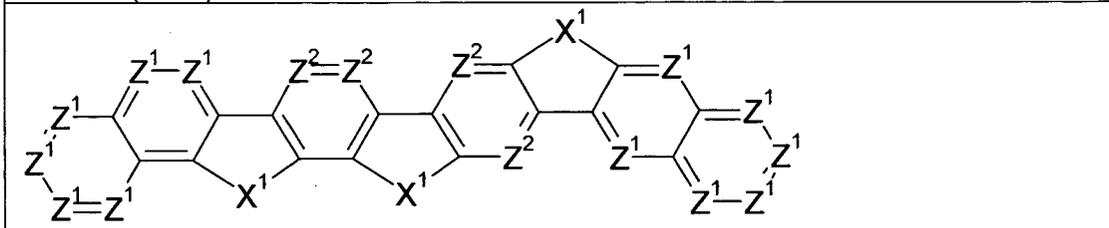
35

5



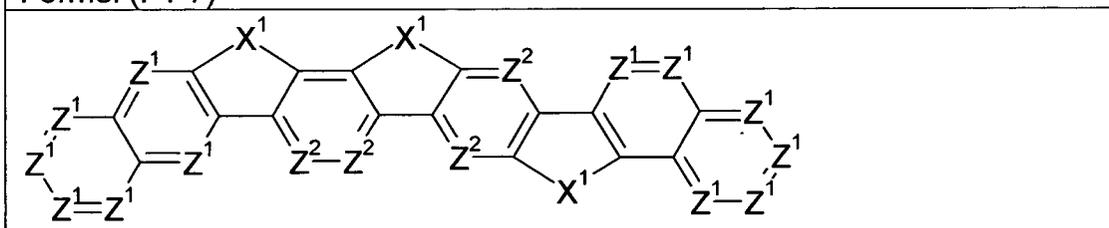
Formel (I-1-6)

10



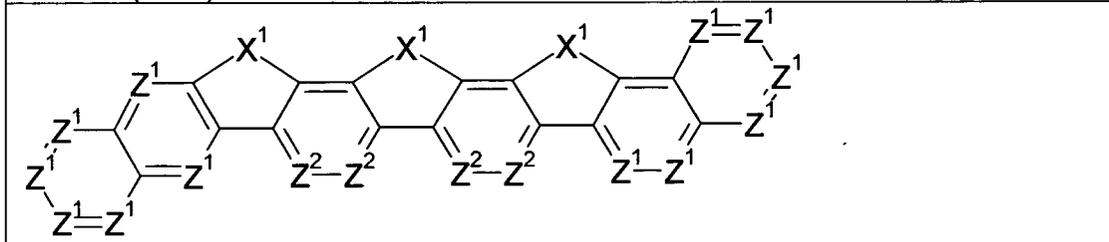
Formel (I-1-7)

15



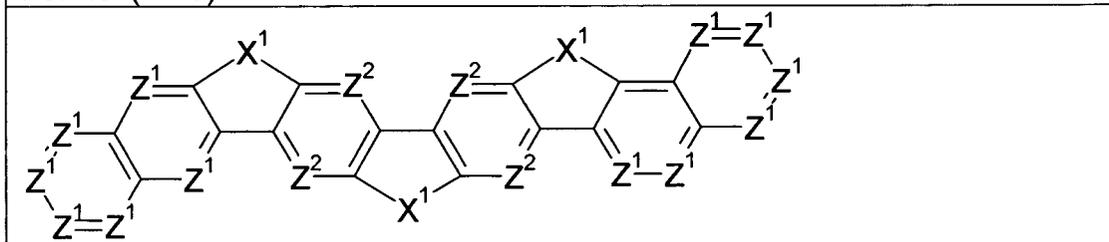
Formel (I-1-8)

20



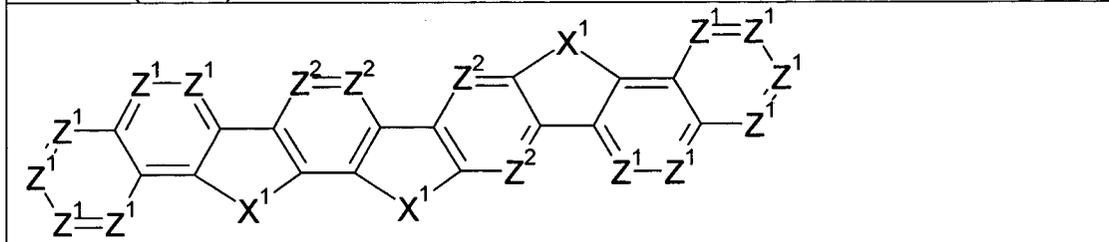
Formel (I-1-9)

25



Formel (I-1-10)

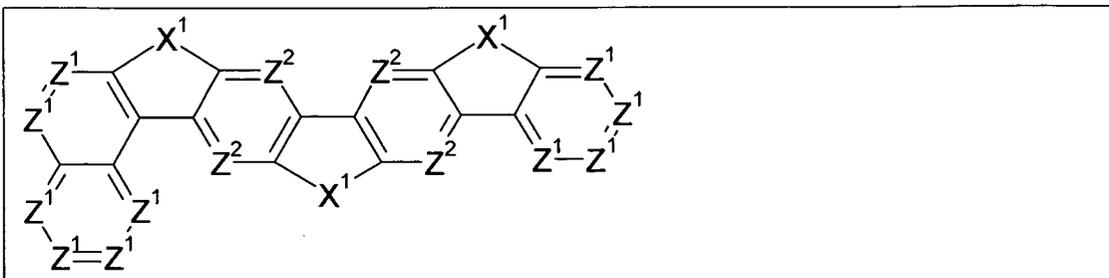
30



Formel (I-1-11)

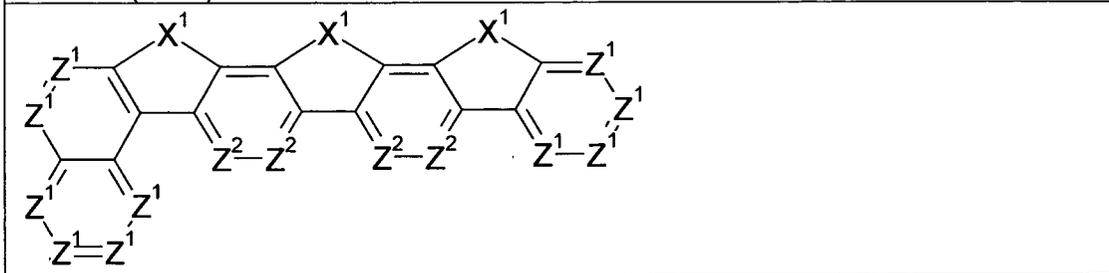
35

5



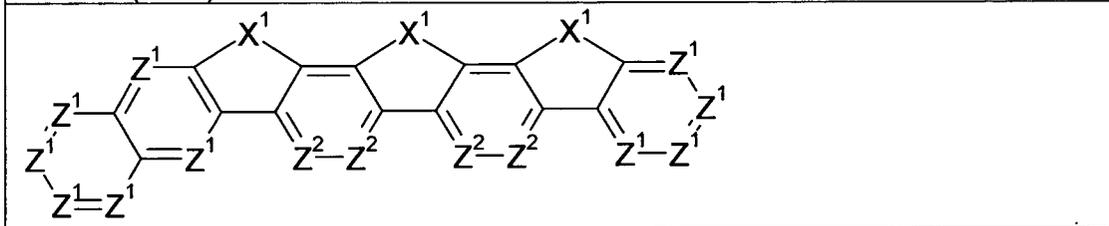
Formel (I-2-1)

10



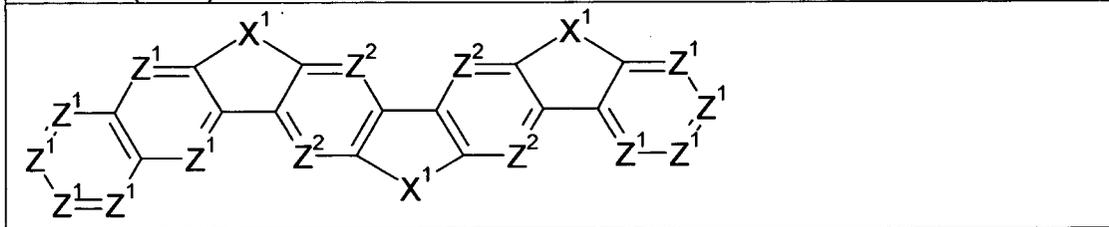
Formel (I-2-2)

15



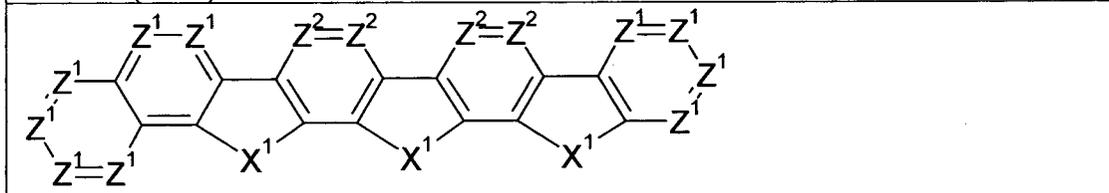
Formel (I-2-3)

20



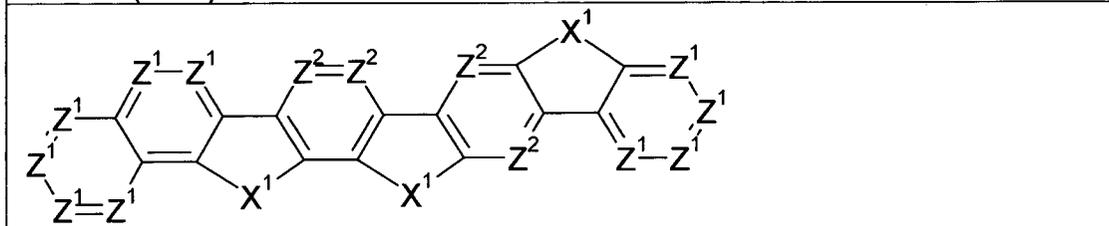
Formel (I-2-4)

25



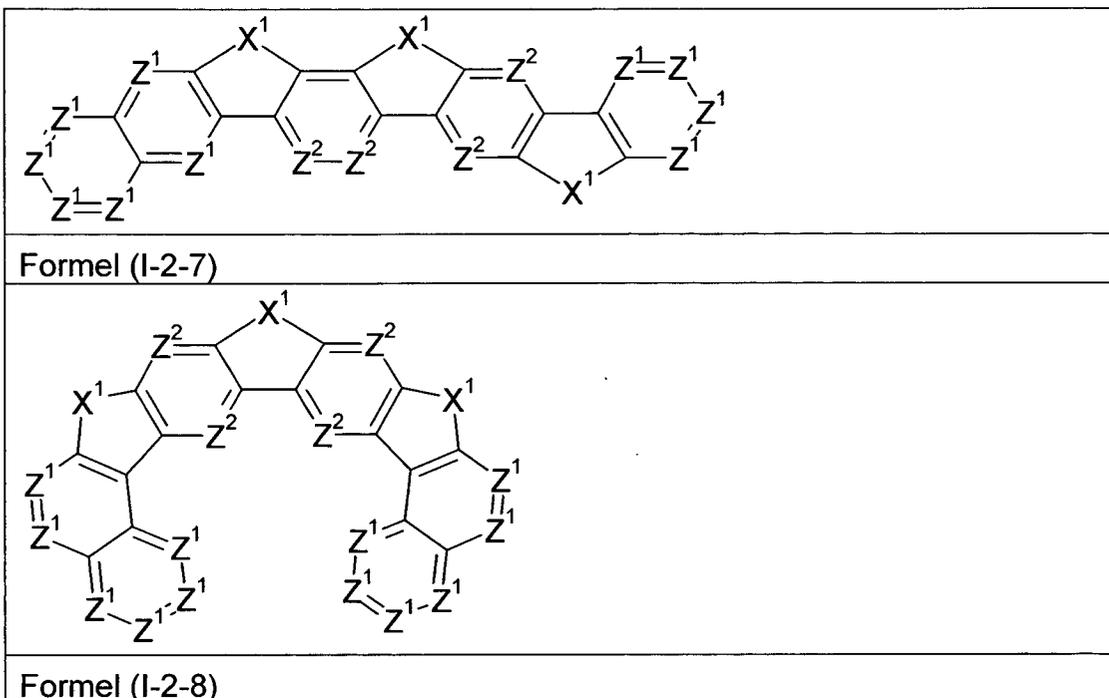
Formel (I-2-5)

30



Formel (I-2-6)

35



15

wobei gilt:

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

20

Z^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^2 oder N; und

die Gruppen X^1 sind definiert wie oben.

25

Insbesondere für die Gruppen Z^1 , Z^2 und X^1 sind die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen auch für die obenstehenden Formeln bevorzugt.

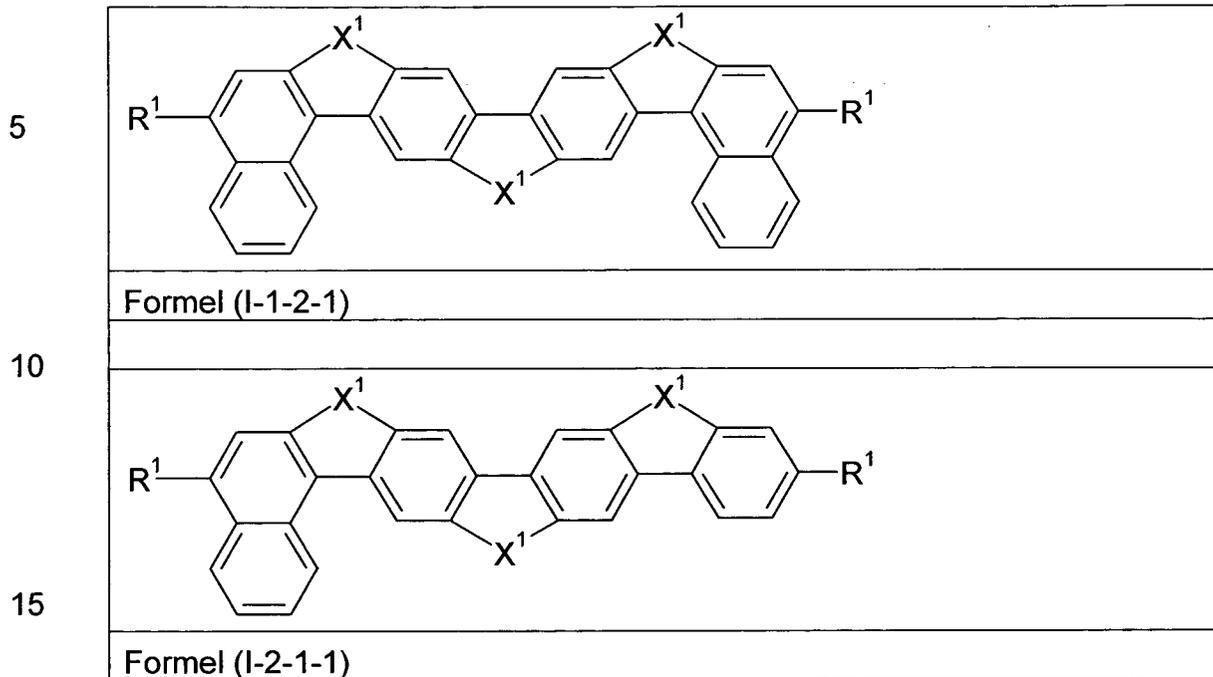
30

Nochmals insbesondere bevorzugt ist in den Formeln (I-1-1) bis (I-1-11) und (I-2-1) bis (I-2-8) Z^1 gleich CR^1 , Z^2 ist gleich CR^2 , und X^1 ist gleich $C(R^3)_2$.

35

Unter den Formeln (I-1-1) bis (I-1-11) und (I-2-1) bis (I-2-8) sind die Formeln (I-1-2), (I-2-1) und (I-2-8) besonders bevorzugt, am stärksten bevorzugt ist die Formel (I-1-2).

Bevorzugt entsprechen Verbindungen der Formel (I) einer der Formeln (I-1-2-1) und (I-2-1-1)



wobei X^1 und R^1 wie oben definiert ist.

20 Bevorzugt ist X^1 in den Formeln (I-1-2-1) und (I-2-1-1) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus $C(R^3)_2$, $-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$, $-C(R^3)_2-O-$, $Si(R^3)_2$, O, S, und NR^3 , besonders bevorzugt ist X^1 gleich $C(R^3)_2$.

25 Bevorzugt ist R^1 in den Formeln (I-1-2-1) und (I-2-1-1) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, $Si(R^4)_3$, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann.

30 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist R^1 in den Formeln (I-1-2-1) und (I-2-1-1) eine Benzindenofluorengruppe, besonders bevorzugt eine Monobenzindenofluorengruppe, welche jeweils mit Resten R^4 substituiert sein kann.

35

Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen der Formel (I) entsprechen den folgenden Formeln, wobei bevorzugt gilt: Z^1 ist CR^1 und Z^2 ist CR^2 :

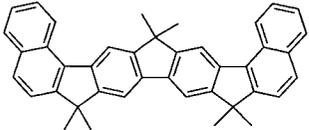
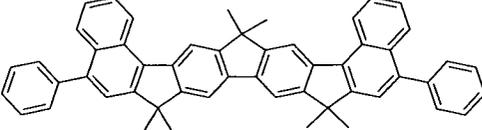
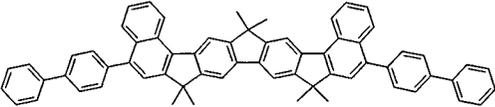
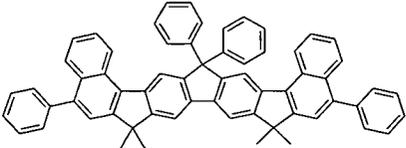
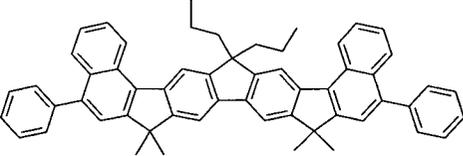
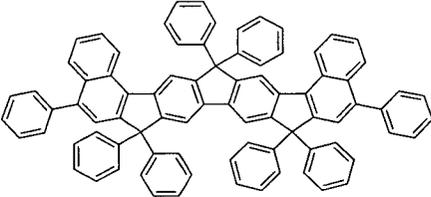
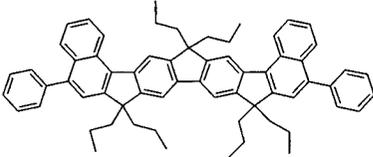
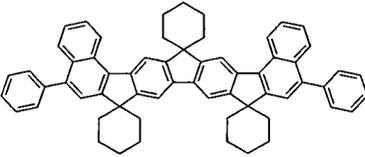
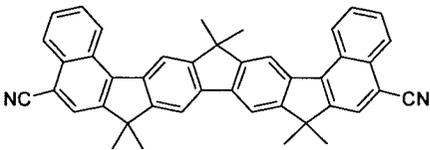
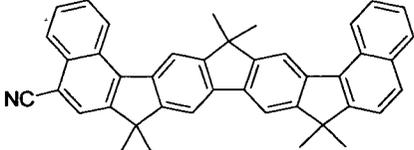
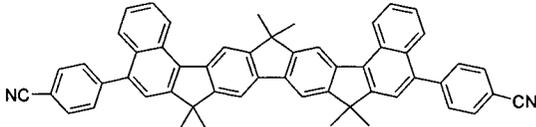
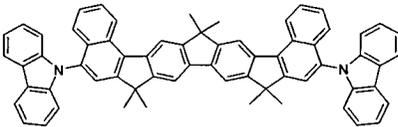
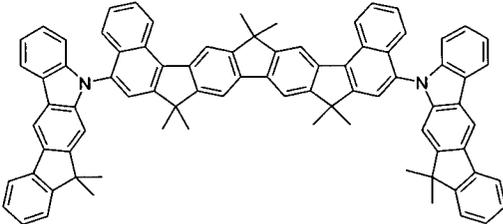
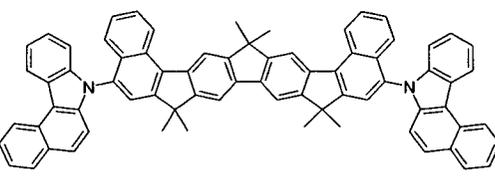
	Grundstruktur gemäß	X^1 (links)	X^1 (Mitte)	X^1 (rechts)
5	1 Formel (I-1-1)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
	2 „	„	$-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$	„
	3 „	„	$-C(R^3)_2-O-$	„
	4 „	„	$Si(R^3)_2$	„
10	5 „	„	O	„
	6 „	„	S	„
	7 „	„	NR^3	„
	8 Formel (I-1-2)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
	9 „	„	$-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$	„
15	10 „	„	$-C(R^3)_2-O-$	„
	11 „	„	$Si(R^3)_2$	„
	12 „	„	O	„
	13 „	„	S	„
	14 „	„	NR^3	„
20	15 Formel (I-1-3)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
	16 „	„	$-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$	„
	17 „	„	$-C(R^3)_2-O-$	„
	18 „	„	$Si(R^3)_2$	„
25	19 „	„	O	„
	20 „	„	S	„
	21 „	„	NR^3	„
	22 Formel (I-1-4)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
	23 „	„	$-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$	„
30	24 „	„	$-C(R^3)_2-O-$	„
	25 „	„	$Si(R^3)_2$	„
	26 „	„	O	„
	27 „	„	S	„
	28 „	„	NR^3	„
35	29 Formel (I-1-5)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$

	30	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{C}(\text{R}^3)_2-$	„
	31	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{O}-$	„
	32	„	„	$\text{Si}(\text{R}^3)_2$	„
	33	„	„	O	„
	34	„	„	S	„
5	35	„	„	NR^3	„
	36	Formel (I-1-6)	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$
	37	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{C}(\text{R}^3)_2-$	„
	38	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{O}-$	„
	39	„	„	$\text{Si}(\text{R}^3)_2$	„
10	40	„	„	O	„
	41	„	„	S	„
	42	„	„	NR^3	„
	43	Formel (I-1-7)	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$
	44	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{C}(\text{R}^3)_2-$	„
15	45	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{O}-$	„
	46	„	„	$\text{Si}(\text{R}^3)_2$	„
	47	„	„	O	„
	48	„	„	S	„
	49	„	„	NR^3	„
20	50	Formel (I-1-8)	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$
	51	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{C}(\text{R}^3)_2-$	„
	52	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{O}-$	„
	53	„	„	$\text{Si}(\text{R}^3)_2$	„
25	54	„	„	O	„
	55	„	„	S	„
	56	„	„	NR^3	„
	57	Formel (I-1-9)	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$
	58	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{C}(\text{R}^3)_2-$	„
30	59	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{O}-$	„
	60	„	„	$\text{Si}(\text{R}^3)_2$	„
	61	„	„	O	„
	62	„	„	S	„
	63	„	„	NR^3	„
35	64	Formel (I-1-10)	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$

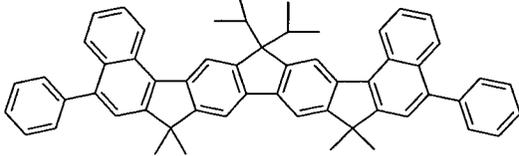
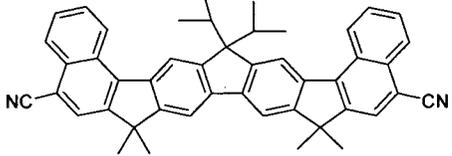
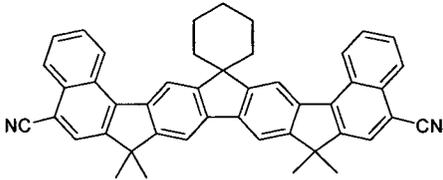
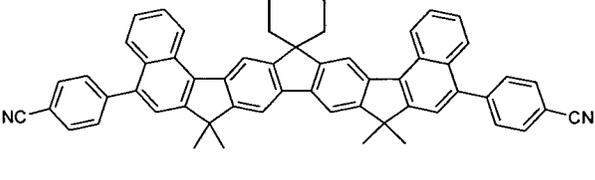
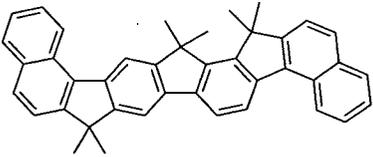
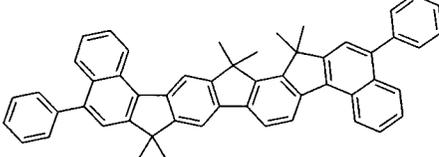
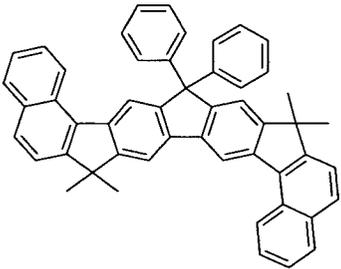
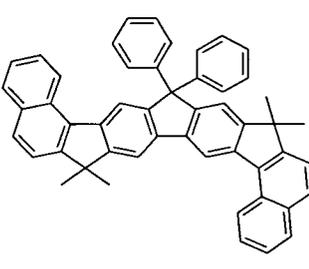
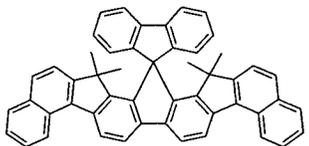
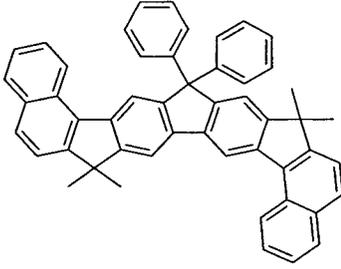
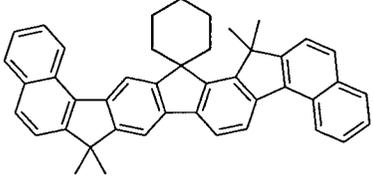
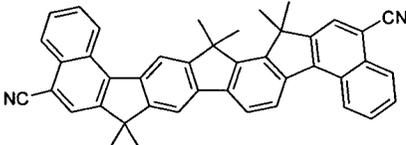
	65	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{C}(\text{R}^3)_2-$	„
	66	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{O}-$	„
	67	„	„	$\text{Si}(\text{R}^3)_2$	„
	68	„	„	O	„
	69	„	„	S	„
5	70	„	„	NR^3	„
	71	Formel (I-1-11)	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$
	72	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{C}(\text{R}^3)_2-$	„
	73	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{O}-$	„
10	74	„	„	$\text{Si}(\text{R}^3)_2$	„
	75	„	„	O	„
	76	„	„	S	„
	77	„	„	NR^3	„
	78	Formel (I-2-1)	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$
15	79	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{C}(\text{R}^3)_2-$	„
	80	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{O}-$	„
	81	„	„	$\text{Si}(\text{R}^3)_2$	„
	82	„	„	O	„
	83	„	„	S	„
20	84	„	„	NR^3	„
	85	Formel (I-2-2)	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$
	86	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{C}(\text{R}^3)_2-$	„
	87	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{O}-$	„
	88	„	„	$\text{Si}(\text{R}^3)_2$	„
25	89	„	„	O	„
	90	„	„	S	„
	91	„	„	NR^3	„
	92	Formel (I-2-3)	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$
	93	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{C}(\text{R}^3)_2-$	„
30	94	„	„	$-\text{C}(\text{R}^3)_2-\text{O}-$	„
	95	„	„	$\text{Si}(\text{R}^3)_2$	„
	96	„	„	O	„
	97	„	„	S	„
	98	„	„	NR^3	„
35	99	Formel (I-2-4)	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$	$\text{C}(\text{R}^3)_2$

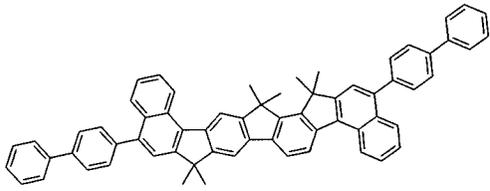
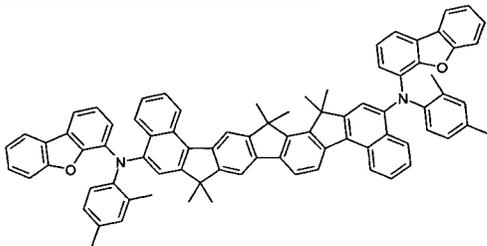
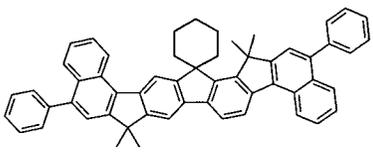
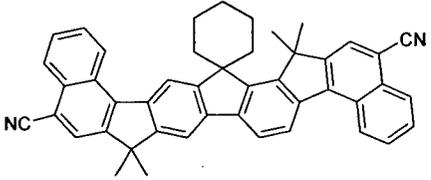
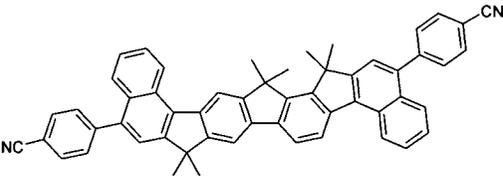
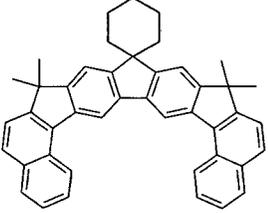
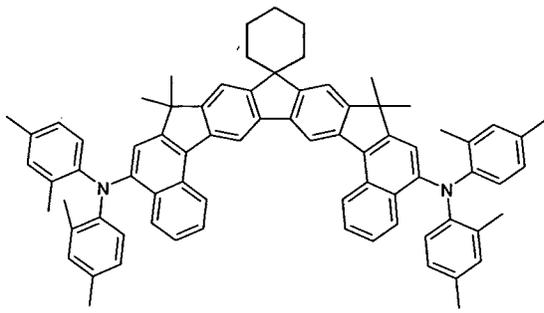
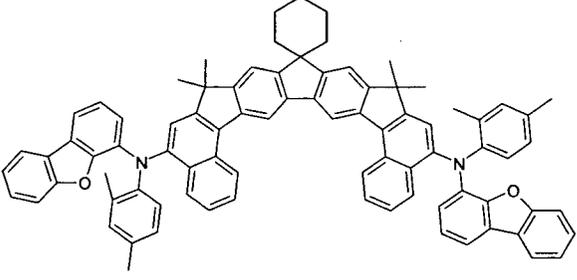
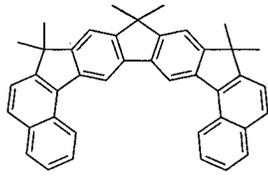
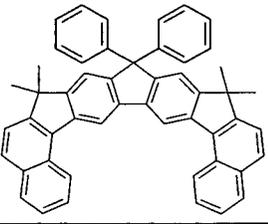
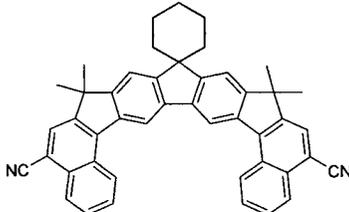
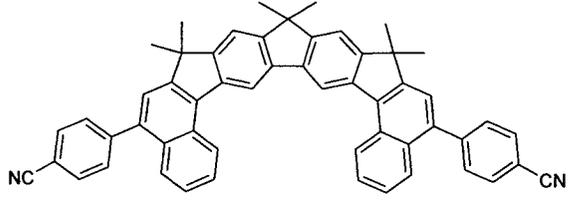
	100	„	„	-C(R ³) ₂ -C(R ³) ₂ -	„
	101	„	„	-C(R ³) ₂ -O-	„
	102	„	„	Si(R ³) ₂	„
	103	„	„	O	„
	104	„	„	S	„
5	105	„	„	NR ³	„
	106	Formel (I-2-5)	C(R ³) ₂	C(R ³) ₂	C(R ³) ₂
	107	„	„	-C(R ³) ₂ -C(R ³) ₂ -	„
	108	„	„	-C(R ³) ₂ -O-	„
	109	„	„	Si(R ³) ₂	„
10	110	„	„	O	„
	111	„	„	S	„
	112	„	„	NR ³	„
	113	Formel (I-2-6)	C(R ³) ₂	C(R ³) ₂	C(R ³) ₂
	114	„	„	-C(R ³) ₂ -C(R ³) ₂ -	„
15	115	„	„	-C(R ³) ₂ -O-	„
	116	„	„	Si(R ³) ₂	„
	117	„	„	O	„
	118	„	„	S	„
	119	„	„	NR ³	„
20	120	Formel (I-2-7)	C(R ³) ₂	C(R ³) ₂	C(R ³) ₂
	121	„	„	-C(R ³) ₂ -C(R ³) ₂ -	„
	122	„	„	-C(R ³) ₂ -O-	„
	123	„	„	Si(R ³) ₂	„
25	124	„	„	O	„
	125	„	„	S	„
	126	„	„	NR ³	„
	127	Formel (I-2-8)	C(R ³) ₂	C(R ³) ₂	C(R ³) ₂
	128	„	„	-C(R ³) ₂ -C(R ³) ₂ -	„
30	129	„	„	-C(R ³) ₂ -O-	„
	130	„	„	Si(R ³) ₂	„
	131	„	„	O	„
	132	„	„	S	„
35	133	„	„	NR ³	„

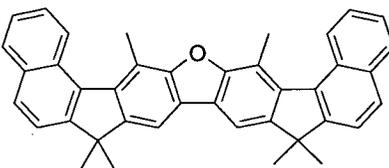
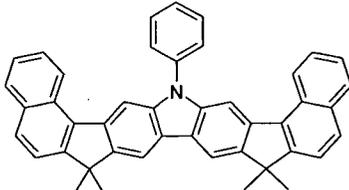
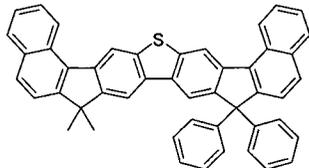
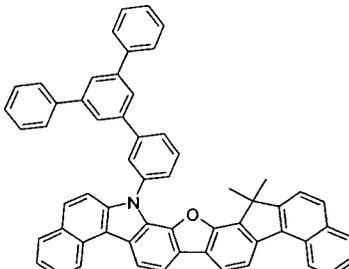
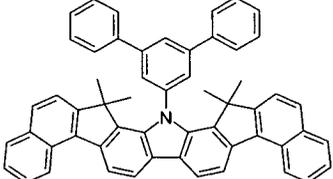
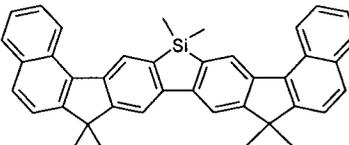
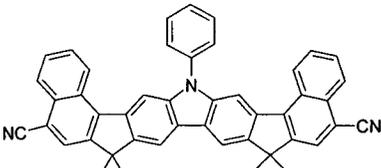
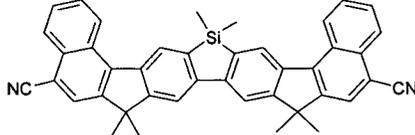
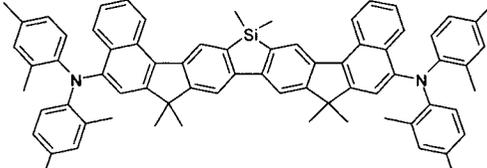
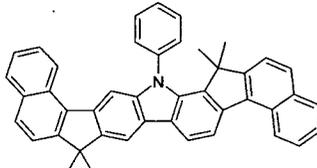
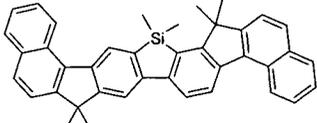
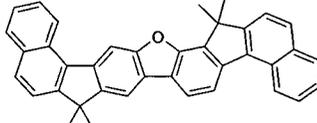
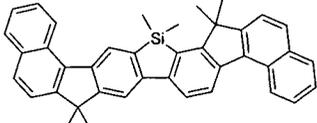
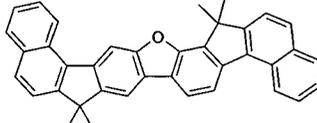
Folgende Verbindungen sind Beispiele für Verbindungen der Formel (I):

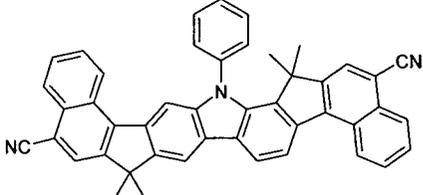
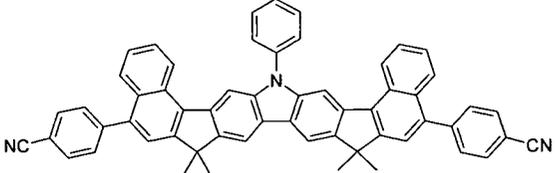
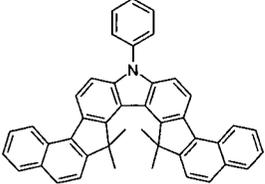
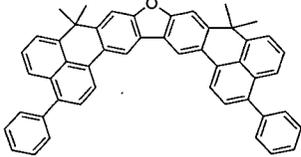
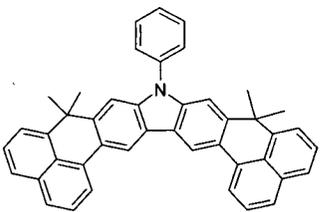
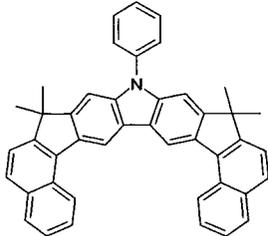
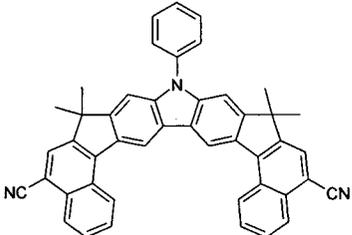
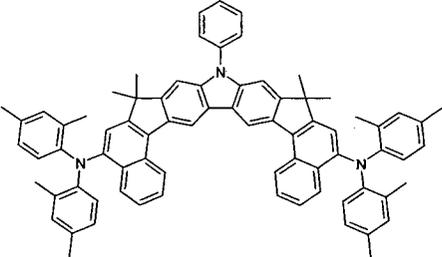
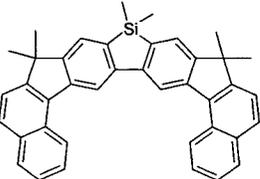
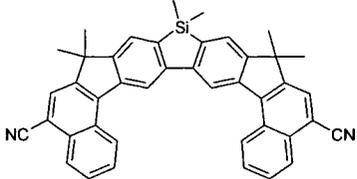
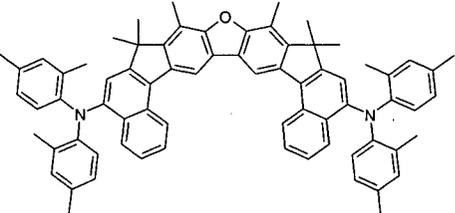
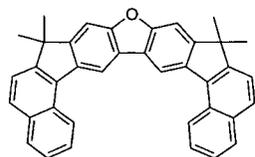
5	 <p style="text-align: center;">1</p>	 <p style="text-align: center;">2</p>
10	 <p style="text-align: center;">3</p>	 <p style="text-align: center;">4</p>
15	 <p style="text-align: center;">5</p>	 <p style="text-align: center;">6</p>
20	 <p style="text-align: center;">7</p>	 <p style="text-align: center;">8</p>
25	 <p style="text-align: center;">9</p>	 <p style="text-align: center;">10</p>
30	 <p style="text-align: center;">11</p>	 <p style="text-align: center;">12</p>
35	 <p style="text-align: center;">13</p>	 <p style="text-align: center;">14</p>

5	15	16
10	17	18
15	19	20
20	21	22
25	23	24
30	25	26
35	27	28

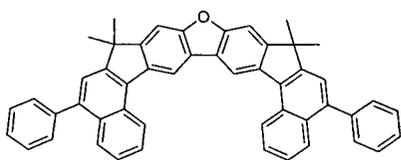
		
	29	30
5		
	31	32
10		
	33	34
15		
	35	36
20		
	37	38
25		
	39	40
30		
35		

5		
	41	42
10		
	43	44
15		
	45	46
20		
	47	48
30		
	49	50
35		

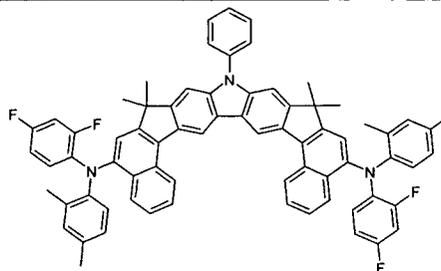
5	<p style="text-align: center;">51</p> 	<p style="text-align: center;">52</p> 
10	<p style="text-align: center;">53</p> 	<p style="text-align: center;">54</p> 
15	<p style="text-align: center;">55</p> 	<p style="text-align: center;">56</p> 
20	<p style="text-align: center;">57</p> 	<p style="text-align: center;">58</p> 
25	<p style="text-align: center;">59</p> 	<p style="text-align: center;">60</p> 
30	<p style="text-align: center;">61</p> 	<p style="text-align: center;">62</p> 
35	<p style="text-align: center;">63</p> 	<p style="text-align: center;">64</p> 

	
<p>5</p> <p style="text-align: center;">65</p>	<p style="text-align: center;">66</p>
	
<p>10</p> <p style="text-align: center;">67</p>	<p style="text-align: center;">68</p>
	
<p>15</p> <p style="text-align: center;">69</p>	<p style="text-align: center;">70</p>
	
<p>20</p> <p style="text-align: center;">71</p>	<p style="text-align: center;">72</p>
	
<p>25</p> <p style="text-align: center;">73</p>	<p style="text-align: center;">74</p>
	
<p>30</p> <p style="text-align: center;">75</p>	<p style="text-align: center;">76</p>
<p>35</p>	

5

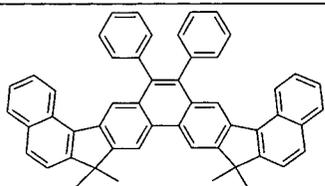


77

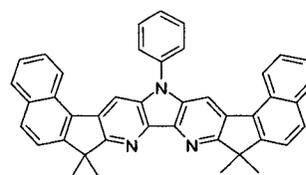


78

10

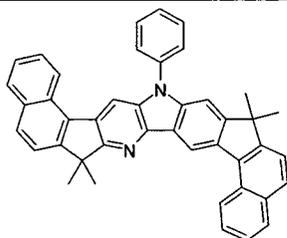


79

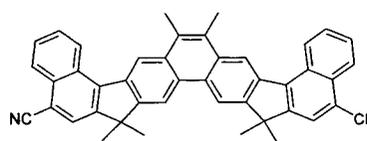


80

15

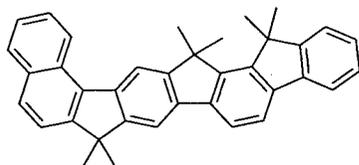


81

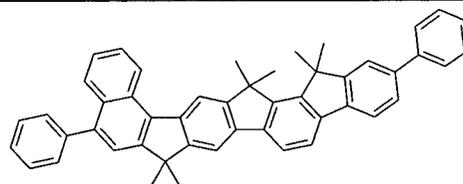


82

20

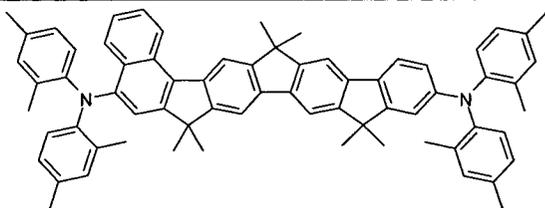


83

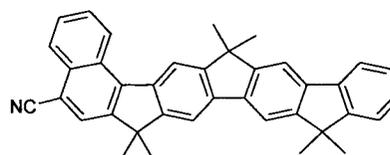


84

25

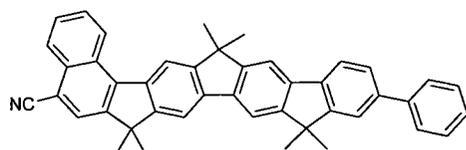


85

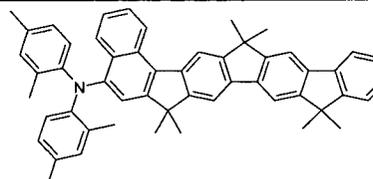


86

30

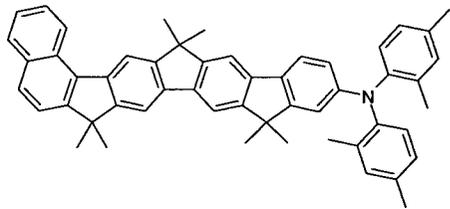
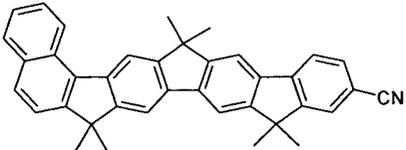
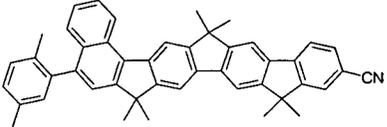
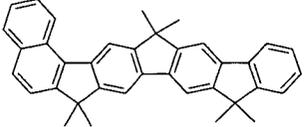
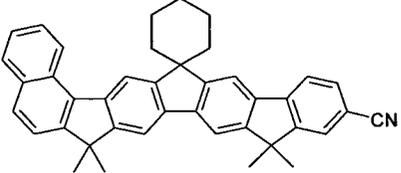
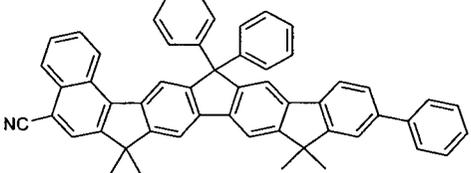
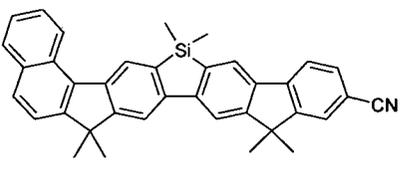
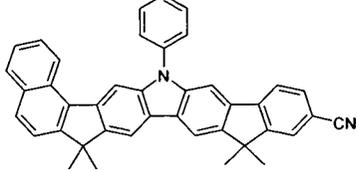
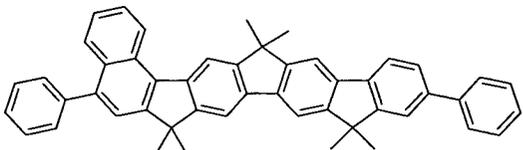
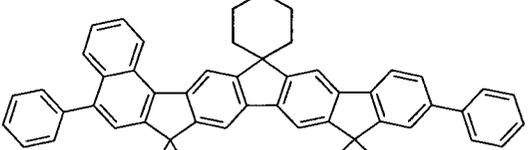
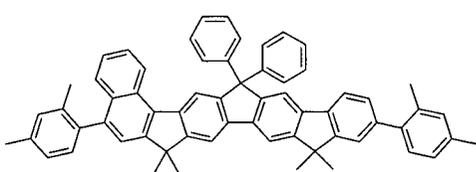
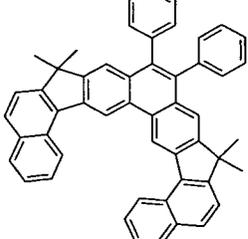


87

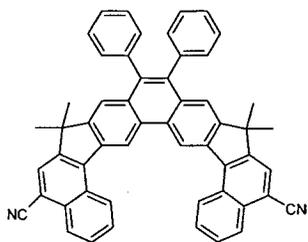


88

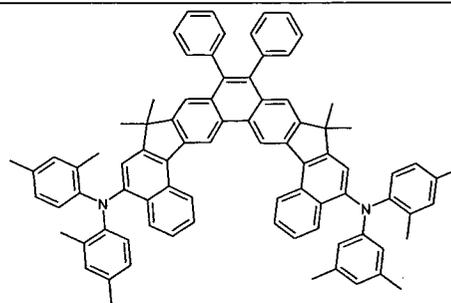
35

		
5	<p style="text-align: center;">89</p>	<p style="text-align: center;">90</p>
		
	<p style="text-align: center;">91</p>	<p style="text-align: center;">92</p>
10		
	<p style="text-align: center;">93</p>	<p style="text-align: center;">94</p>
15		
	<p style="text-align: center;">95</p>	<p style="text-align: center;">96</p>
20		
	<p style="text-align: center;">97</p>	<p style="text-align: center;">98</p>
25		
30	<p style="text-align: center;">99</p>	<p style="text-align: center;">100</p>

5

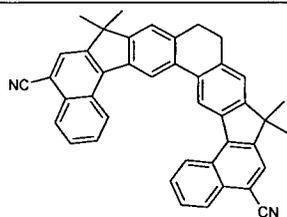


101

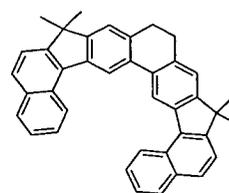


102

10

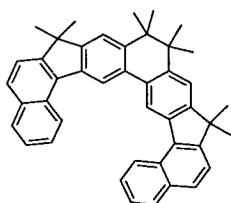


103

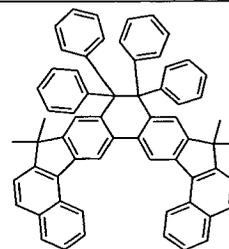


104

15

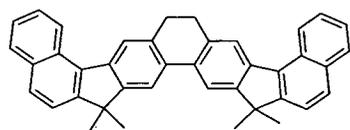


105

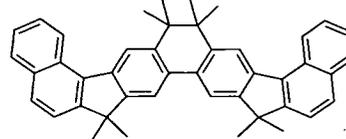


106

20

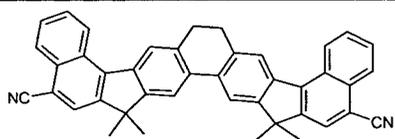


107

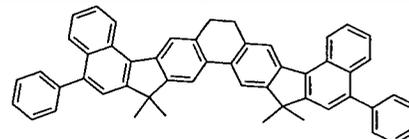


108

25

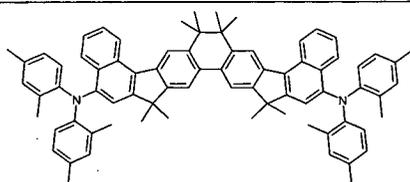


109

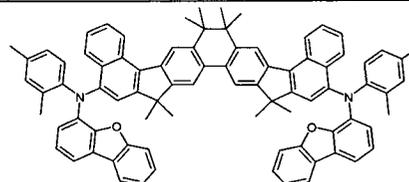


110

30

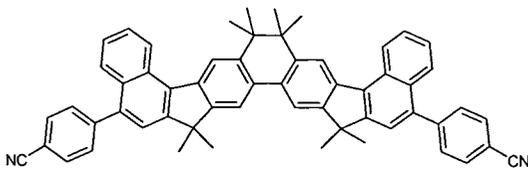
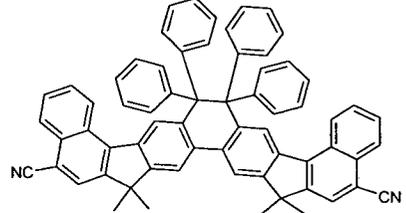
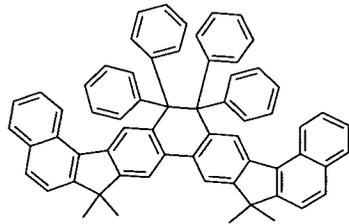
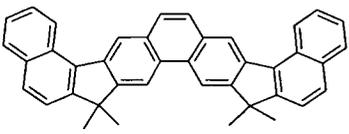
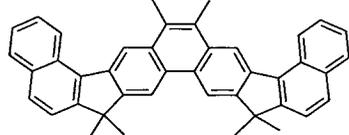
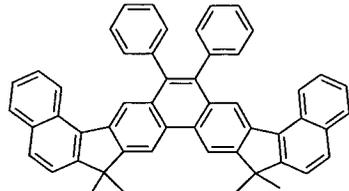
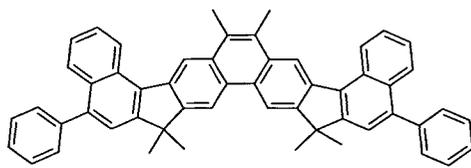
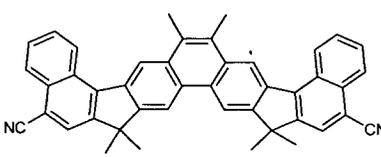
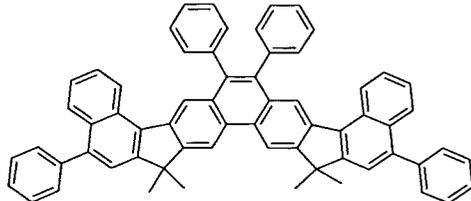
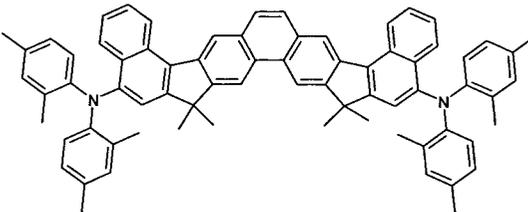
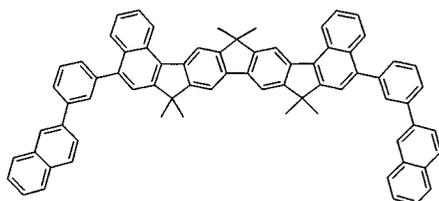


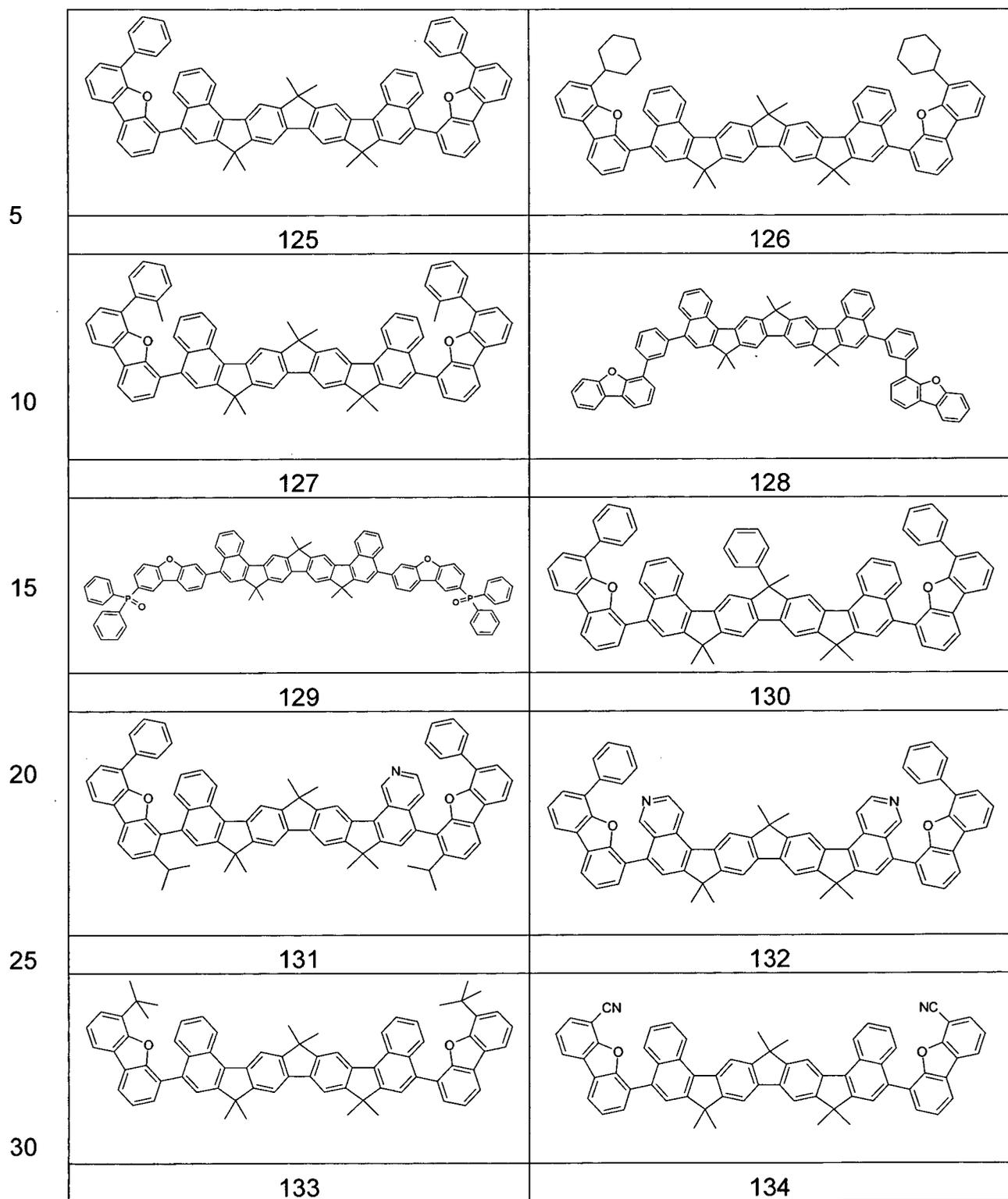
111

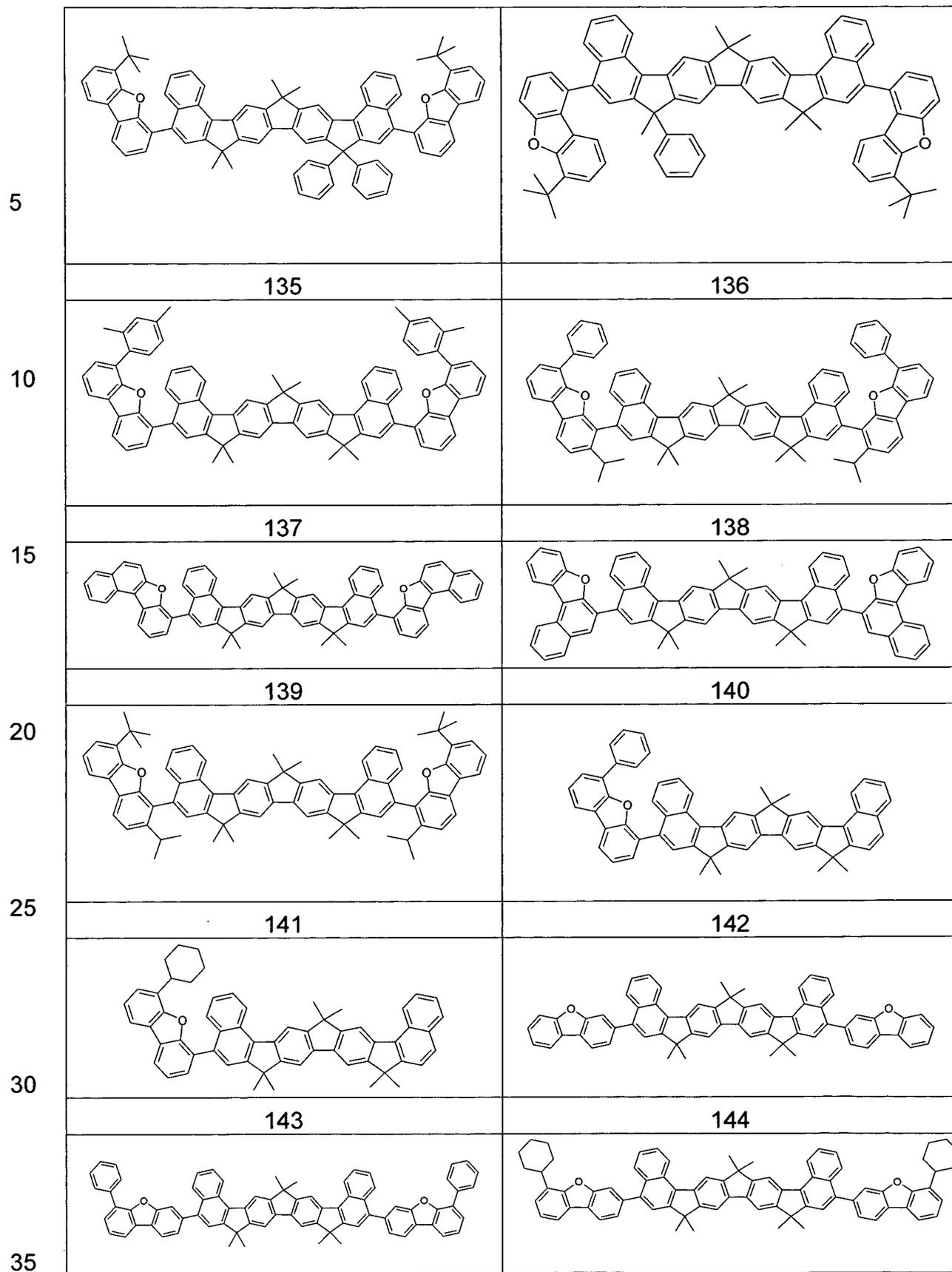


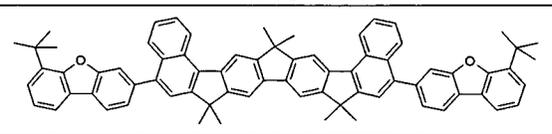
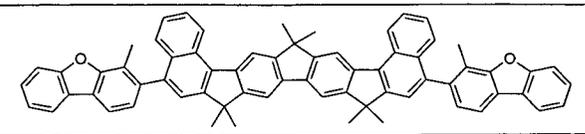
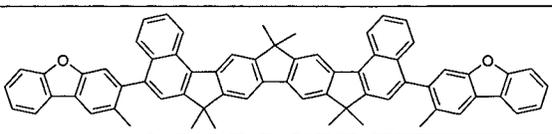
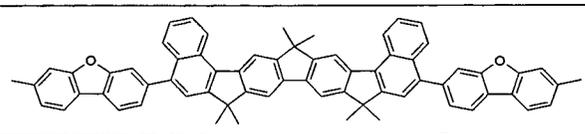
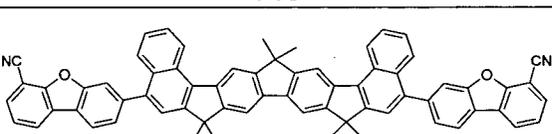
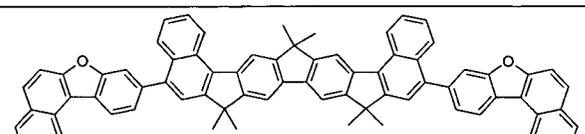
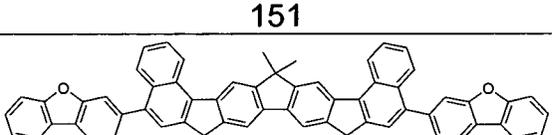
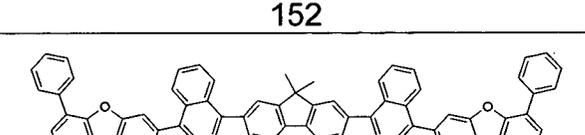
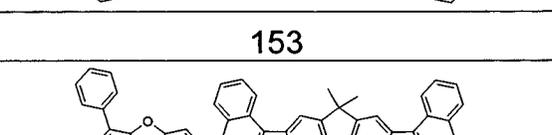
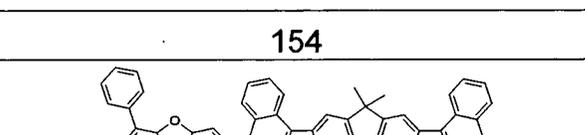
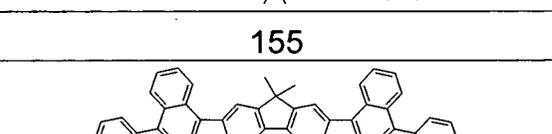
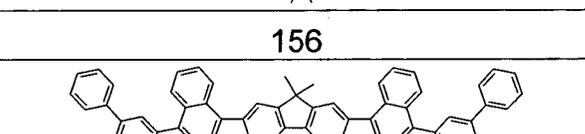
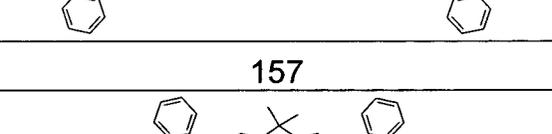
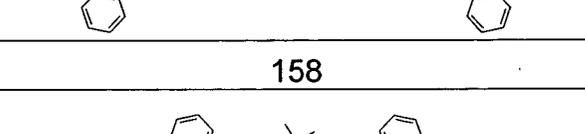
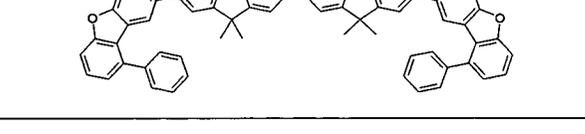
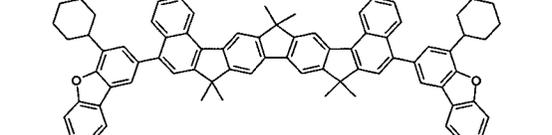
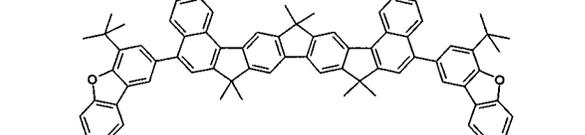
112

35

		
5	113	114
10		
	115	116
15		
	117	118
20		
	119	120
25		
	121	122
30		
	123	124

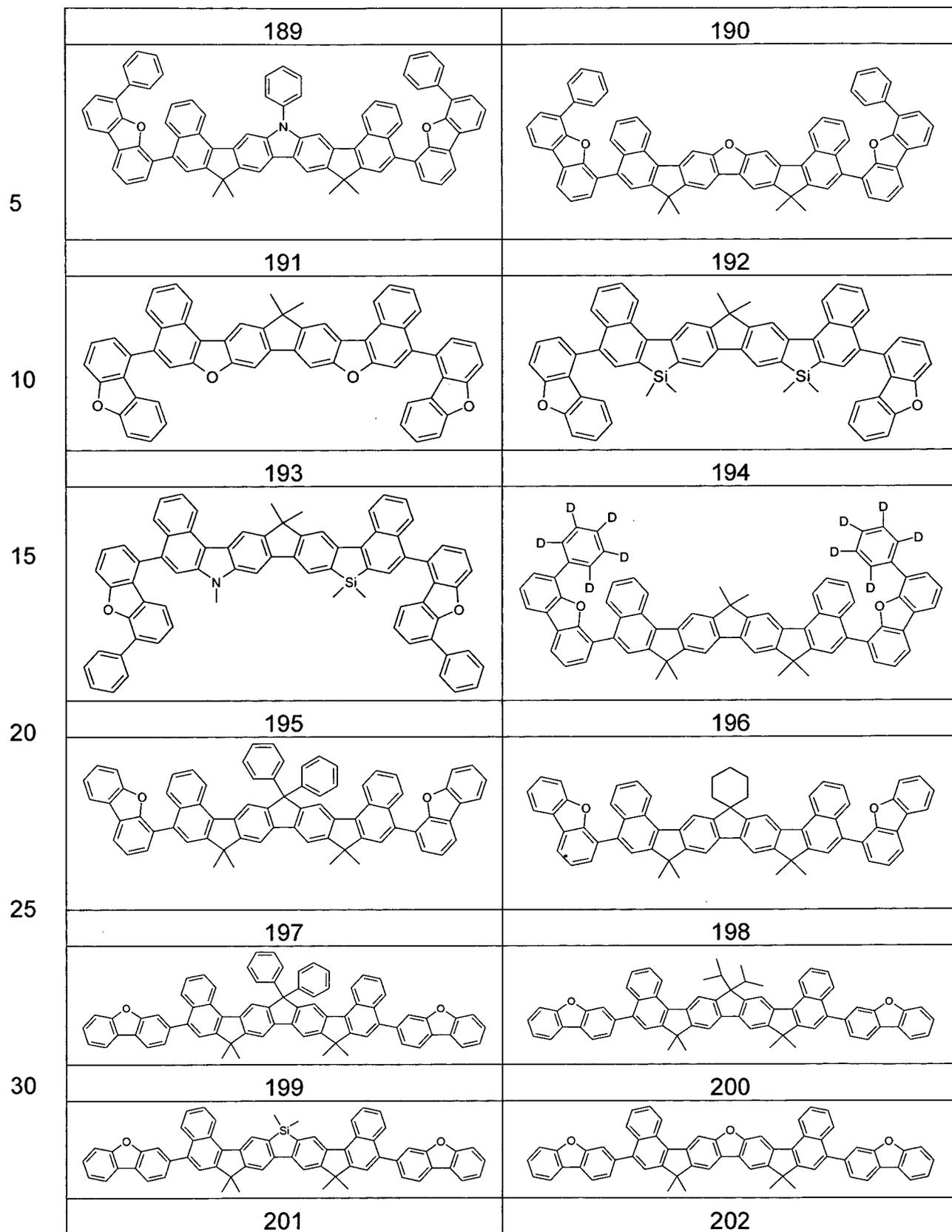


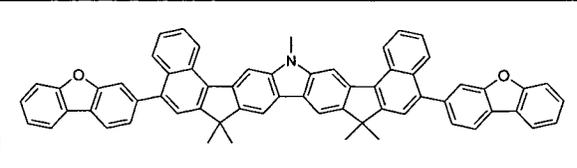
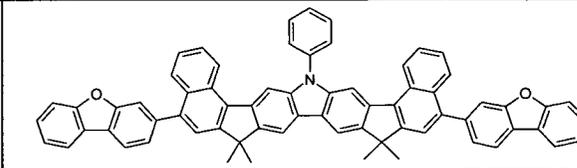
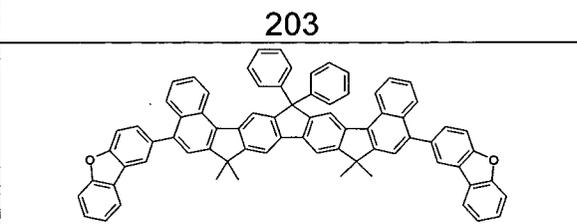
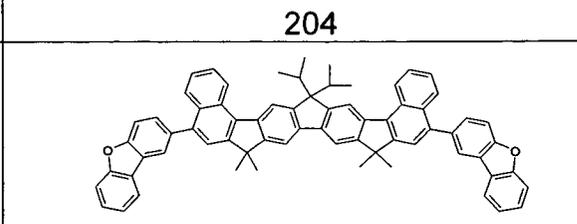
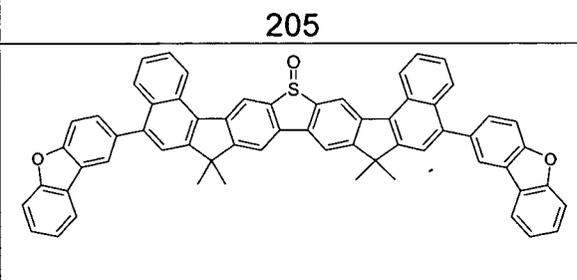
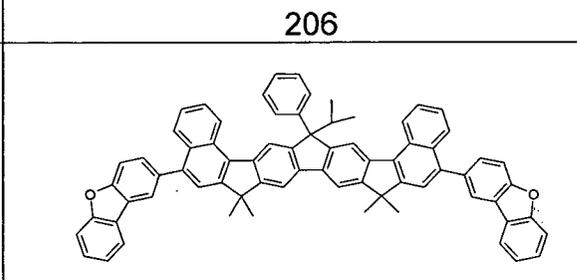
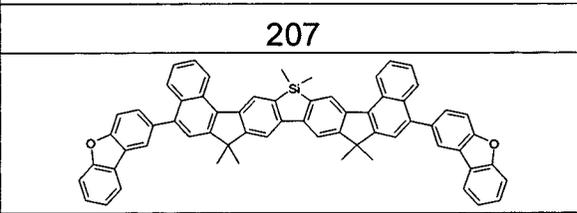
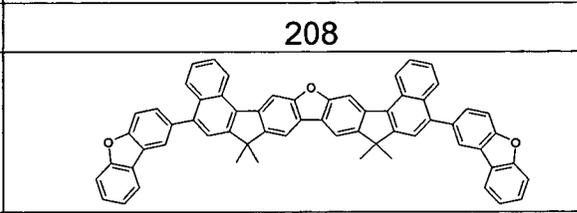
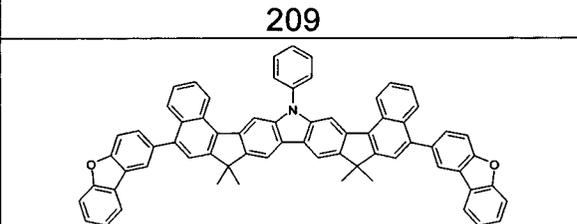
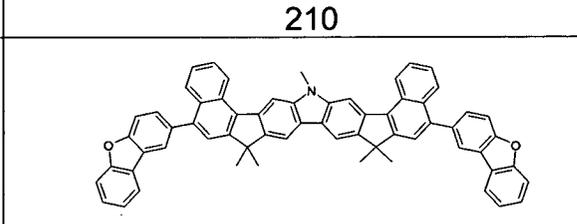
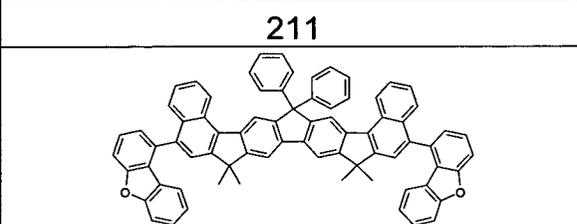
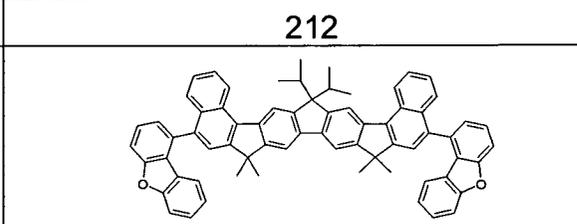
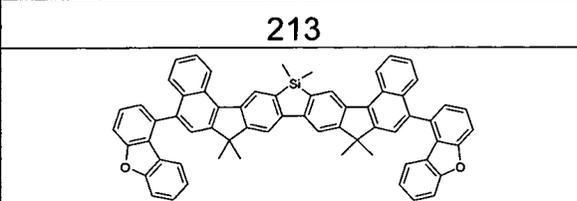
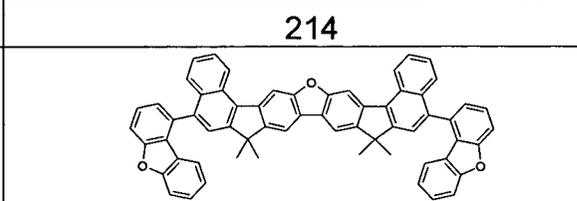


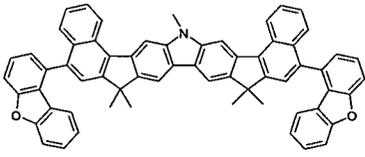
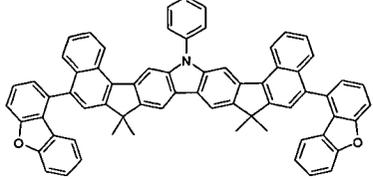
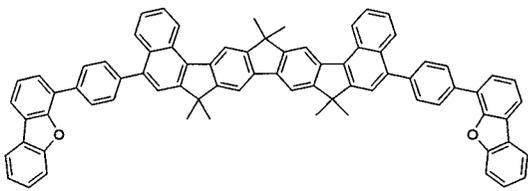
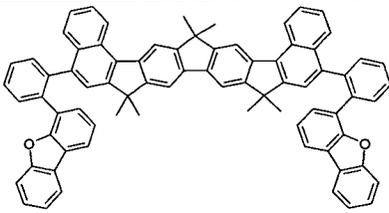
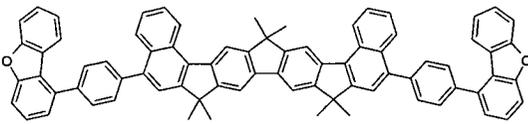
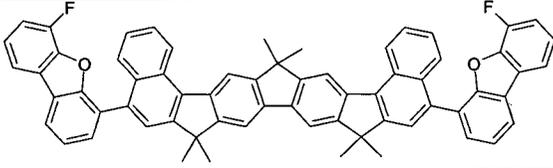
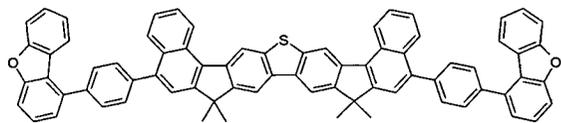
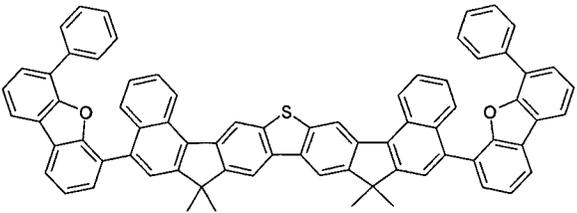
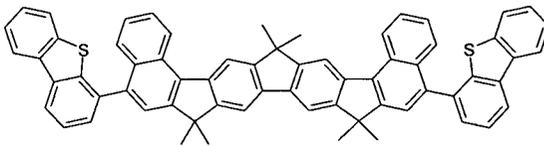
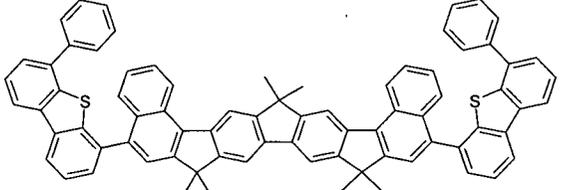
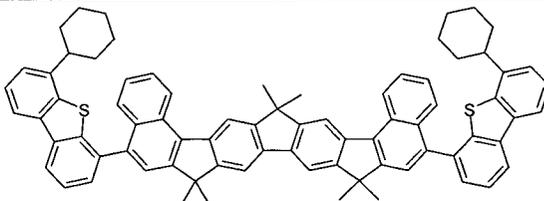
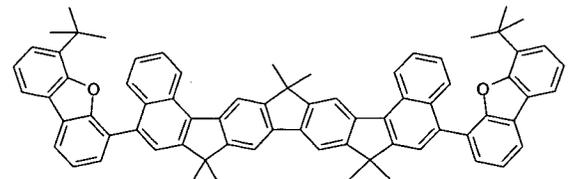
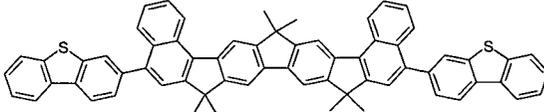
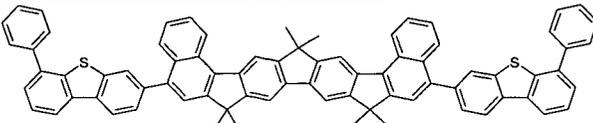
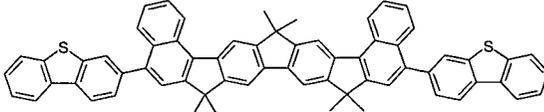
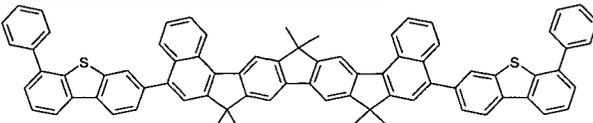
	145	146
		
5	147	148
		
10	149	150
		
15	151	152
		
20	153	154
		
25	155	156
		
30	157	158
		
35	159	160
		
	161	162
		

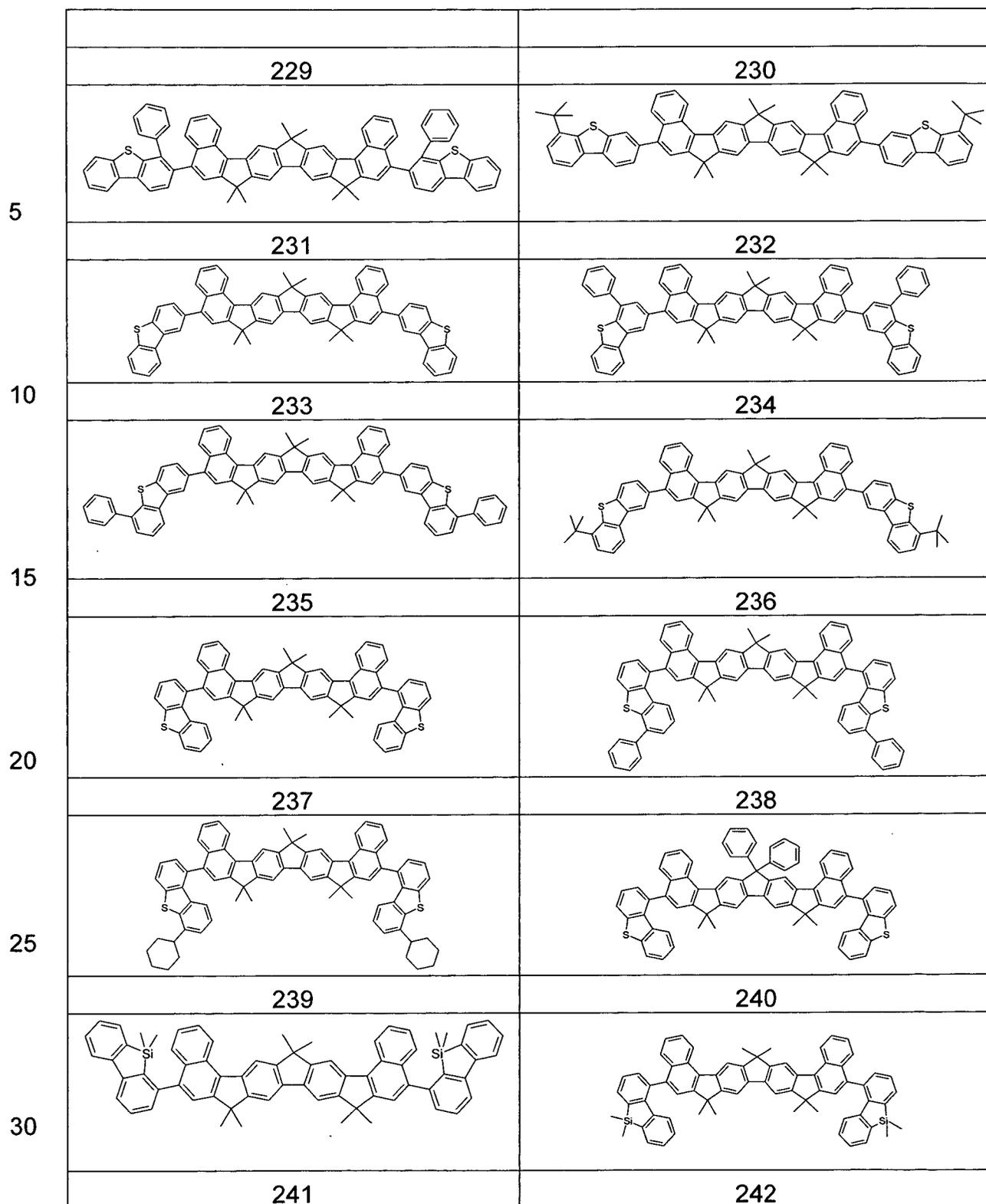
	163	164
5		
	165	166
10		
	167	168
15		
	169	170
20		
	171	172
25		
	173	174
30		
	175	176

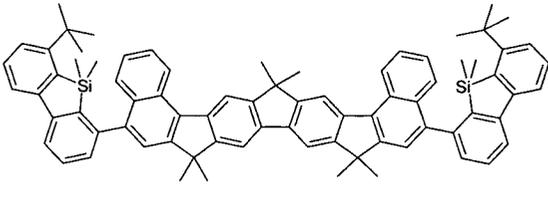
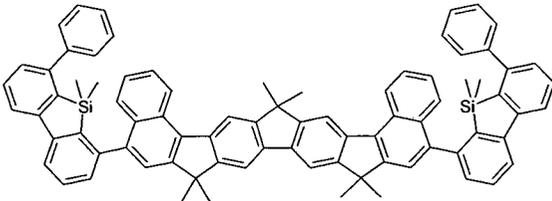
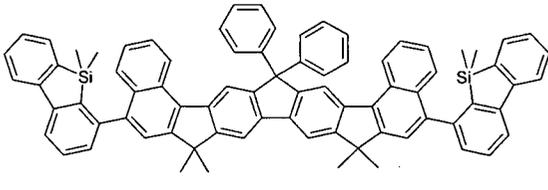
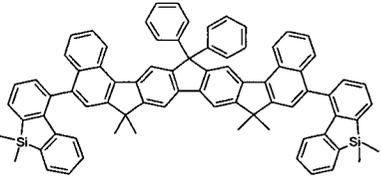
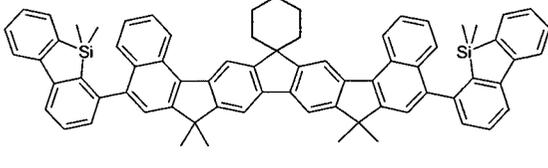
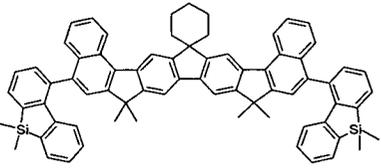
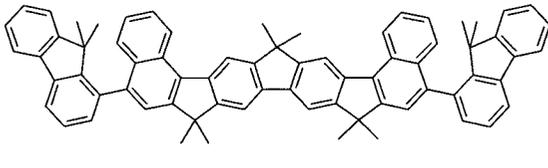
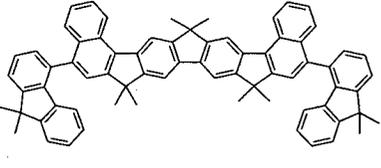
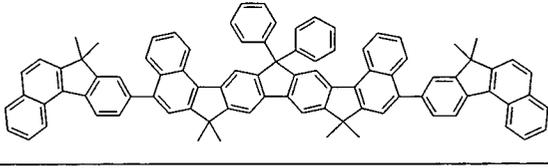
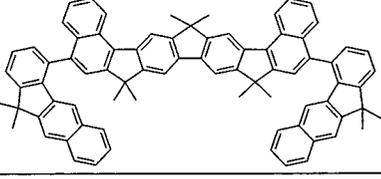
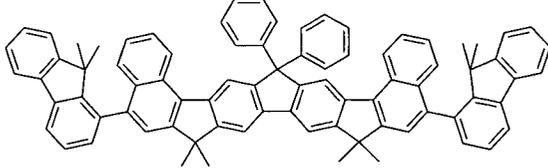
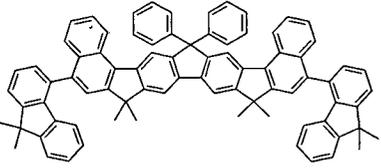
	177	178
5		
	179	180
10		
	181	182
15		
	183	184
20		
	185	186
25		
	187	188
30		
	187	188
35		
	187	188

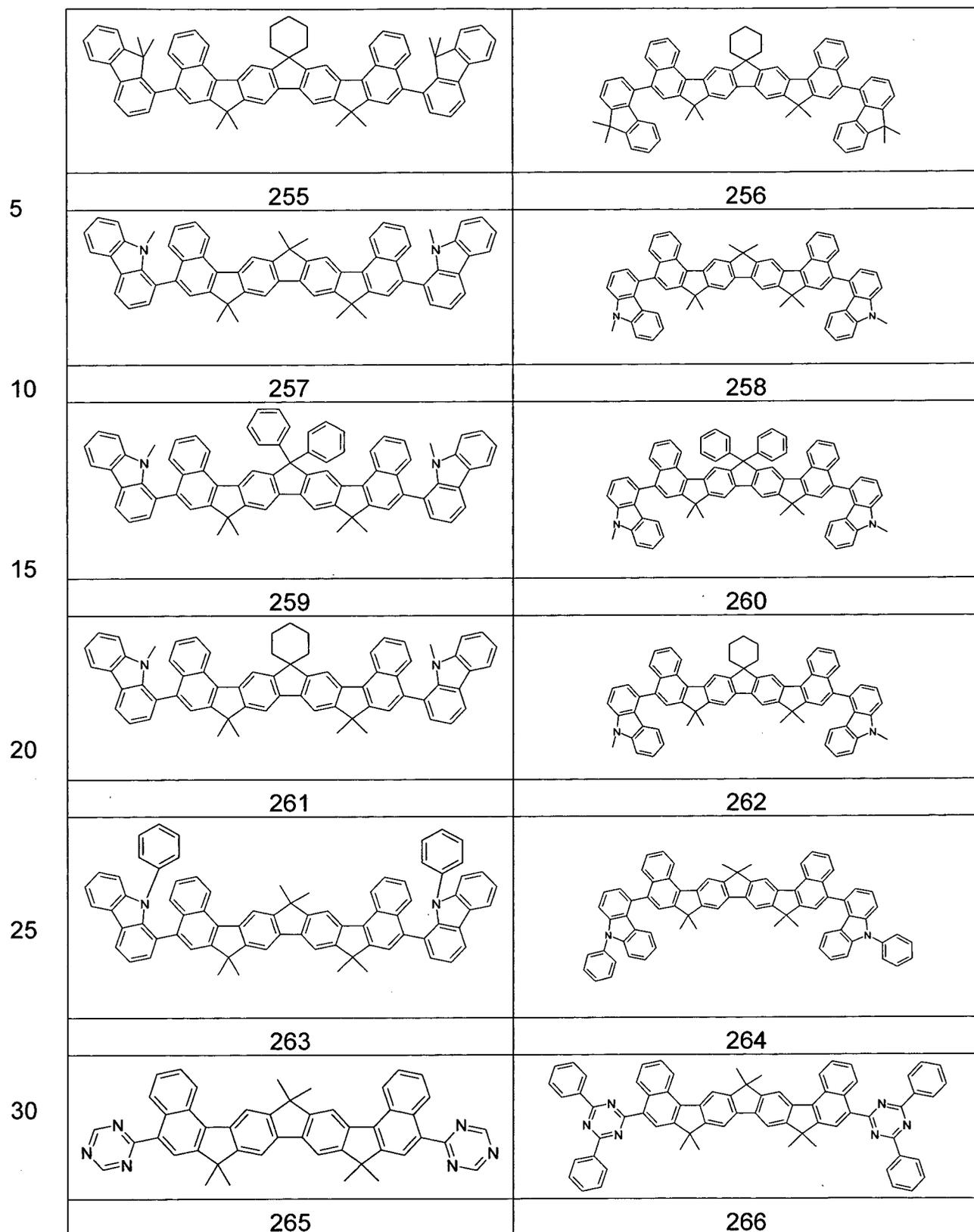


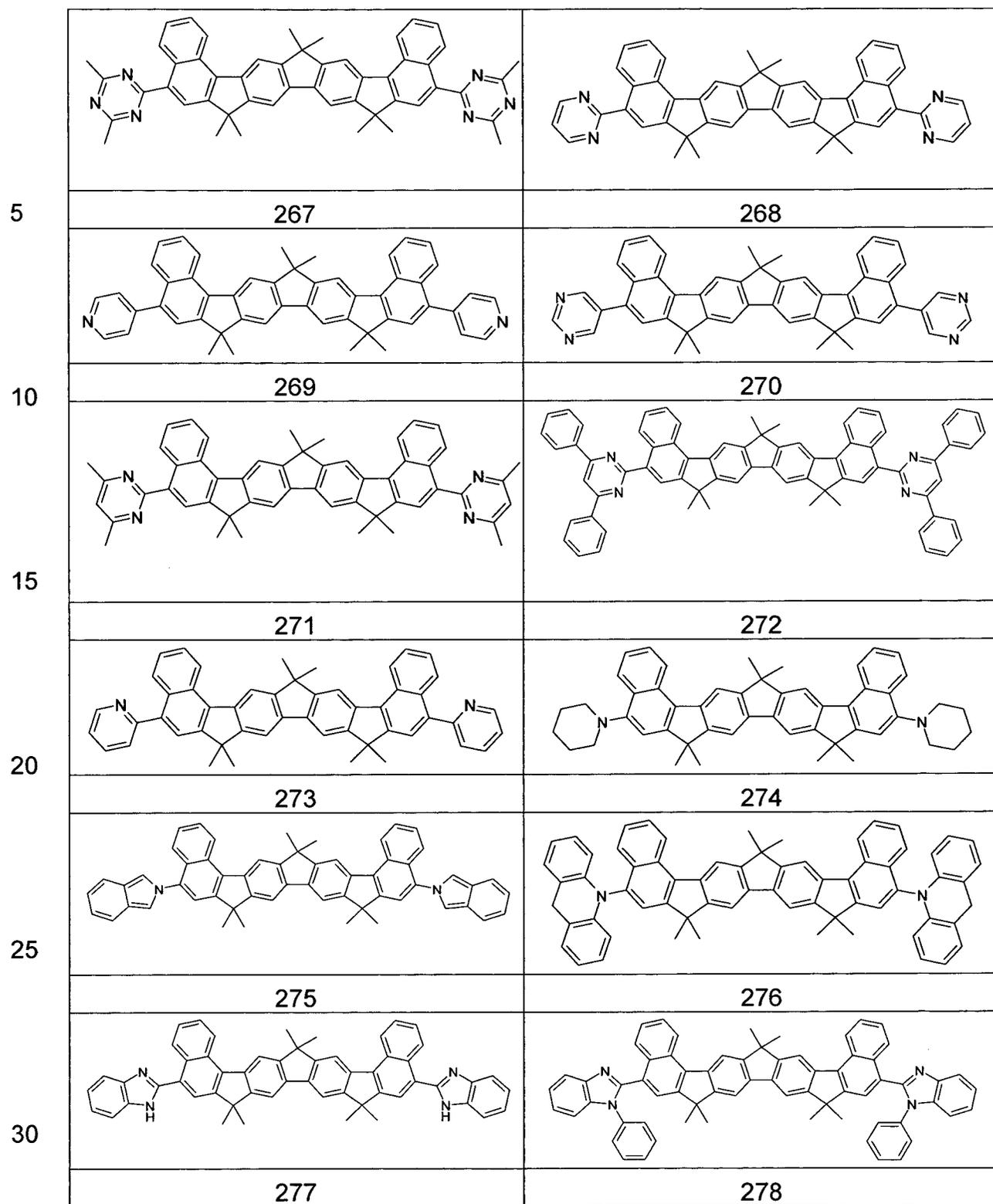
		
	203	204
5		
	205	206
10		
	207	208
15		
	209	210
20		
	211	212
25		
	213	214
30		
	215	216

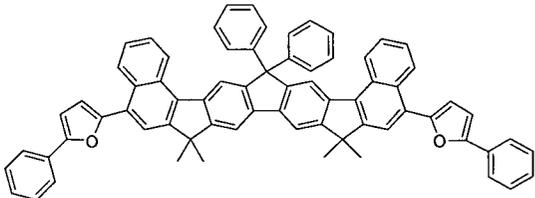
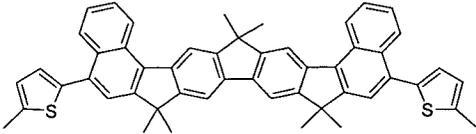
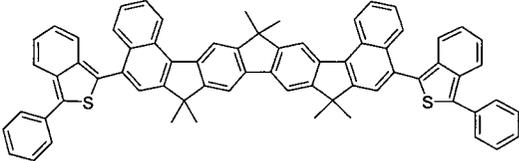
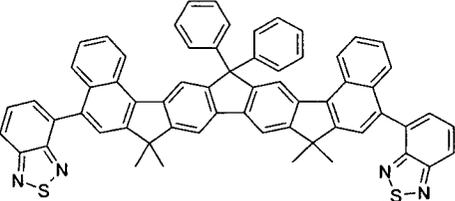
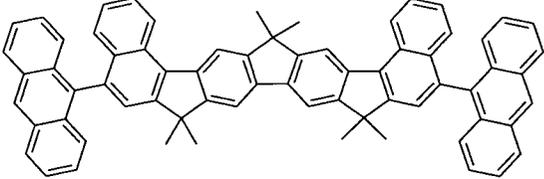
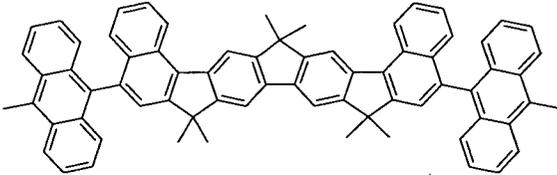
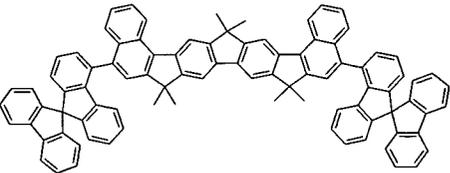
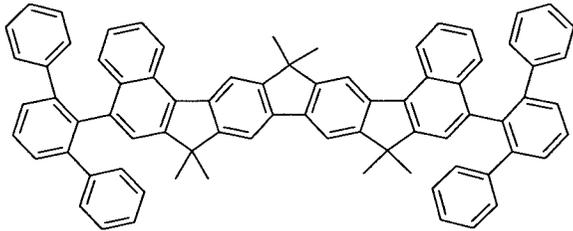
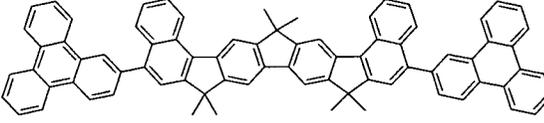
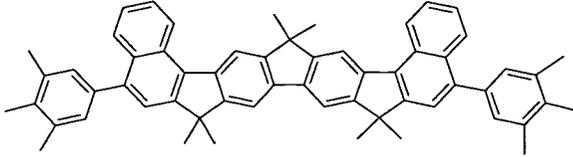
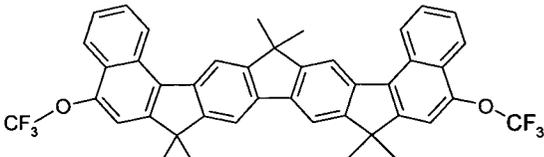
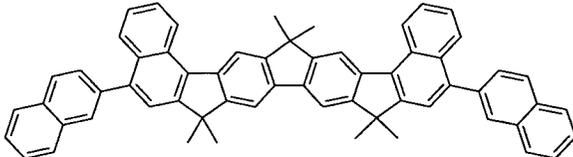
		
	217	218
5		
	219	220
10		
	221	222
15		
	223	224
20		
	225	226
25		
	227	228
30		
	229	230
35		
	231	232

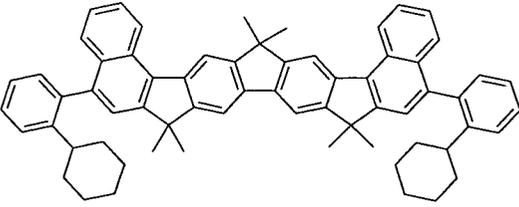
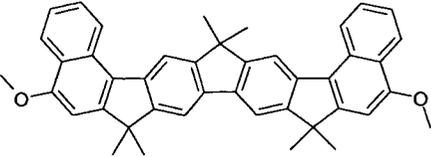
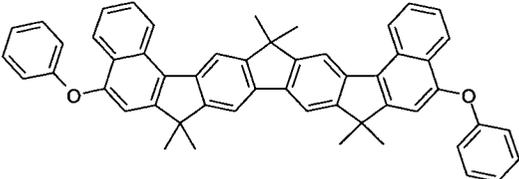
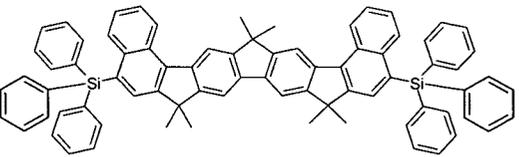
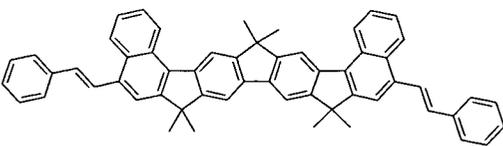
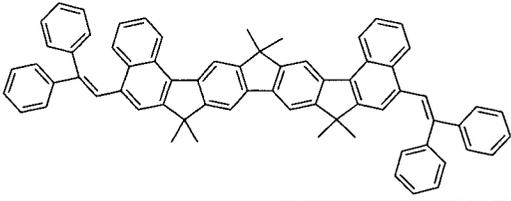
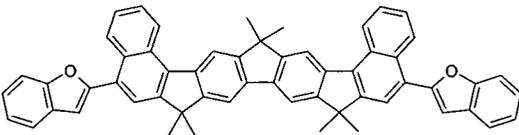
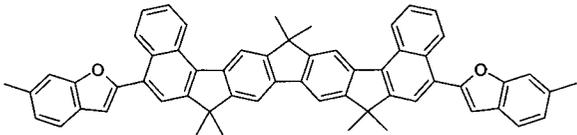
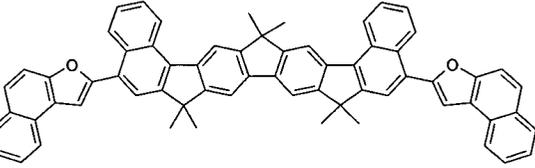
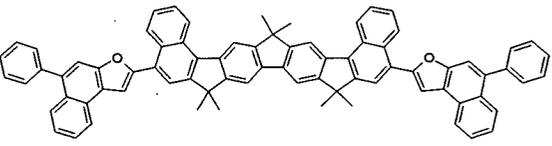
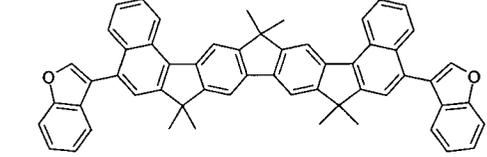
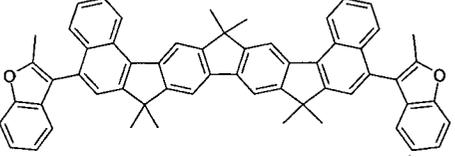
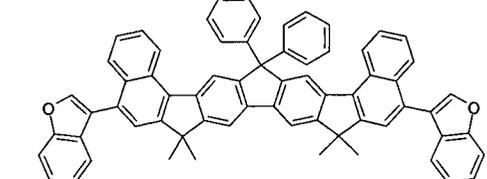
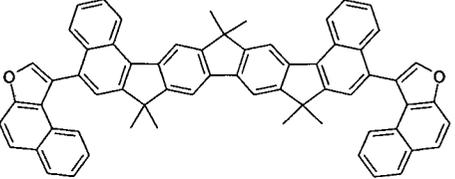


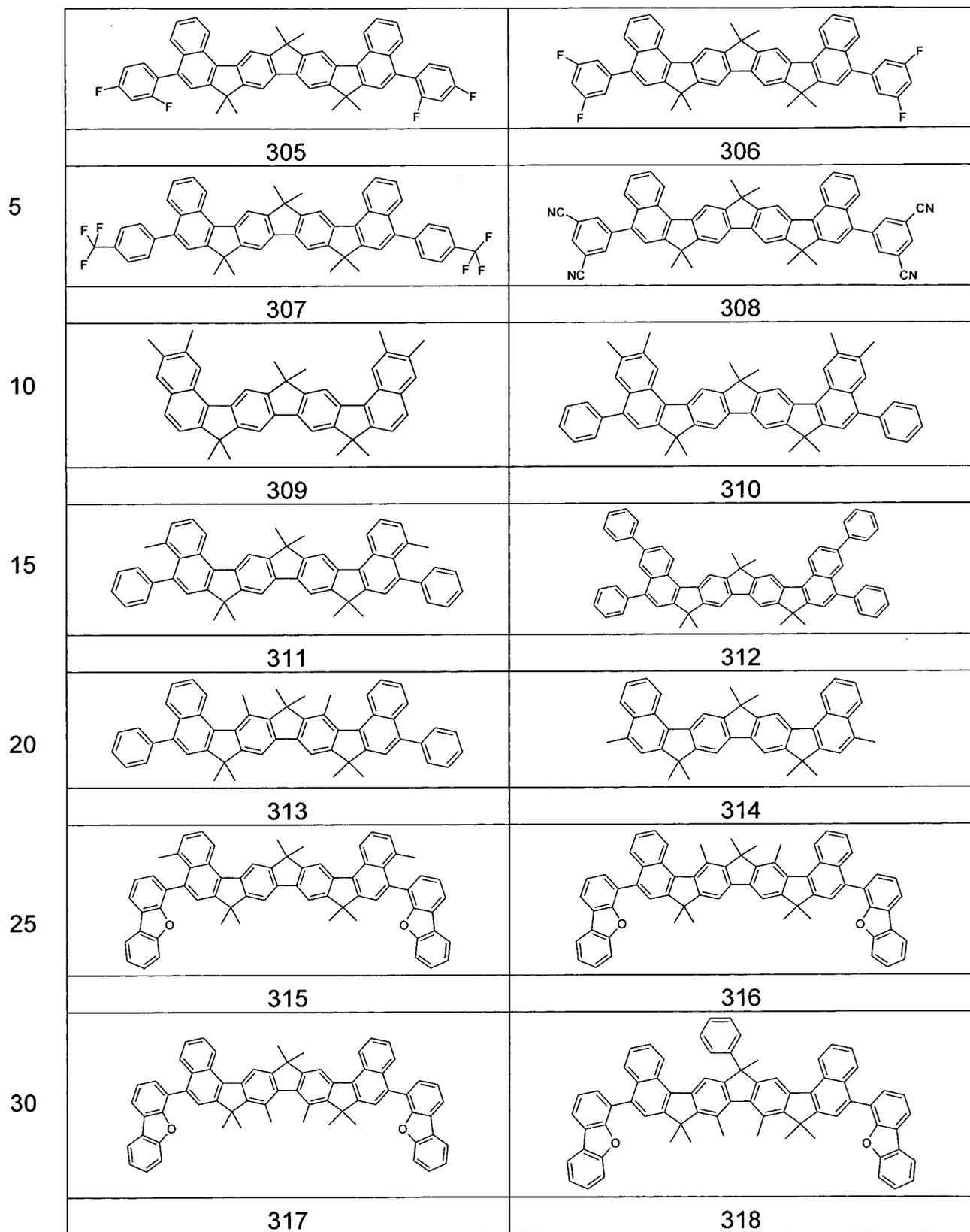
5	 <p style="text-align: center;">243</p>	 <p style="text-align: center;">244</p>
10	 <p style="text-align: center;">245</p>	 <p style="text-align: center;">246</p>
15	 <p style="text-align: center;">247</p>	 <p style="text-align: center;">248</p>
20	 <p style="text-align: center;">249</p>	 <p style="text-align: center;">250</p>
25	 <p style="text-align: center;">251</p>	 <p style="text-align: center;">252</p>
30	 <p style="text-align: center;">253</p>	 <p style="text-align: center;">254</p>

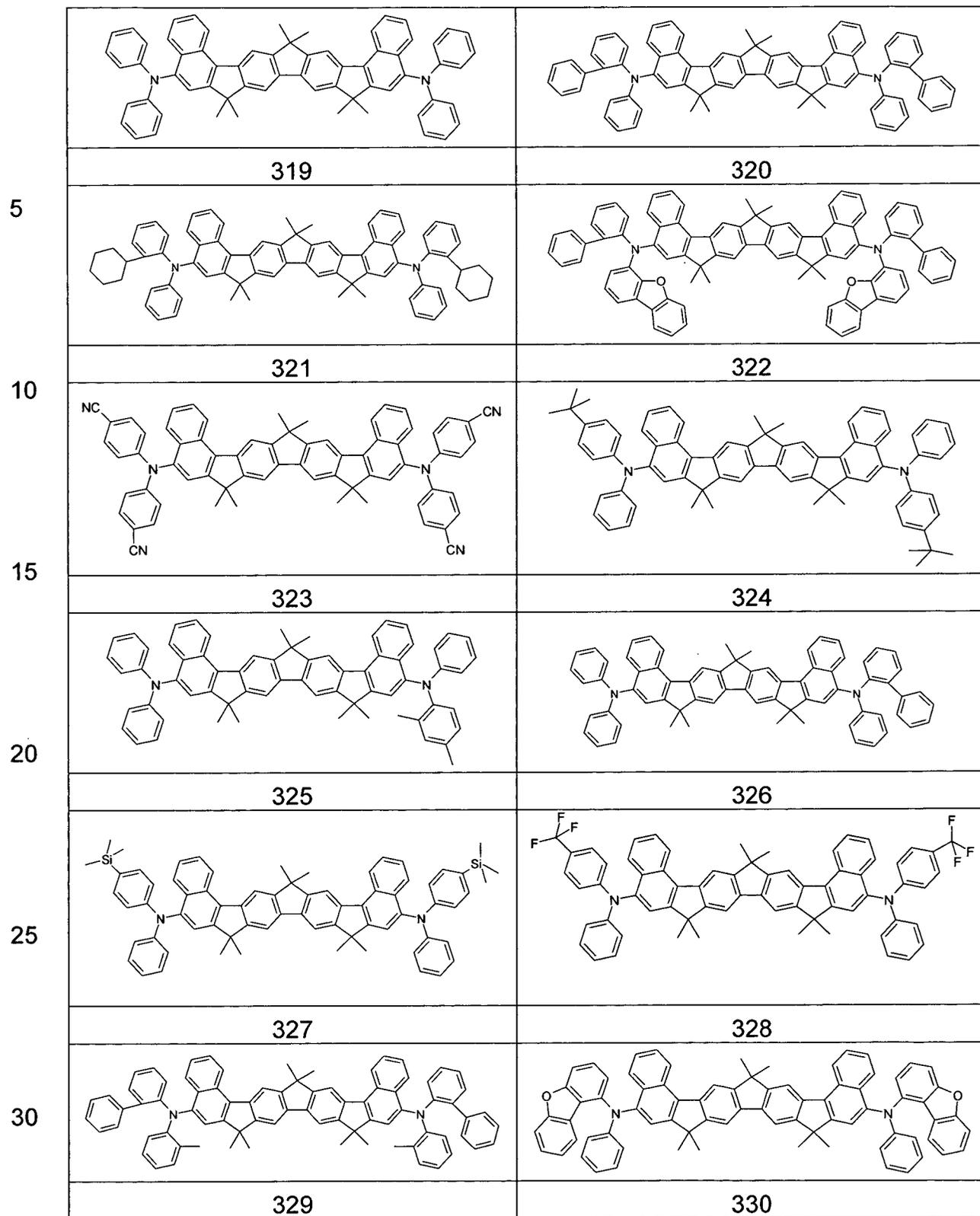


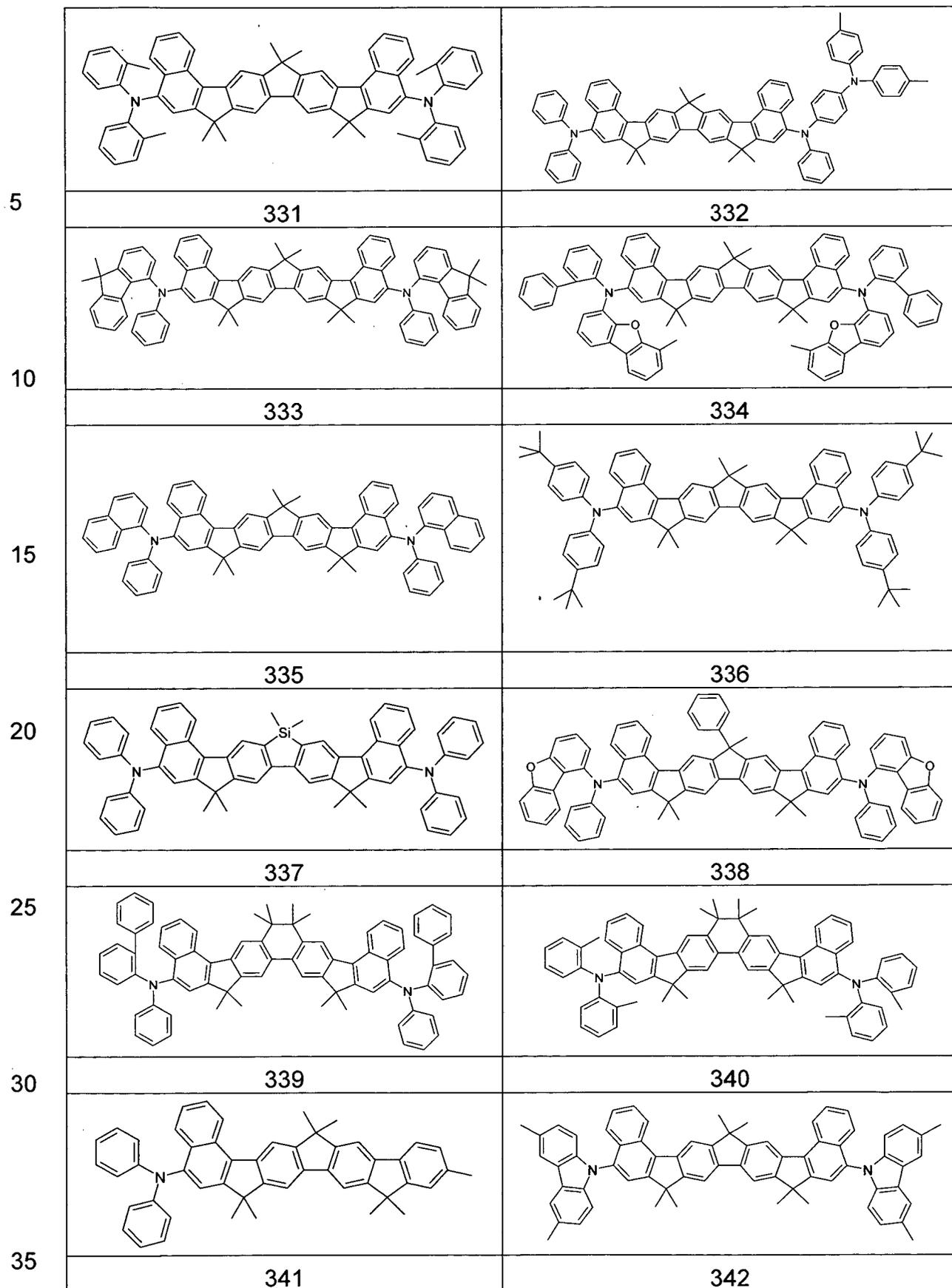


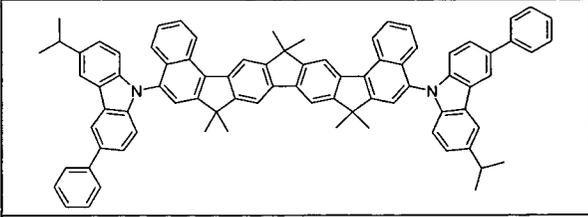
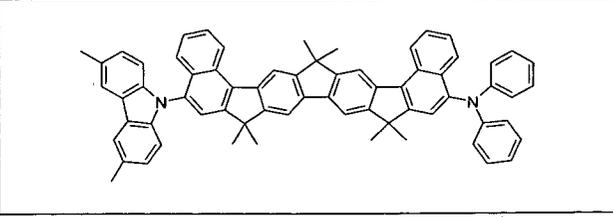
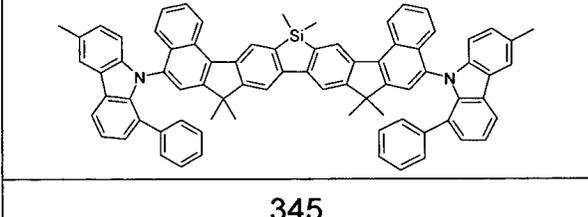
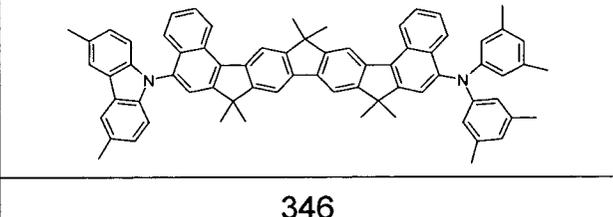
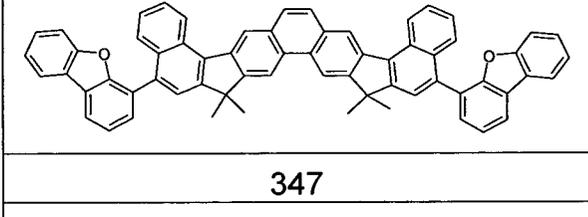
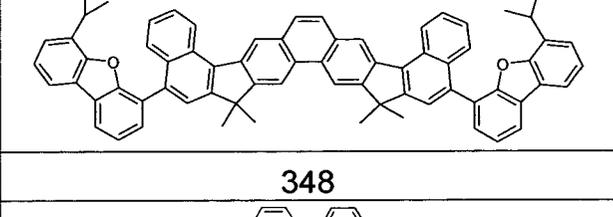
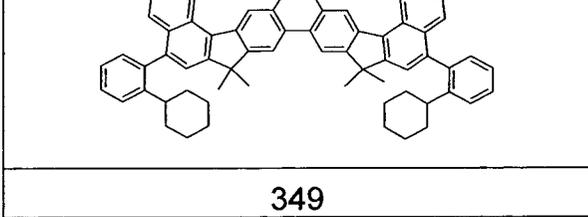
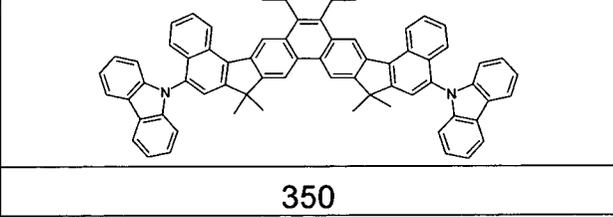
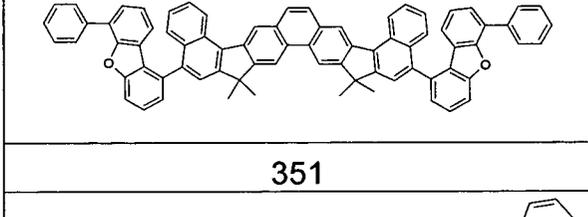
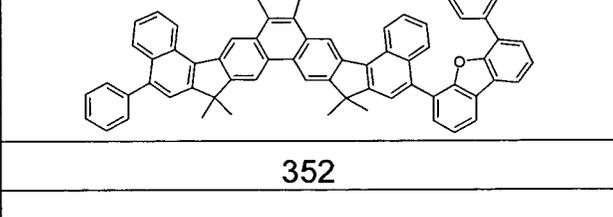
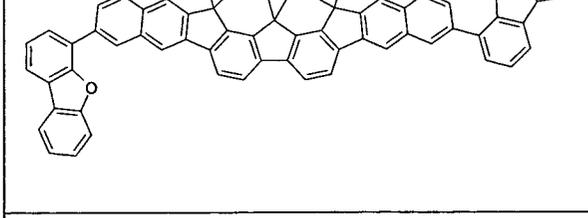
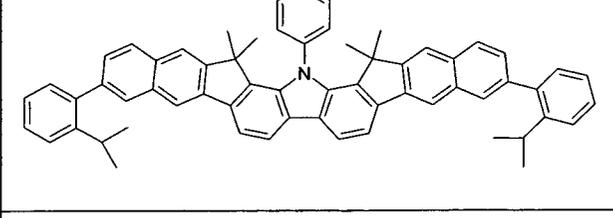
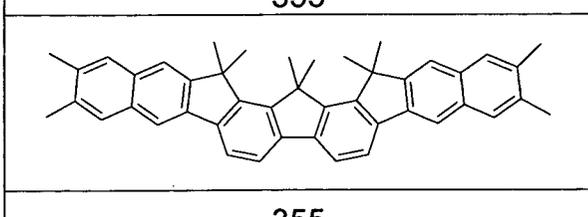
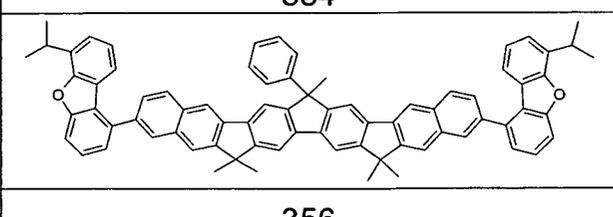
		
5	<p style="text-align: center;">279</p>	<p style="text-align: center;">280</p>
		
10	<p style="text-align: center;">281</p>	<p style="text-align: center;">282</p>
		
15	<p style="text-align: center;">283</p>	<p style="text-align: center;">284</p>
		
20	<p style="text-align: center;">285</p>	<p style="text-align: center;">286</p>
		
25	<p style="text-align: center;">287</p>	<p style="text-align: center;">288</p>
		
30	<p style="text-align: center;">289</p>	<p style="text-align: center;">290</p>
35		

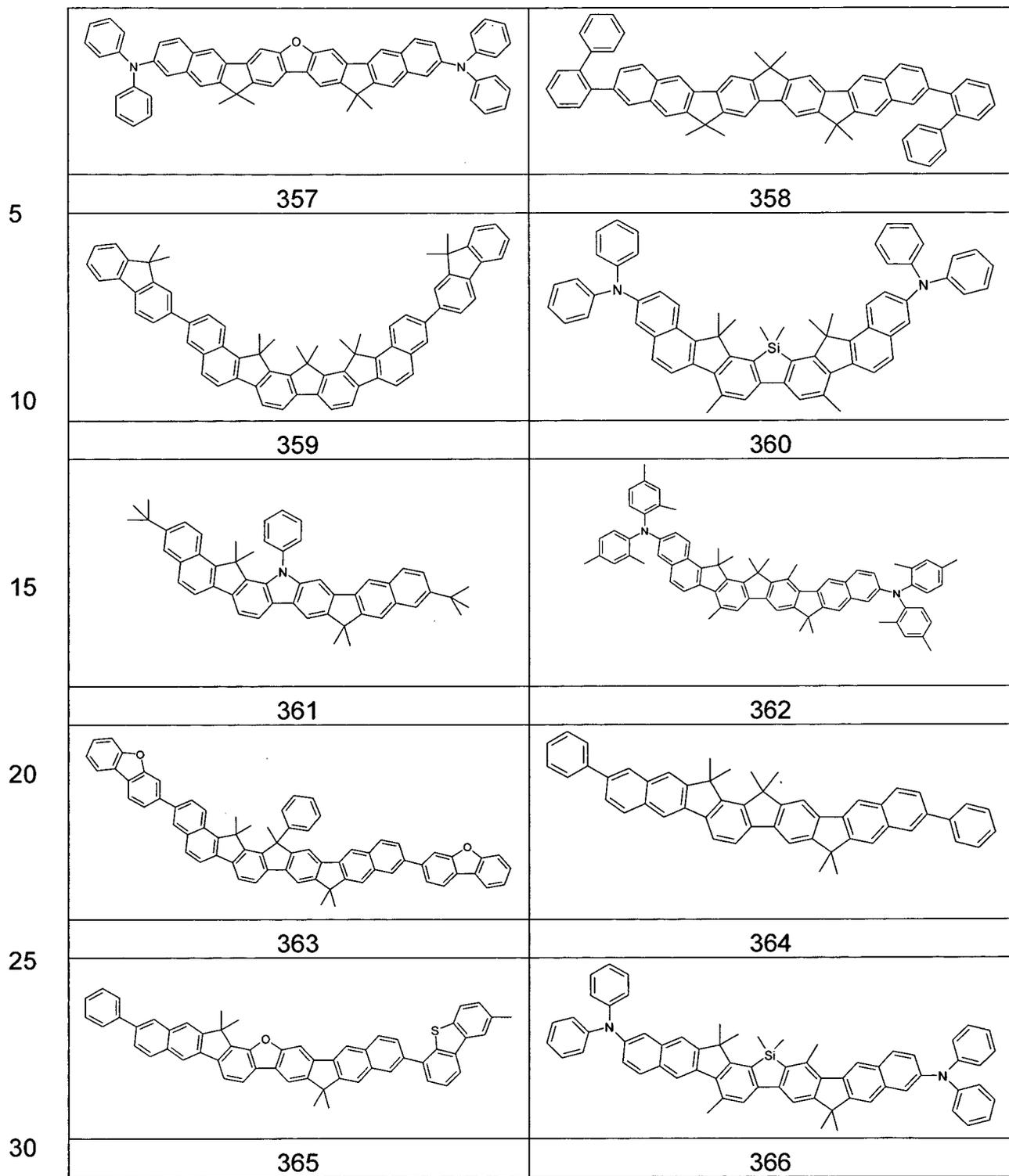
		
5	291	292
		
10	293	294
		
15	295	296
		
20	297	298
		
25	299	300
		
30	301	302
		
35	303	304

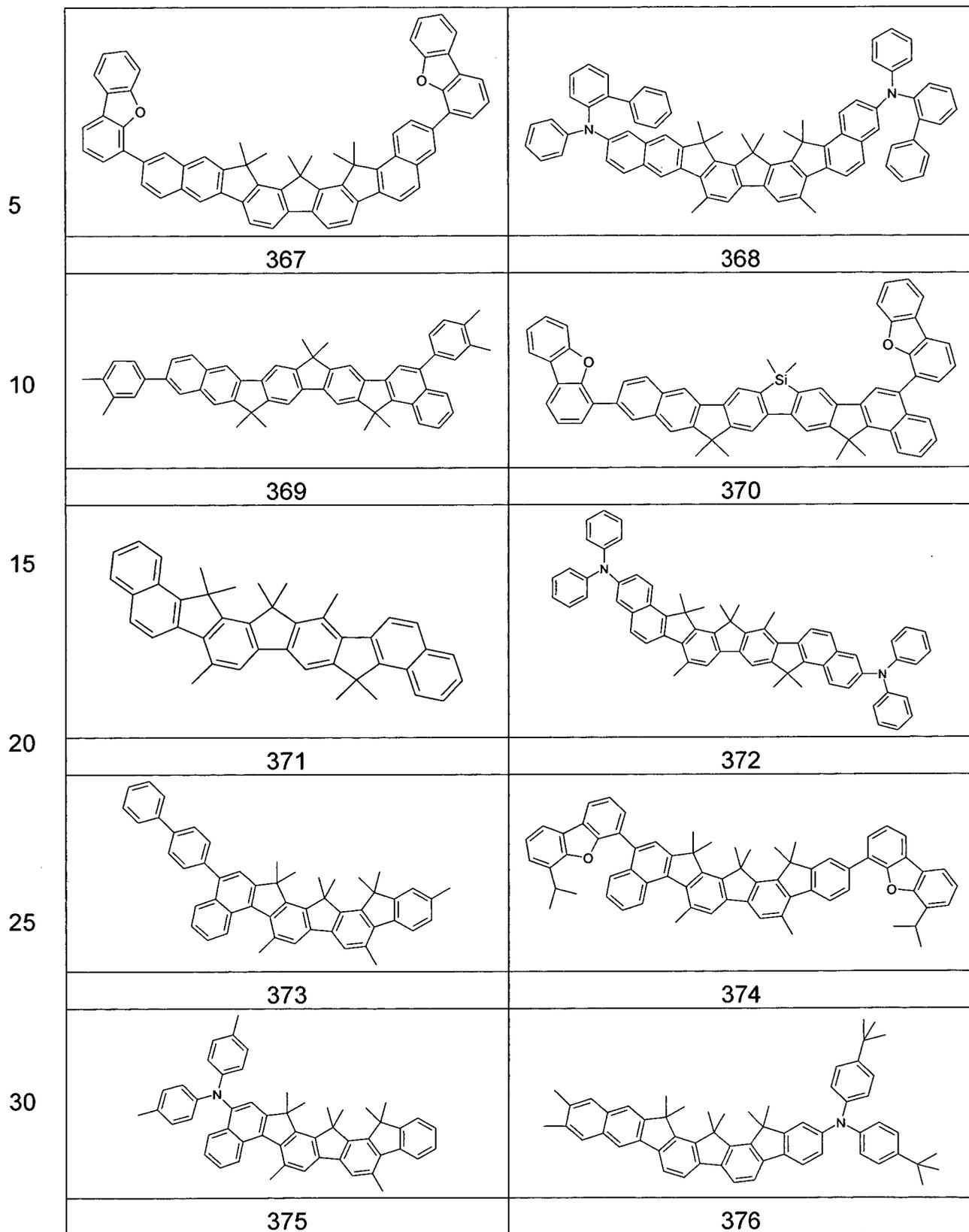


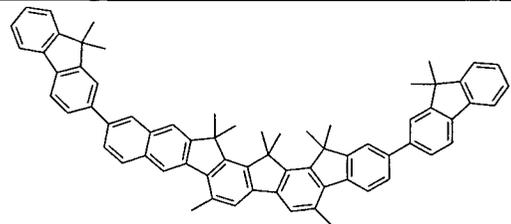
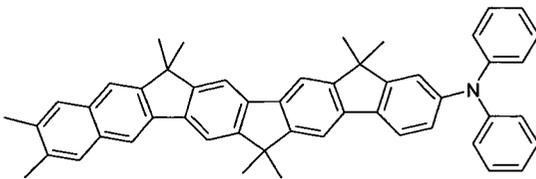
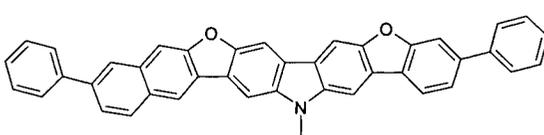
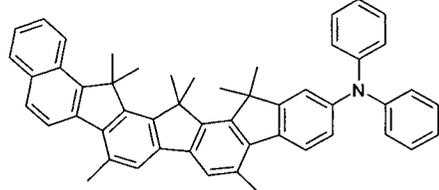
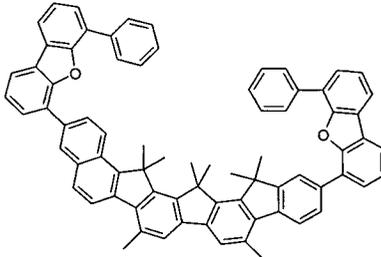
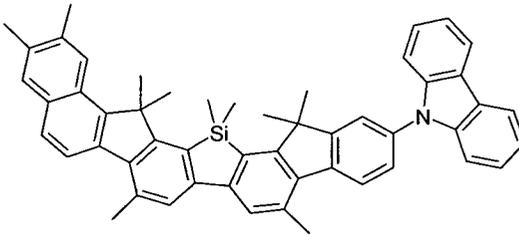
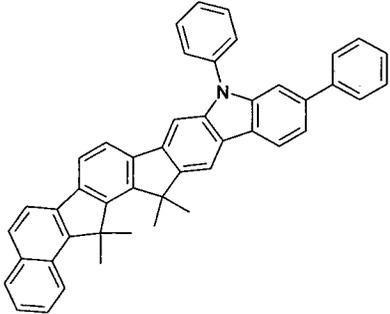
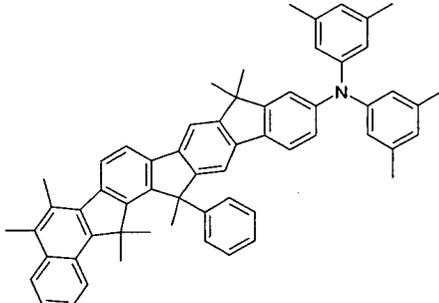
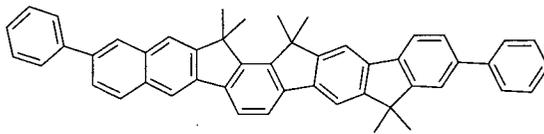
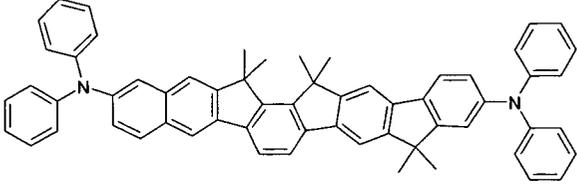




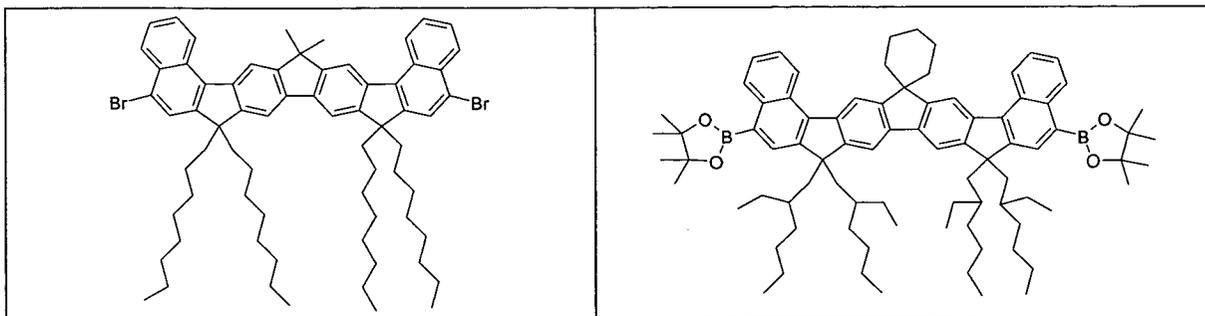
		
5	343	344
		
10	345	346
		
15	347	348
		
20	349	350
		
25	351	352
		
30	353	354
		
35	355	356





5		
	377	378
10		
	379	380
15		
	381	382
20		
	383	384
30		
	385	386

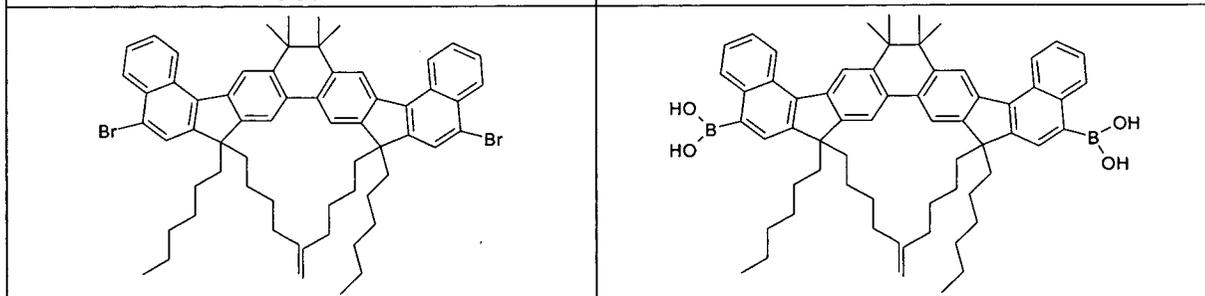
5



387

388

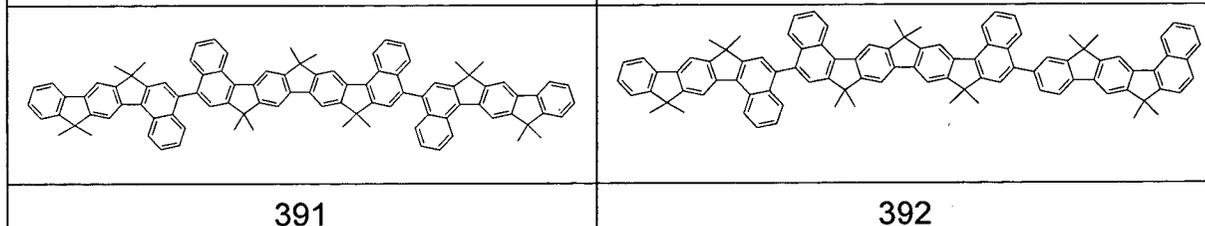
10



389

390

15



391

392

20

Die Verbindungen der Formel (I) können gemäß bekannten Verfahren bzw. Reaktionsschritten der organischen Chemie hergestellt werden.

25

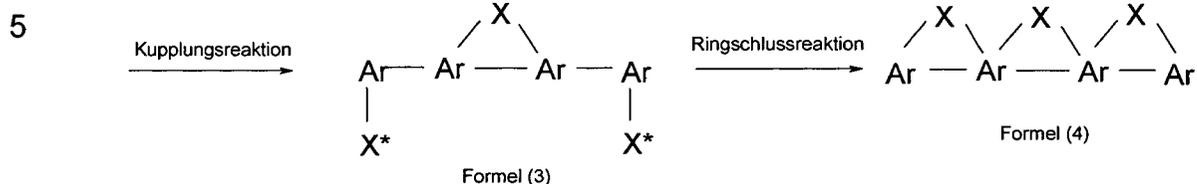
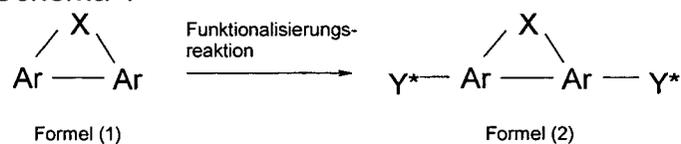
Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) ist im Folgenden gezeigt (Schema 1):

30

35

- 55 -

Schema 1



Ar: aromatische oder heteroaromatische Gruppe

X: verbrückende Gruppe

X*: Vorläufergruppe der verbrückenden Gruppe

Y*: reaktive Gruppe, beispielsweise Cl, Br, I

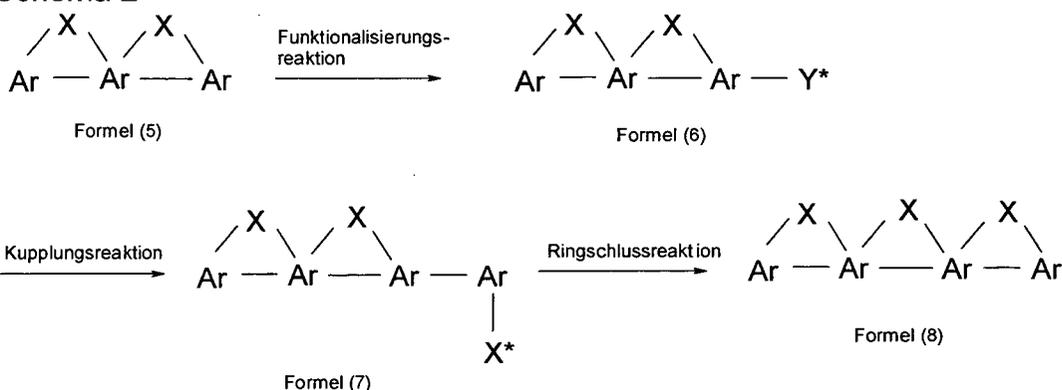
Hierzu werden in eine Ausgangsverbindung (Formel (1)), die in vielen Fällen kommerziell erhältlich ist, reaktive Gruppen eingeführt, beispielsweise durch Bromierung, oder durch Bromierung und anschließende Boronierung. Anschließend wird eine doppelte Kupplungsreaktion, beispielsweise eine Suzuki-Kupplungsreaktion, durchgeführt, mit der zwei weitere aromatische Gruppen eingeführt werden. Diese weiteren aromatischen Gruppen enthalten eine funktionelle Gruppe X*, die einen Ringschluss unter Ausbildung einer verbrückenden Gruppe X durchführen kann. Nach Ringschlussreaktion wird eine Verbindung der Formel (I) (Formel (4) in Schema 1) erhalten, welche optional weiter funktionalisiert werden kann.

Alternativ kann, wie in Schema 2 gezeigt, von einer Verbindung ausgegangen werden, welche bereits zwei verbrückende Gruppen X enthält (Formel (5) in Schema 2). Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus WO 2008/006449. Die weiteren Schritte entsprechen den bei Schema 1 angegebenen.

35

- 56 -

Schema 2



Ar: aromatische oder heteroaromatische Gruppe

X: verbrückende Gruppe

X*: Vorläufergruppe der verbrückenden Gruppe

Y*: reaktive Gruppe, beispielsweise Cl, Br, I

15 Details zu den oben schematisch angegebenen Verfahren können den Ausführungsbeispielen entnommen werden.

20 Der Fachmann kann von den oben schematisch angegebenen Verfahren abweichen oder diese modifizieren, um zu Verbindungen der Formel (I) zu gelangen, sofern dies erforderlich ist. Dies erfolgt im Rahmen der üblichen Fähigkeiten des Fachmanns.

25 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine metalkatalysierte Kupplungsreaktion und mindestens eine Ringschlussreaktion umfasst.

30 Die metalkatalysierte Kupplungsreaktion ist dabei bevorzugt eine Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktion, besonders bevorzugt eine Suzuki-Reaktion.

35 Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder

- 57 -

Polymere Verwendung finden. Geeignete reaktive Abgangsgruppen sind beispielsweise Brom, Iod, Chlor, Boronsäuren, Boronsäureester, Amine, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit endständiger C-C-Doppelbindung bzw. C-C-Dreifachbindung, Oxirane, Oxetane, Gruppen, die eine Cycloaddition, beispielsweise eine 1,3-dipolare Cycloaddition, eingehen, wie
5 beispielsweise Diene oder Azide, Carbonsäurederivate, Alkohole und Silane.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß
10 Formel (I), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit R^1 , R^2 oder R^3 substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (I) ist die Verbindung Bestandteil einer Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder Bestandteil der Hauptkette. Unter einem Oligomer im
15 Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche aus mindestens drei Monomereinheiten aufgebaut ist. Unter einem Polymer im Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die aus mindestens zehn Monomereinheiten aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-
20 konjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (I) direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder
25 über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe miteinander verknüpft sein. In verzweigten und dendritischen Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (I) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem
30 verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

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

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 1992/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689 oder WO 2007/006383), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 2007/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2006/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

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

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

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

35

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

5

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

Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Einheit gemäß Formel (I) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in

35

- 60 -

WO 2002/072714, WO 2003/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

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

10 Die Verbindung der Formel (I) kann in jeder Funktion in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt werden, beispielsweise als Lochtransportierendes Material, als Matrixmaterial, als emittierendes Material, oder als elektronentransportierendes Material.

15 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Verbindung gemäß Formel (I) in einer elektronischen Vorrichtung. Dabei ist die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs),
20 organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und besonders bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

25 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I). Bevorzugt ist die elektronische Vorrichtung gewählt aus den oben angegebenen Vorrichtungen. Besonders bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält.

35 Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese

- sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Zwischenschichten (Interlayers), Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen.
- Die Abfolge der Schichten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ist bevorzugt die folgende: Anode-Lochinjektionsschicht-Lochtransportschicht-emittierende Schicht-Elektronentransportschicht-Elektroneninjektionsschicht-Kathode. Dabei müssen nicht alle der genannten Schichten vorhanden sein, und es können zusätzlich weitere Schichten vorhanden sein, beispielsweise eine Elektronenblockierschicht anodenseitig an die emittierende Schicht angrenzend, oder eine Lochblockierschicht kathodenseitig an die emittierende Schicht angrenzend.
- Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues, grünes, gelbes, orangefarbenes oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei bevorzugt mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne, gelbe, orangefarbene oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Es soll angemerkt werden, dass sich für die Erzeugung von weißem Licht anstelle mehrerer farbig emittierender Emitterverbindungen auch eine einzeln verwendete Emitterverbindung eignen kann, welche in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert.

- 62 -

Alternativ und/oder zusätzlich können in einer derartigen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in der Lochtransportschicht oder in einer anderen Schicht vorhanden sein. Die verschiedenen emittierenden Schichten können direkt aneinander grenzen, oder sie können durch nicht emittierende Schichten voneinander
5 getrennt sein. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist eine weiß emittierende OLED eine sogenannte Tandem-OLED, das heißt es liegen zwei oder mehr vollständige OLED-Schichtabfolgen in der OLED vor, wobei die OLED-Schichtabfolgen jeweils Lochtransportschicht, emittierende Schicht und Elektronentransportschicht umfassen, die jeweils
10 durch eine Ladungserzeugungsschicht (charge generation layer) voneinander getrennt sind.

Es ist bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß Formel (I) in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird. Insbesondere eignet sich die
15 Verbindung gemäß Formel (I) zur Verwendung als emittierende Verbindung oder als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht.

Die erfindungsgemäße Verbindung eignet sich besonders zur Verwendung als blau emittierende Emitterverbindung oder als Matrixverbindung für eine
20 blau emittierende Emitterverbindung.

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht einer OLED eingesetzt wird, ist es bevorzugt, dass
25 keiner der Substituenten R^1 , R^2 und R^3 gewählt ist aus mit dem Grundgerüst der Formel (I) konjugierten Gruppen, insbesondere keiner der Substituenten R^1 , R^2 und R^3 gewählt ist aus Cyanogruppen, Arylaminogruppen oder Aryl- oder Heteroarylgruppen. Besonders
bevorzugt sind bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindung als Matrixmaterial R^1 und R^2 gewählt aus H, D, F und Alkylgruppen mit 1 bis
30 10 C-Atomen, besonders bevorzugt aus H und D, ganz besonders bevorzugt sind R^1 und R^2 gleich H.

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Emitterverbindung in einer emittierenden Schicht einer OLED eingesetzt wird, ist es bevorzugt, dass
35 ein oder mehrere Substituenten R^1 , R^2 und R^3 gewählt sind aus mit dem

- 63 -

Grundgerüst der Formel (I) konjugierten Gruppen, beispielsweise Cyanogruppen, Arylaminogruppen oder Aryl- oder Heteroarylgruppen.

5 Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Unter einem Matrixmaterial wird dabei ein Material verstanden, welches in der emittierenden Schicht vorliegt, bevorzugt als Hauptkomponente, und welches im Betrieb der Vorrichtung nicht Licht emittiert.

10 Der Anteil der emittierenden Verbindung in der Mischung der emittierenden Schicht beträgt zwischen 0.1 und 50.0 %, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 %, besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 %. Entsprechend beträgt der Anteil des Matrixmaterials bzw. der Matrixmaterialien zwischen 15 50.0 und 99.9 %, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 %, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 %.

20 Dabei wird unter den Angaben der Anteile in % im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Vol.-% verstanden, wenn die Verbindungen aus der Gasphase aufgebracht werden, und es wird darunter Gew.-% verstanden, wenn die Verbindungen aus Lösung aufgebracht werden.

25 Wird die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial eingesetzt, kann sie mit allen bekannten emittierenden Verbindungen kombiniert eingesetzt werden. Bevorzugt wird sie in Kombination mit den unten angegebenen bevorzugten emittierenden Verbindungen eingesetzt, besonders den unten angegebenen bevorzugten fluoreszierenden Verbindungen.

30 Wenn die Verbindung der Formel (I) als Matrixmaterial in Kombination mit einem phosphoreszierenden Emitter in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, ist der phosphoreszierende Emitter bevorzugt ausgewählt aus den unten aufgeführten Ausführungsformen von phosphoreszierenden Emittlern. Weiterhin sind in diesem Fall in der emittierenden Schicht 35 bevorzugt ein oder mehrere weitere Matrixmaterialien vorhanden.

- 64 -

Solche sogenannten Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei verschiedene Matrixmaterialien. Bevorzugt stellt dabei eines der beiden Materialien ein Material mit Lochtransportierenden Eigenschaften und das andere Material ein Material mit elektronentransportierenden Eigenschaften dar. Bevorzugt stellt die Verbindung der Formel (I) das Material mit Lochtransportierenden Eigenschaften dar.

Die gewünschten elektronentransportierenden und Lochtransportierenden Eigenschaften der Mixed-Matrix-Komponenten können jedoch auch hauptsächlich oder vollständig in einer einzigen Mixed-Matrix-Komponente vereinigt sein, wobei die weitere bzw. die weiteren Mixed-Matrix-Komponenten andere Funktionen erfüllen. Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können dabei in einem Verhältnis von 1:50 bis 1:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt 1:4 bis 1:1 vorliegen. Bevorzugt werden Mixed-Matrix-Systeme in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt. Genauere Angaben zu Mixed-Matrix-Systemen sind unter anderem in der Anmeldung WO 2010/108579 enthalten.

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in anderen Schichten als der emittierenden Schicht eingesetzt werden, beispielsweise als Lochtransportmaterialien in einer Lochinjektions- oder Lochtransportschicht oder Elektronenblockierschicht.

Wird die Verbindung gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial eingesetzt, beispielsweise in einer Lochtransportschicht, einer Lochinjektionsschicht oder einer Elektronenblockierschicht, so kann die

- 65 -

Verbindung als Reinmaterial, d.h. in einem Anteil von 100 %, in der Lochtransportschicht eingesetzt werden, oder sie kann in Kombination mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen eingesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die organische Schicht enthaltend die Verbindung der Formel (I) dann zusätzlich einen oder mehrere p-Dotanden. Als p-Dotanden werden gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt solche organischen Elektronenakzeptorverbindungen eingesetzt, die eine oder mehrere der anderen Verbindungen der Mischung oxidieren können.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen von p-Dotanden sind die in WO 2011/073149, EP 1968131, EP 2276085, EP 2213662, EP 1722602, EP 2045848, DE 102007031220, US 8044390, US 8057712, WO 2009/003455, WO 2010/094378, WO 2011/120709, US 2010/0096600 und WO 2012/095143 offenbarten Verbindungen.

Weiterhin ist es in diesem Fall bevorzugt, dass die elektronische Vorrichtung mehrere Lochtransportierende Schichten zwischen Anode und emittierender Schicht aufweist. Es kann der Fall auftreten, dass alle diese Schichten eine Verbindung der Formel (I) enthalten, oder dass nur einzelne dieser Schichten eine Verbindung der Formel (I) enthalten.

Wird die Verbindung der Formel (I) als Lochtransportmaterial eingesetzt, so ist es bevorzugt, dass sie einen großen Abstand zwischen dem HOMO- und dem LUMO-Energieniveau aufweist. Weiterhin ist es bevorzugt, dass sie keine Aminogruppen als Substituenten aufweist. Weiterhin ist es bevorzugt, dass sie überhaupt keine Substituenten an den aromatischen Ringen aufweist, d.h. dass R^1 und R^2 gleich H oder D, besonders bevorzugt gleich H sind.

Die Verbindung der Formel (I) kann weiterhin als elektronen-transportierende Verbindung in einer Elektronentransportschicht, einer Lochblockierschicht oder einer Elektroneninjectionsschicht eingesetzt werden. Hier für ist es bevorzugt, dass die Verbindung der Formel (I) einen oder mehrere Substituenten gewählt aus elektronenarmen Heteroarylgruppen wie beispielsweise Triazin, Pyrimidin oder Benzimidazol enthält.

Im Folgenden sind allgemein bevorzugte Materialklassen zur Verwendung als entsprechende Funktionsmaterialien in den erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt.

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

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

20 Beispiele der oben beschriebenen phosphoreszierenden emittierenden Verbindungen können den Anmeldungen WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für
25 phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind, zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den erfindungsgemäßen
30 Verbindungen in OLEDs einsetzen.

Bevorzugte fluoreszierende Emittier sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen ausgewählt aus der Klasse der Arylamine. Unter einem Arylamin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die
35 drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische

- 67 -

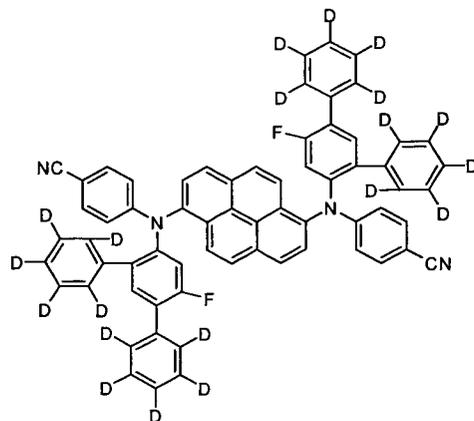
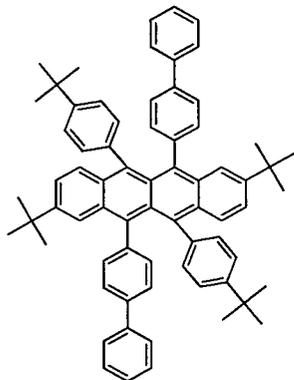
Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, 5 aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin 10 wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere 15 bevorzugte Emitter sind Indenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2006/108497 oder WO 2006/122630, Benzoindenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoindenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2007/140847, sowie die in WO 2010/012328 offenbarten 20 Indenofluorenderivate mit kondensierten Arylgruppen. Ebenfalls bevorzugt sind die in WO 2012/048780 und WO 2013/185871 offenbarten Pyren-Arylamine. Ebenfalls bevorzugt sind die in WO 2014/037077 offenbarten Benzoindenofluoren-Amine, die in der noch nicht offengelegten EP 13000012.8 offenbarten Benzofluoren-Amine und die in der noch nicht 25 offengelegten EP13004921.6 offenbarten erweiterten Indenofluorene.

Bevorzugte fluoreszierende emittierende Verbindungen sind in der folgenden Tabelle abgebildet:

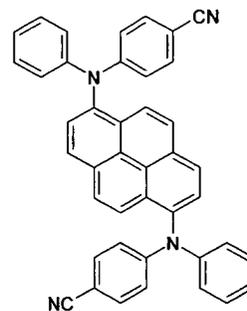
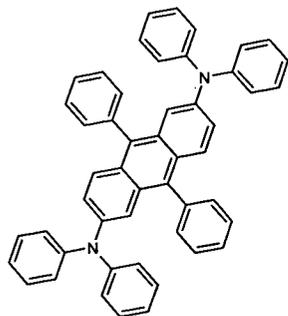
30

35

5

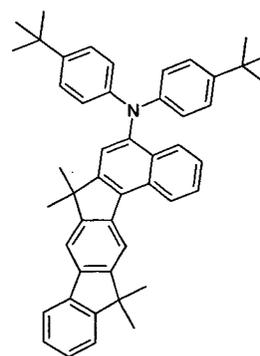
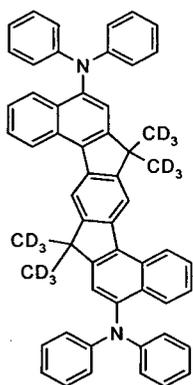


10



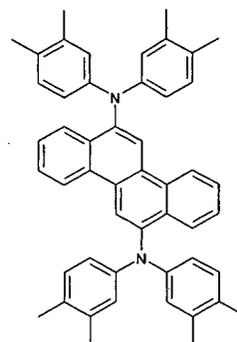
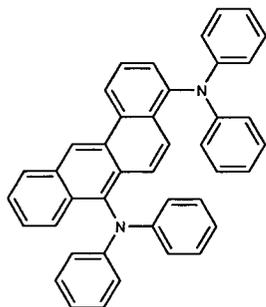
15

20



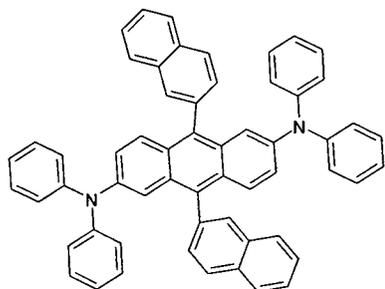
25

30

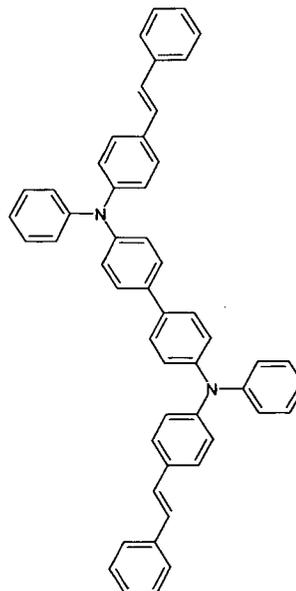


35

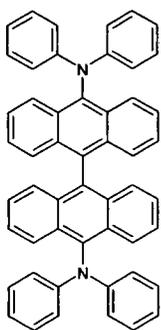
5



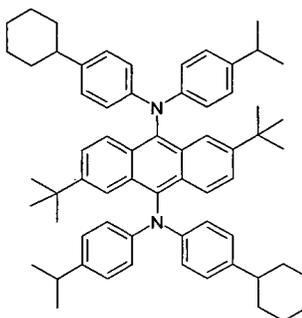
10



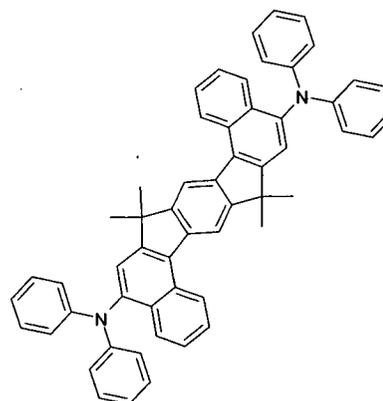
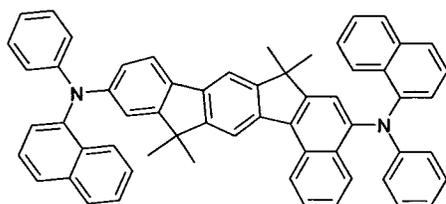
15



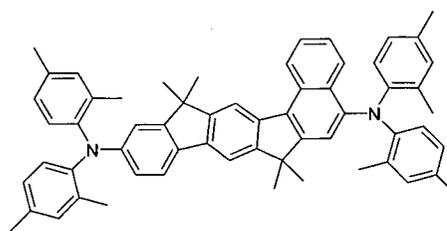
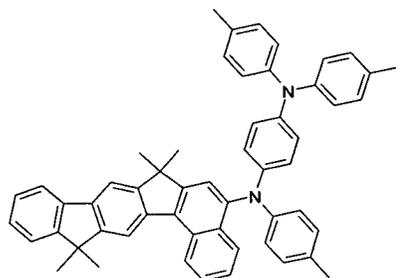
20



25



30



35

5

10

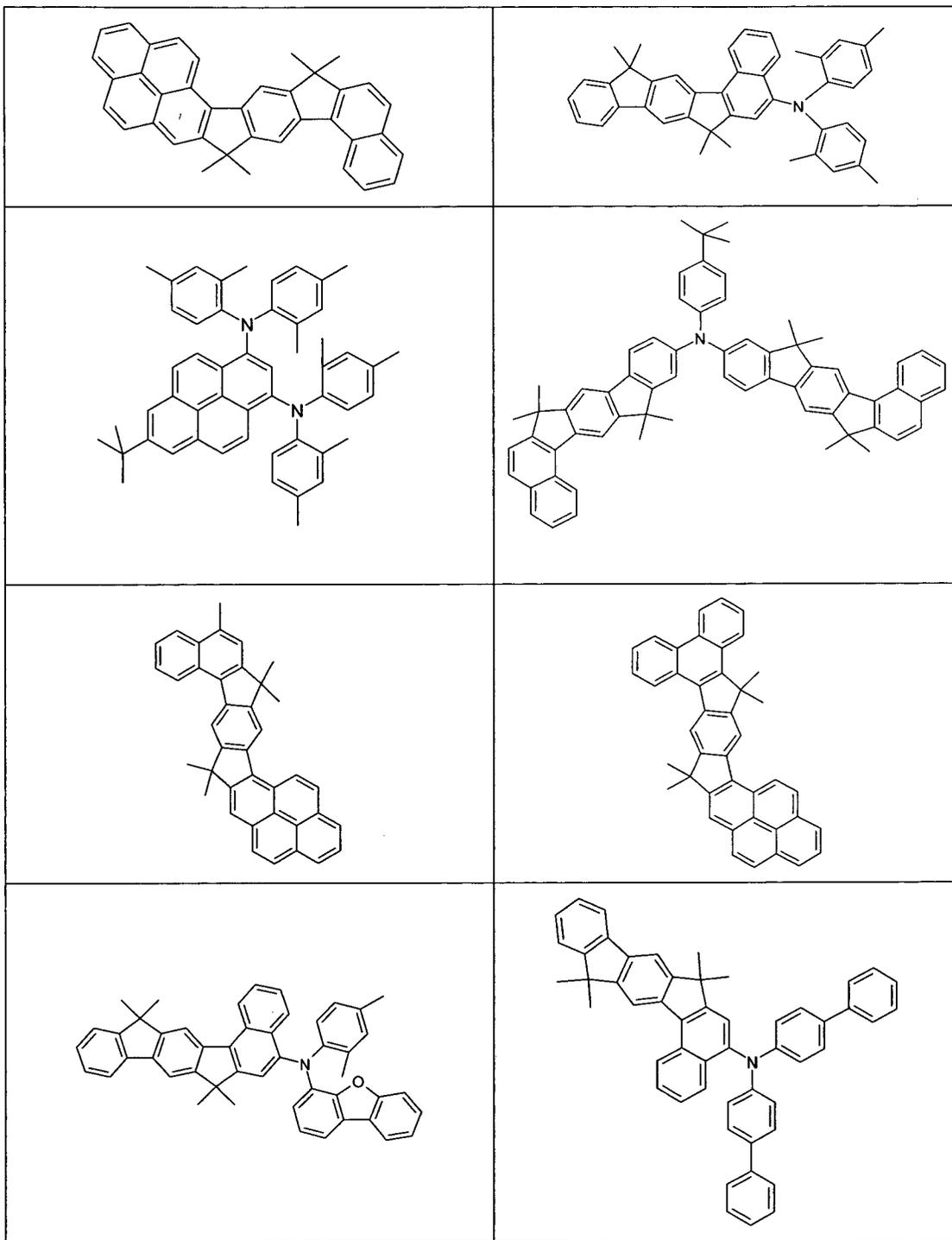
15

20

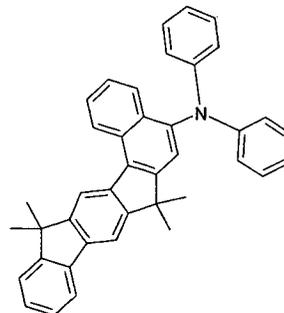
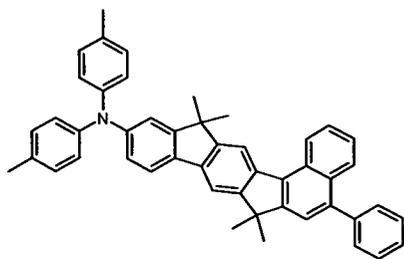
25

30

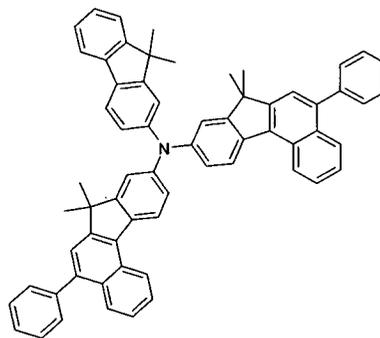
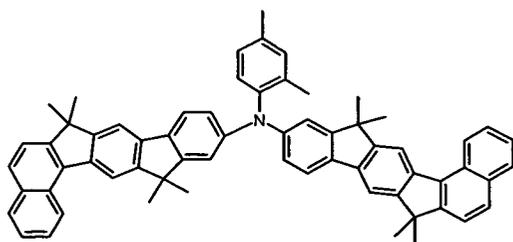
35



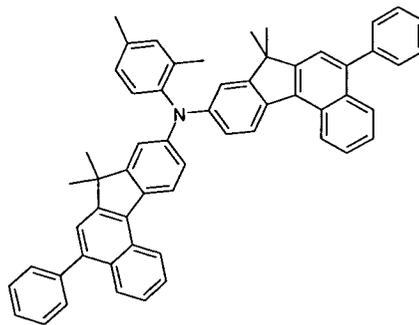
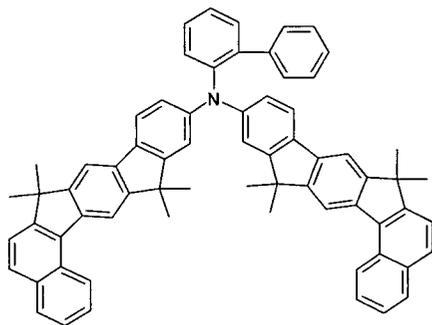
5



10

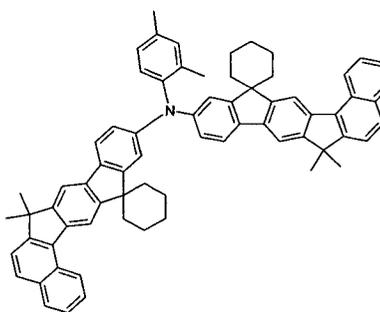
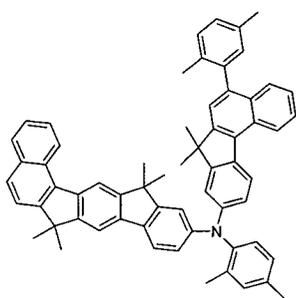


15

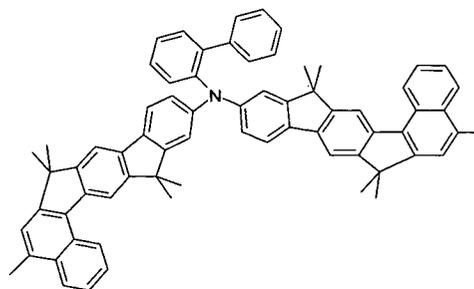
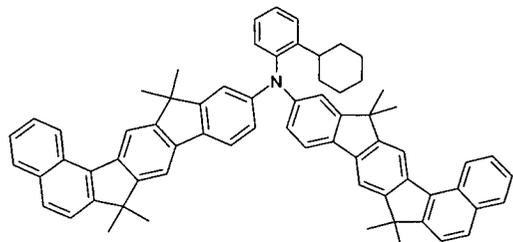


20

25

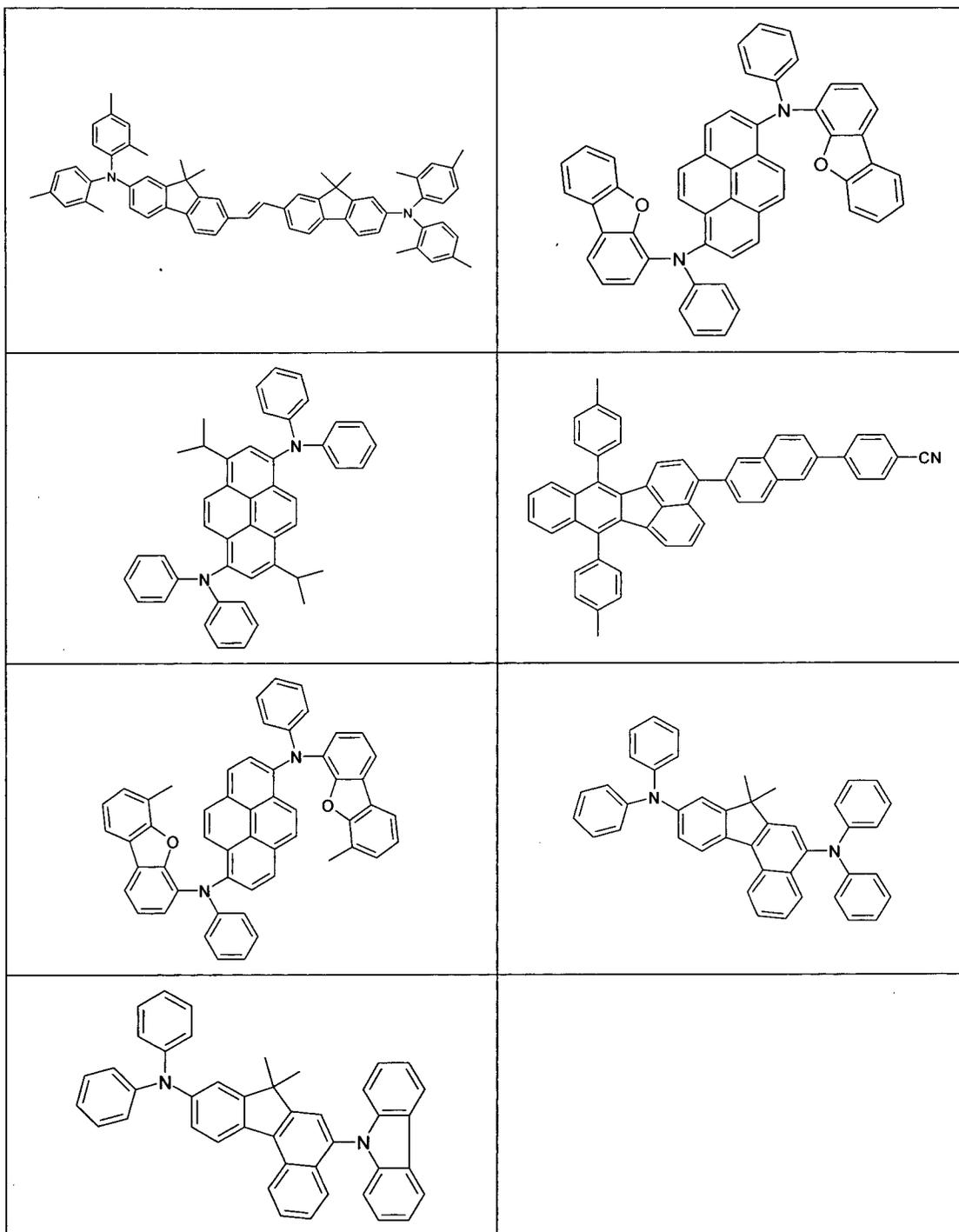


30



35

5



10

15

20

25

30

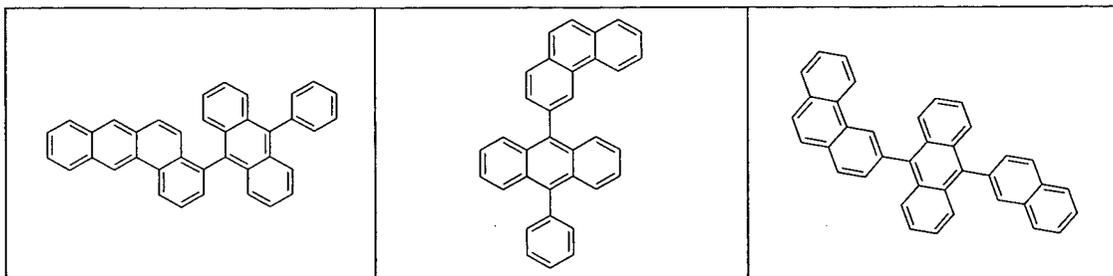
35

Bevorzugte Matrixmaterialien zur Verwendung in Kombination mit fluoreszierenden emittierenden Verbindungen sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene

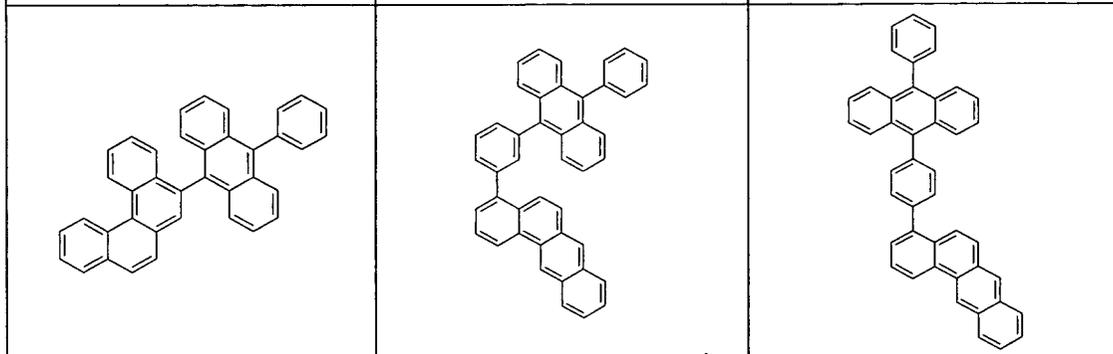
(z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2004/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 2005/084081 und WO 2005/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 2006/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 2006/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß WO 2008/145239). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

Besonders bevorzugte Matrixmaterialien zur Verwendung in Kombination mit der Verbindung der Formel (I) in der emittierenden Schicht sind in der folgenden Tabelle abgebildet.

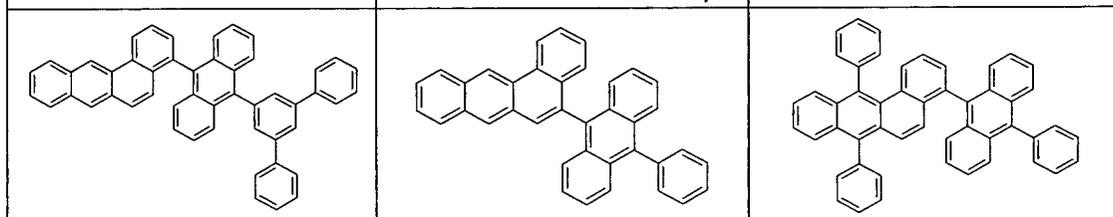
5



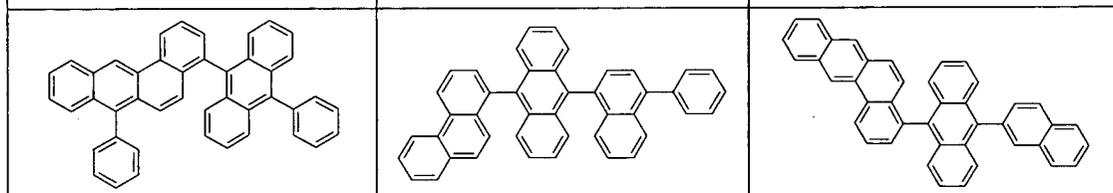
10



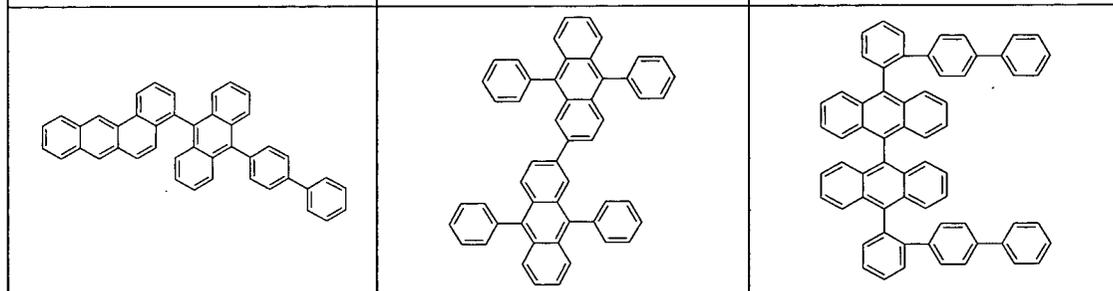
15



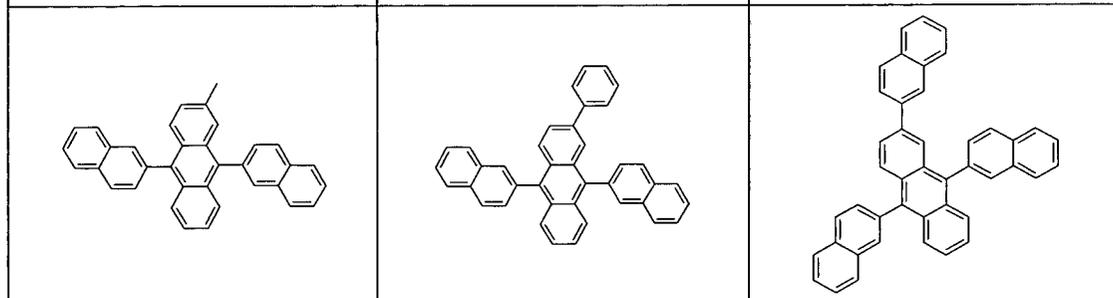
20



25

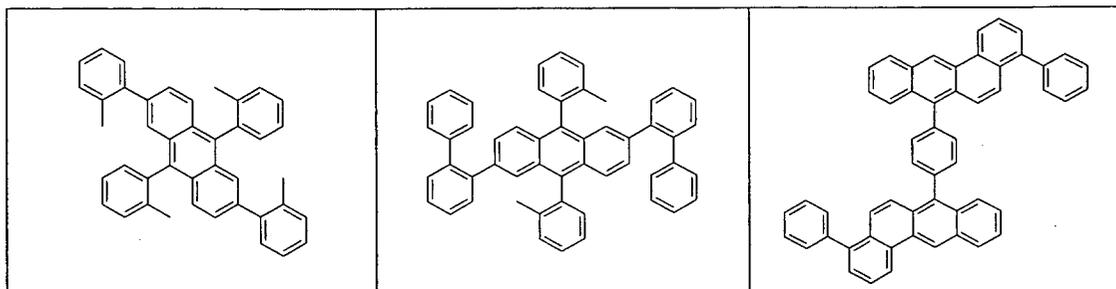


30

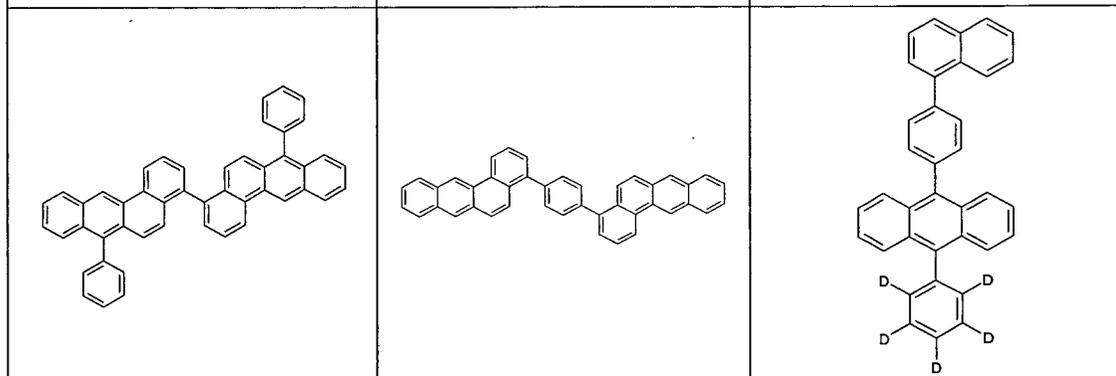


35

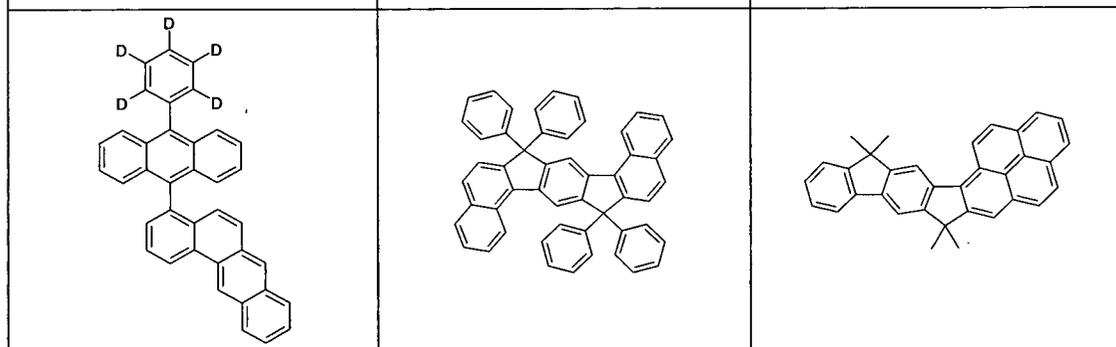
5



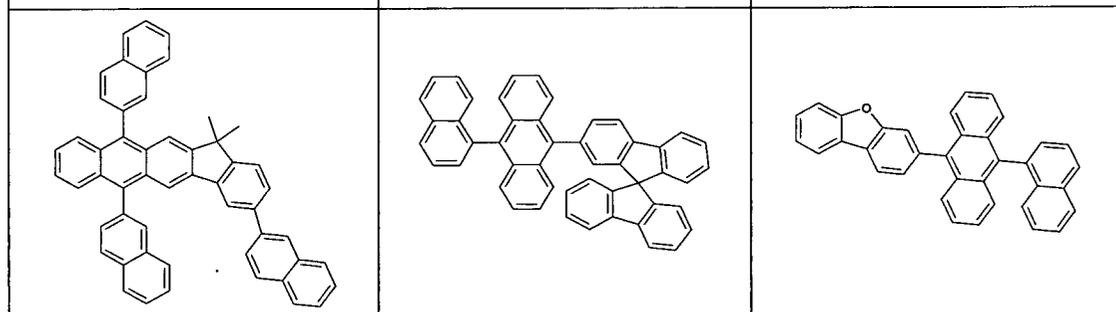
10



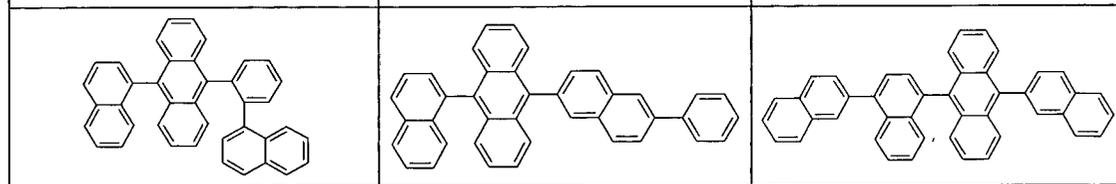
15



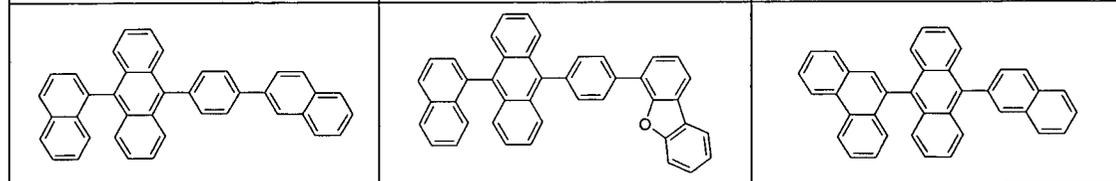
20



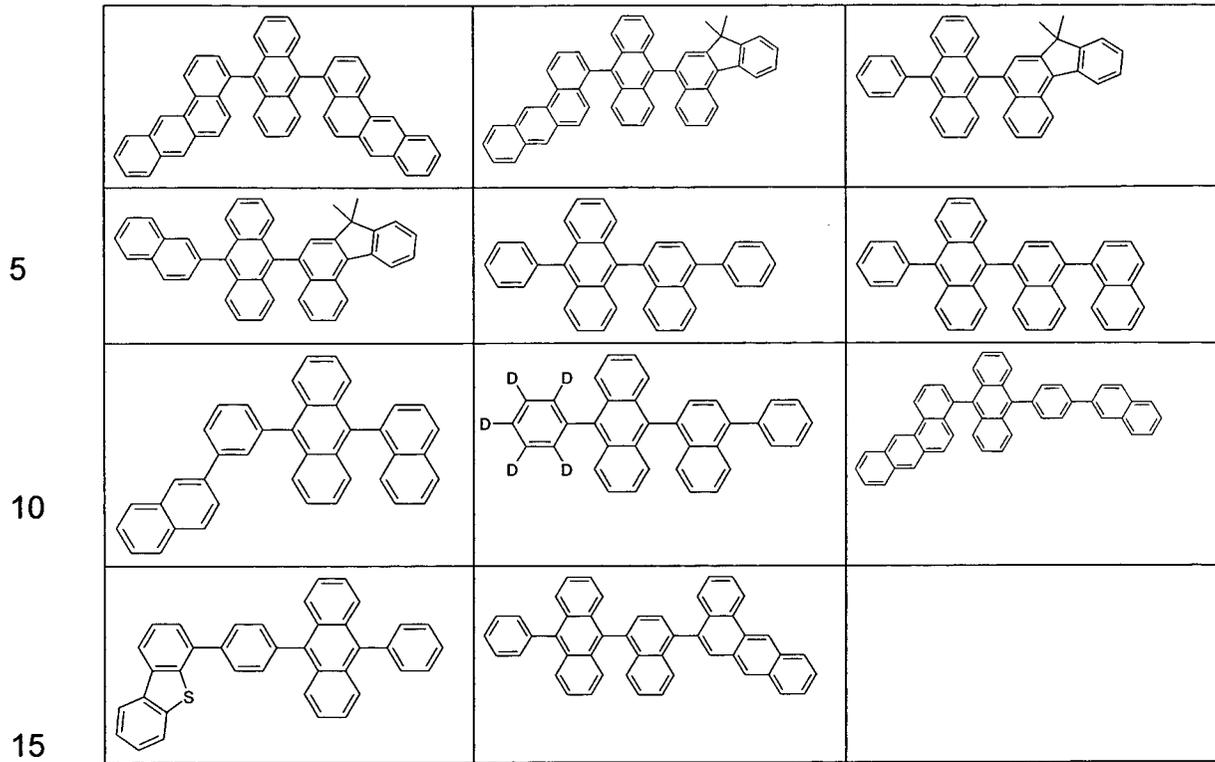
25



30



35



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

Beispiele für bevorzugte Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport-, Lochinjektions- oder Elektronenblockierschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind neben der Verbindungen der Formel (I) Indenofluorenamin-Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449), Dibenzoidenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847), Spirobifluoren-

- 77 -

Amine (z. B. gemäß WO 2012/034627 oder WO 2013/120577), Fluoren-Amine (z. B. gemäß den noch nicht offengelegten Anmeldungen EP 12005369.9, EP 12005370.7 und EP 12005371.5), Spiro-Dibenzopyran-Amine (z. B. gemäß WO 2013/083216) und Dihydroacridin-Derivate (z. B. gemäß WO 2012/150001).

5

Als Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

25

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

35

- 78 -

Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

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

10 In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck
15 noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

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

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

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

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

10

Ausführungsbeispiele

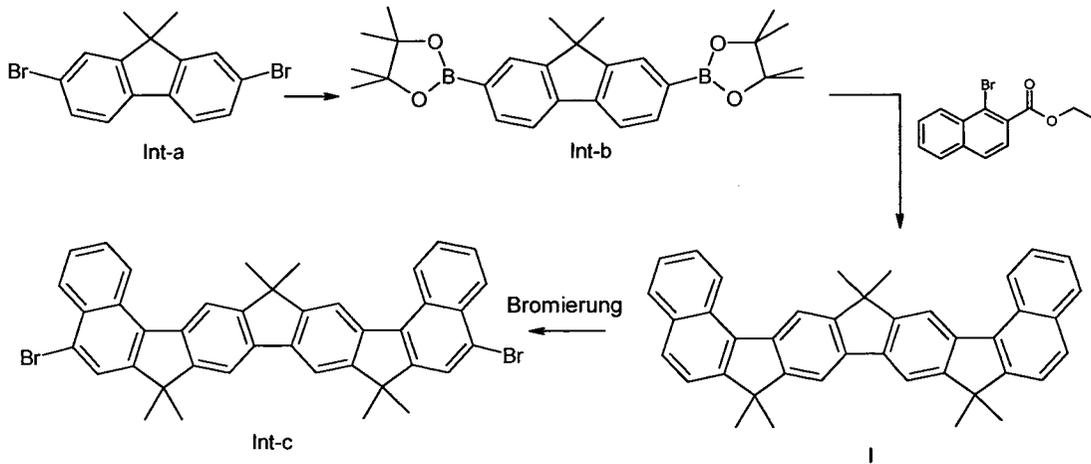
A) Synthese-Beispiele

15

A-1) Variante I

Es wird nach folgendem allgemeinen Schema vorgegangen:

20

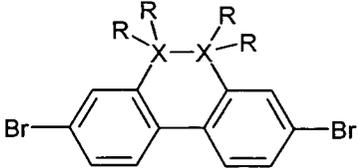
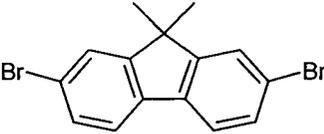
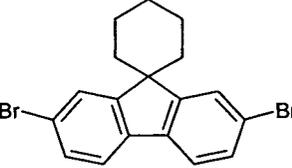
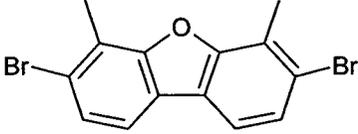
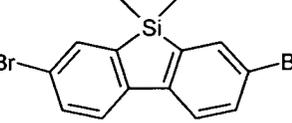
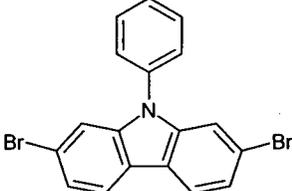
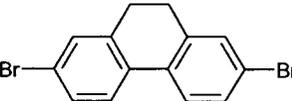
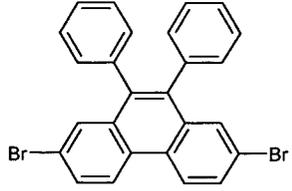
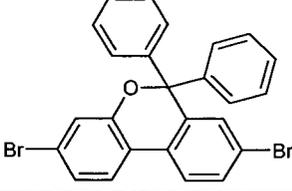


30

<p>Verbindung</p>		<p>Synthese/ Ausbeute</p>
--------------------------	--	--------------------------------------

35

- 80 -

		
5	Int-a1	 Kommerziell erhältlich
10	Int-a2	 Kommerziell erhältlich
15	Int-a3	 Bioorg. & Med. Chem. Lett., 2012, 22, 5108-5113
20	Int-a4	 Tetrahedron 2001 , 57, 10047-10053
25	Int-a5	 Synthesis 2003 , 16, 2470-2472
30	Int-a6	 J. Mat. Chem. 2009 , 19, 4148-4156
35	Int-a7	 Org. Lett. 2008 , 10, 773-776
40	Int-a8	 WO 2012/60283 A1

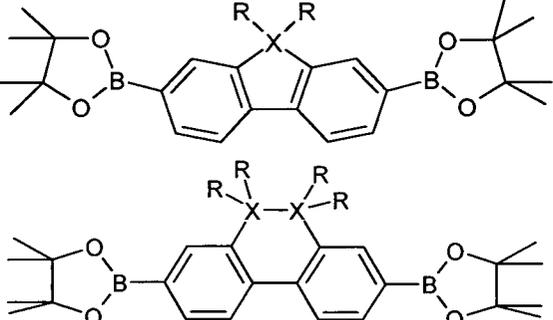
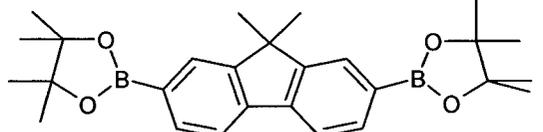
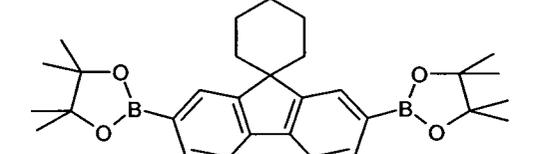
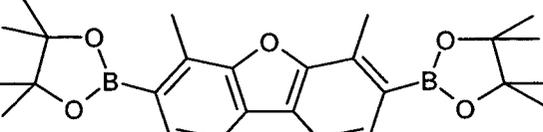
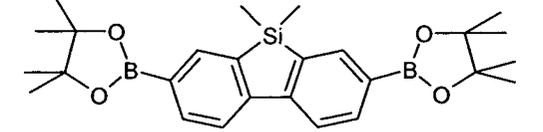
Verbindung Int-b

35

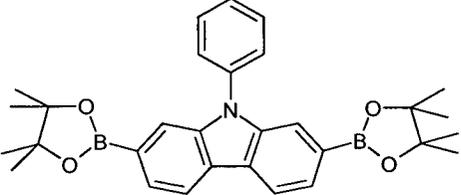
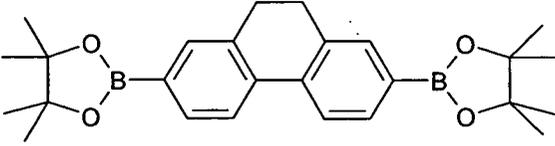
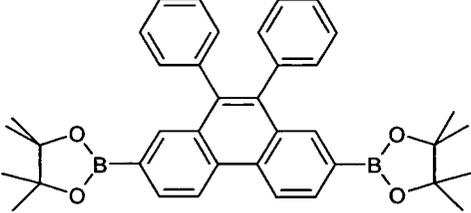
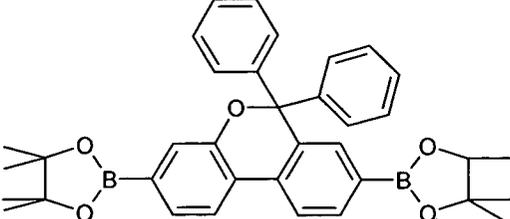
- 81 -

2,7-Dibromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren (130 g, 369 mmol), Bis-(pinacolato)-diboran (225 g, 886 mmol) und Kaliumacetat (217 g, 2.22 mol) werden in 1.4 L Dioxan suspendiert. Die Lösung wird entgast und mit Argon gesättigt. Danach wird PdCl₂(dppf)-CH₂Cl₂ (15 g, 18 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 4h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird filtriert und mit Dioxan gewaschen. Nach Filtration des Rohproduktes wird der verbleibende Rückstand im Soxhlet mit THF extrahiert, dann filtriert. Die Ausbeute beträgt 137 g (83 % d. Th.) als grauer Feststoff. Reinheit >95 % (NMR in CDCl₃).

10 Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

15 Verbindung		Ausbeute
20 Int-b1		83%
25 Int-b2		80%
30 Int-b3		50%
35 Int-b4		75%

- 82 -

		85%
5		90%
10		80%
15		70%

Verbindung I

20 2,7-Bis(pinacolato)-9,9-dimethyl-9H-fluoren (137 g, 307 mmol), 1-Brom-
naphthalin-2-carbonsäure (173 g, 620 mmol) und Tri-kalium-phosphat-
monohydrat (283 g, 1.23 mol) werden in einem Gemisch aus Wasser /
Toluol / Dioxan (1:1:1, 1.5 L) suspendiert. Die Lösung wird entgast und mit
Argon gesättigt. Danach werden Tri(o-tolyl)-phosphin (22.4 g, 73 mmol)
25 und Palladium(II)-acetat (2.76 g, 12.3 mmol) zugegeben. Die
Reaktionsmischung wird für 5.5h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden
erhitzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit
Toluol gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet
und einrotiert. Das Gemisch wird über Kieselgel und AlOx mit Toluol filtriert
30 und einrotiert. Das gelbes Öl wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet
und nicht gereinigt .

Das gelbe Öl in 500 mL THF wird in eine Mischung von Cerium(III)-
trichlorid (166 g, 670 mmol) und 500 mL THF zugetropft. Die
35 Reaktionsmischung wird für 1h auf Raumtemperatur gerührt, dann auf 0°C

- 83 -

gekühlt. Methylmagnesiumchlorid (813 mL, 3M in THF) wird bei dieser Temperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Der Ansatz wird mit 500 mL Wasser versetzt und mit THF filtriert. Die Phasen der Mutterlauge werden getrennt. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Das gelbe Öl wird im

5 Vakuumtrockenschrank getrocknet und nicht weiter aufgereinigt.

Das gelbe Öl und Polyphosphorsäure (446 g, 4.56 mol) werden in 1 L Dichloromethan suspendiert. Methansulfonsäure (296 mL, 4.56 mol) wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1h gerührt. 700 mL

10 Ethanol wird zugegeben. Der Ansatz wird filtriert und der verbleibende Rückstand wird in Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 109 g (68 % d. Th.) als gelber Feststoff. Reinheit 99.7 % (HPLC).

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

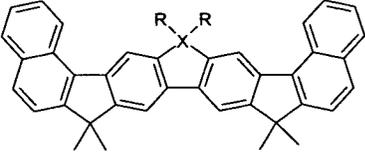
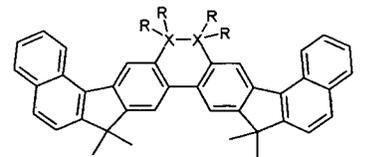
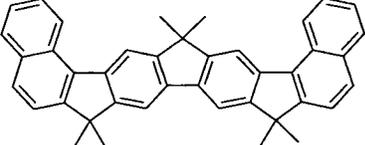
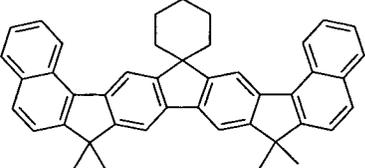
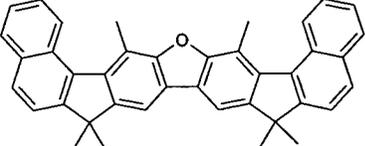
15

20

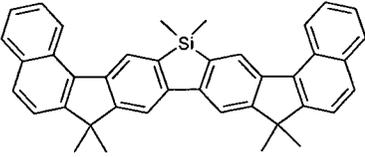
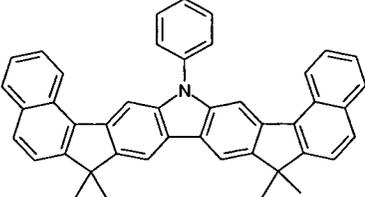
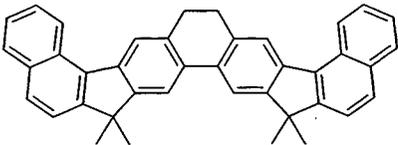
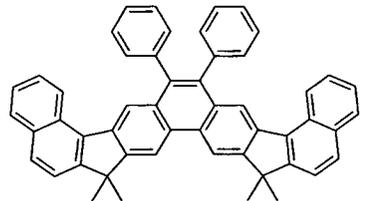
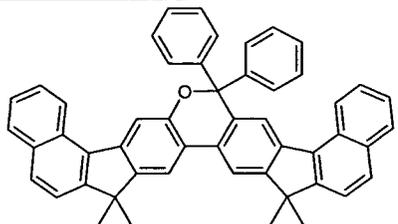
25

30

35

Verbindung	 	Ausbeute
la		68%
lb		70%
lc		80%

- 84 -

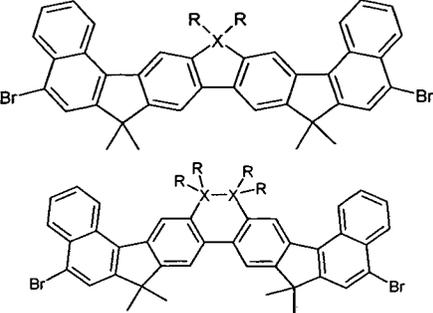
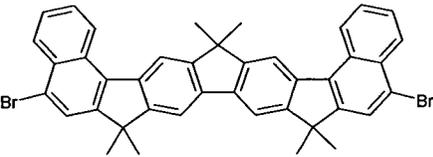
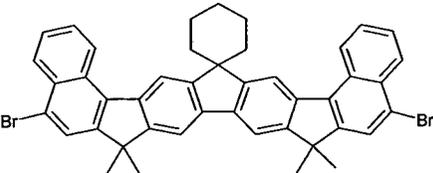
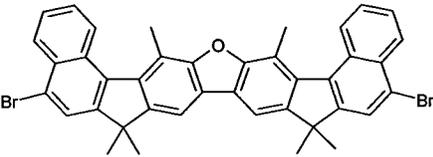
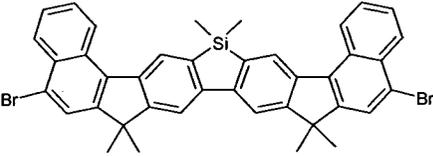
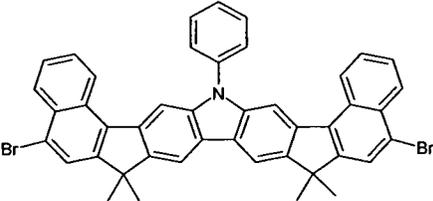
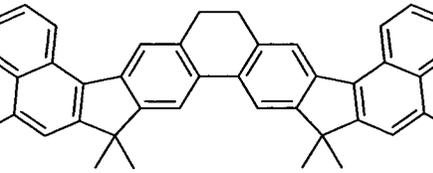
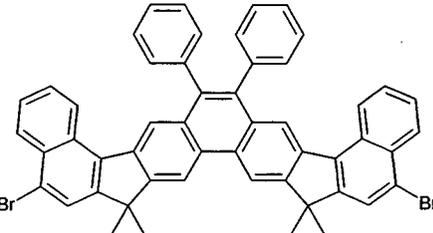
	Id		59%
5	Ie		52%
10	If		64%
15	Ig		45%
20	Ih		48%

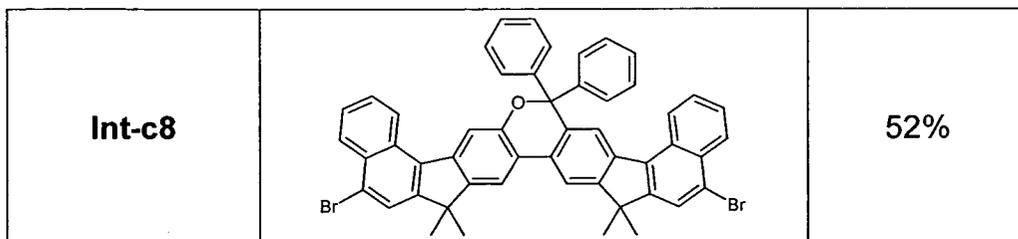
Verbindung Int-c

Ia (80 g, 152 mmol) wird in 500 mL DCM gelöst. Bei 0°C wird Br₂ (16 mL, 311 mmol) in 300 mL DCM zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. 20 mL Natriumthiosulfat-Lösung wird zugegeben und 15 min gerührt. Der Ansatz wird mit Ethanol filtriert. Der verbleibende Rückstand wird dreimal in Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 60 g (57 % d. Th.) als grauer Feststoff. Reinheit 96.3 % (HPLC).

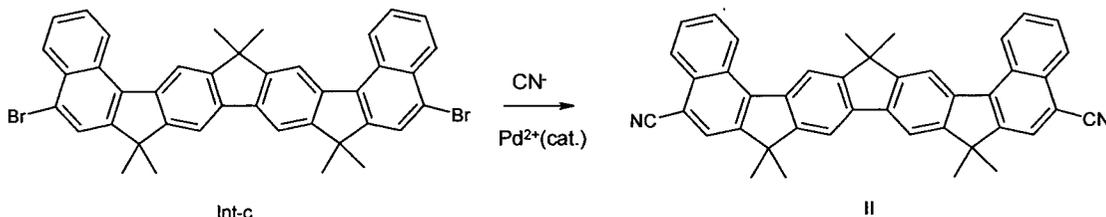
Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

35

<p>5</p> <p>Verbindung</p>		<p>Ausbeute</p>
<p>10</p> <p>Int-c1</p>		<p>57%</p>
<p>15</p> <p>Int-c2</p>		<p>65%</p>
<p>20</p> <p>Int-c3</p>		<p>58%</p>
<p>25</p> <p>Int-c4</p>		<p>50%</p>
<p>30</p> <p>Int-c5</p>		<p>65%</p>
<p>35</p> <p>Int-c6</p>		<p>69%</p>
<p>Int-c7</p>		<p>48%</p>



5



10

Verbindung II

Int-c (17 g, 24 mmol), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10.5 g, 24 mmol) und Natriumcarbonat (7.9 g, 75 mmol) werden in 400 mL DMF suspendiert. Die Lösung wird entgast und mit Argon gesättigt. Danach werden SPhos (816 mg, 2 mmol) und Palladium(II)-acetat (223 mg, 1 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, dann einrotiert. Der resultierende Feststoff wird im Soxhlet-Extraktor über Aluminiumoxid mit Toluol extrahiert, dann 7x in Chloroform umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 2.5 g (17.5 % d. Th.) als grauer Feststoff. Reinheit 99.9 % (HPLC).

20

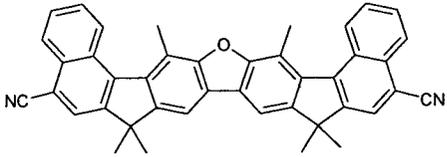
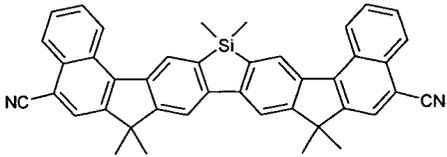
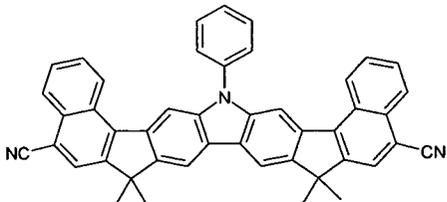
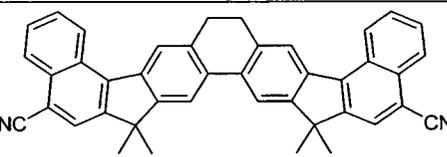
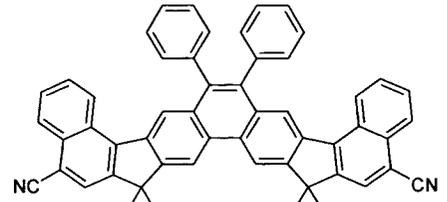
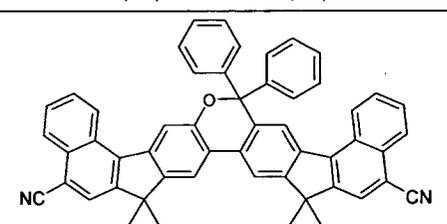
Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

25

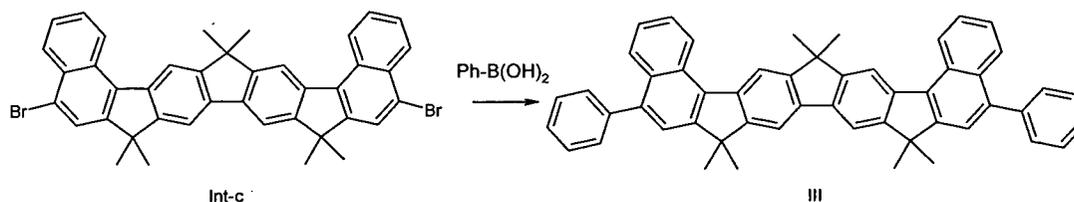
Verbindung		Ausbeute
IIa		17.5%
IIb		26%

35

- 87 -

	IIc		10%
5	II d		11%
10	II e		8%
15	II f		21%
20	II g		8%
25	II h		10%

25



30

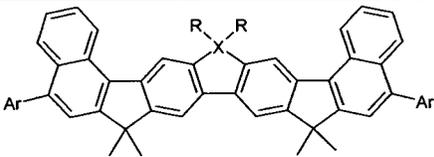
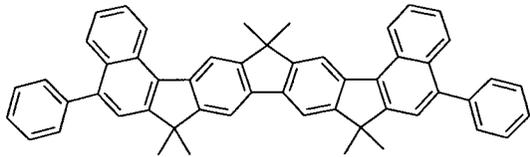
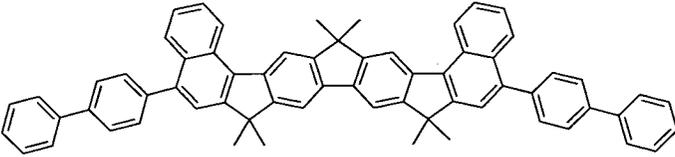
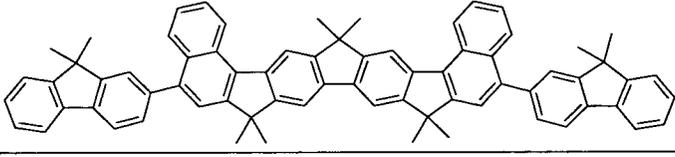
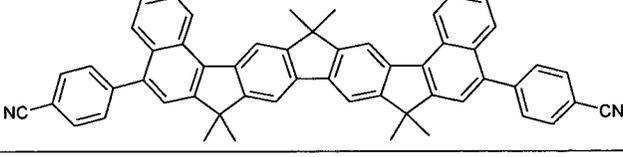
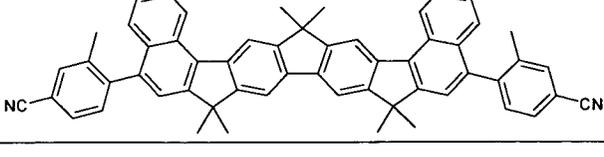
Verbindung III

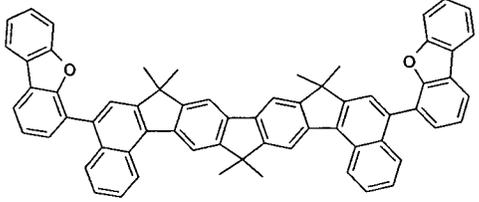
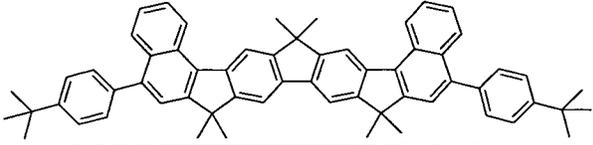
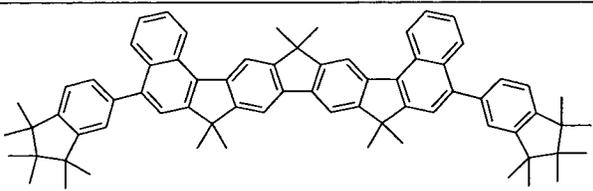
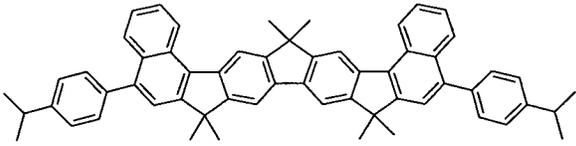
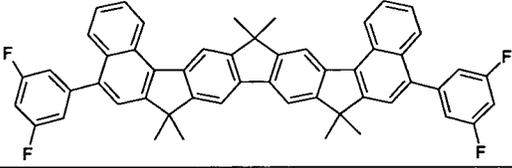
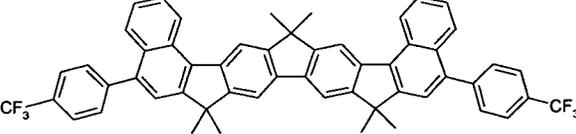
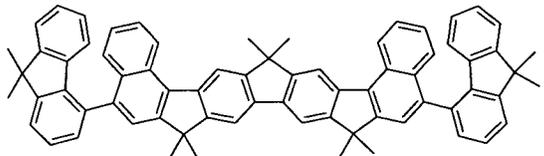
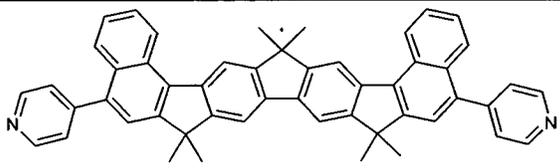
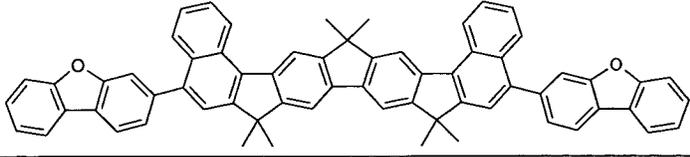
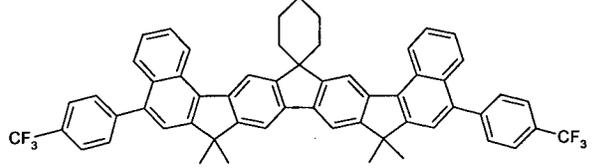
Int-c (800 mg, 1.5 mmol), Benzolboronsäure (342 mg, 3 mmol) und
 Trikaliumphosphatmonohydrat (1.08 g, 4.7 mmol) werden in einem
 Gemisch Wasser / Toluol / Dioxan (1:1:1, 6 mL) suspendiert. Die Lösung
 wird entgast und mit Argon gesättigt. Danach werden Tri(o-tolyl)-phosphin

35

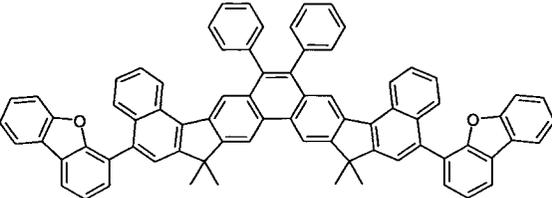
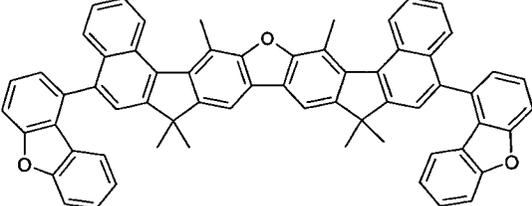
(43 mg, 0.14 mmol) und Palladium(II)-acetat (10 mg, 0.05 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Toluol gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Das Gemisch wird über Kieselgel und AlO_x mit Toluol filtriert und einrotiert. Der Feststoff wird in Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 505 mg (64 % d. Th.) als gelber Feststoff. Reinheit 99 % (HPLC).

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

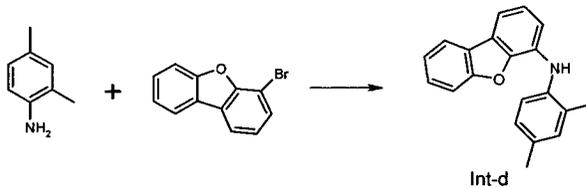
Verbindung		Ausbeute
IIIa		64%
IIIb		42%
IIIc		59%
III d		5%
III e		12%

	III f		26%
5	III g		46%
10	III h		8%
	III i		12%
15	III j		83%
20	III k		21%
	III l		28%
25	III m		25%
30	III n		15%
35	III o		78%

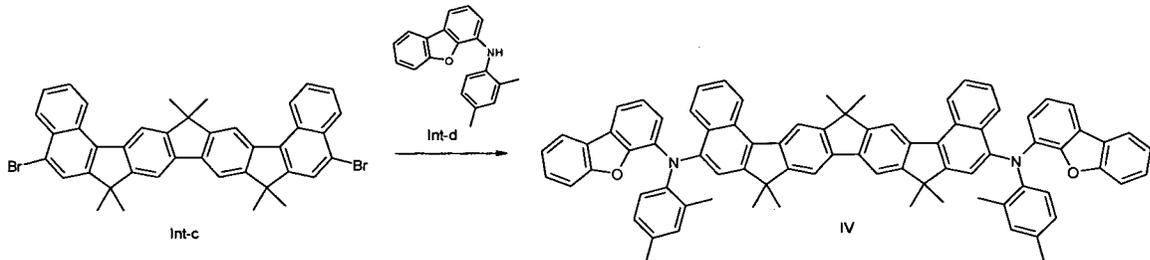
- 90 -

IIIq		18%
5 IIIr		51%

10



15



20

Verbindung Int-d

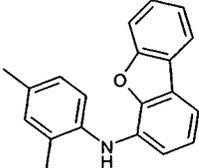
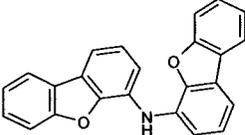
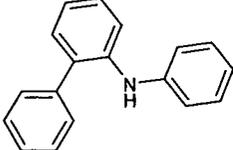
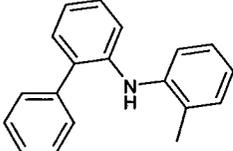
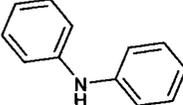
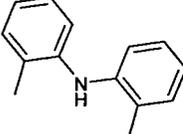
2,4-Dimethylphenylamin (1.12 mL, 8.9 mmol), 4-Brom-dibenzofuran (2 g, 8.1 mmol) und Natrium-tert-butoxid (1.9 g, 20 mmol) werden in 150 mL Toluol suspendiert. Die Lösung wird entgast und mit Argon gesättigt. Danach wird PdCl₂(dppf)-CH₂Cl₂ (132 mg, 162 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird über Kieselgel und AlO_x mit Toluol filtriert und einrotiert. Das Öl wird über eine Kieselgelsäule mit Heptan gereinigt. Die Ausbeute beträgt 1.9 g (82 % d. Th.) als hellbraunes Öl. Reinheit 94 % (HPLC).

30

35

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

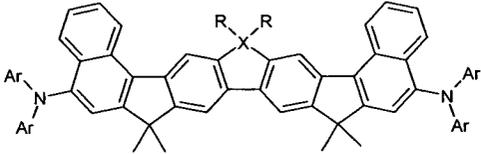
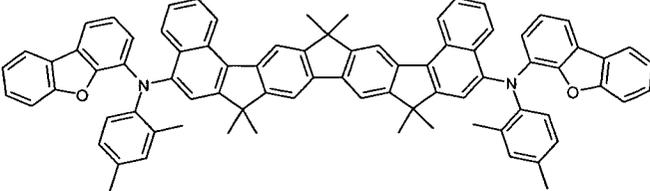
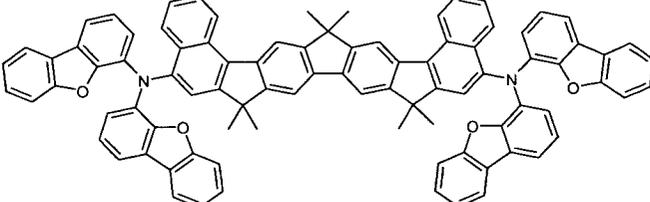
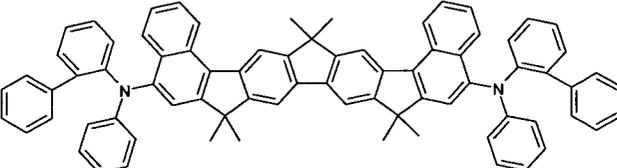
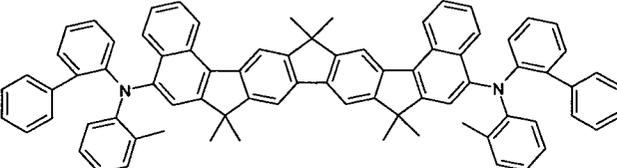
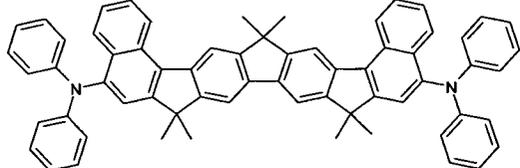
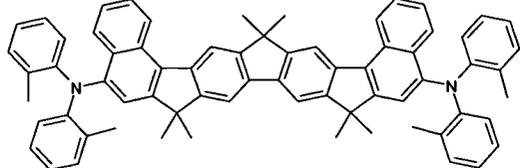
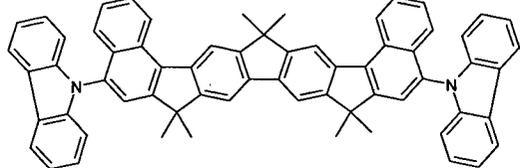
- 91 -

Verbindung	$\begin{array}{c} \text{Ar} \quad \text{Ar} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Ausbeute
5 Int-d1		82%
Int-d2		30%
10 Int-d3		80%
15 Int-d4		85%
Int-d5		90%
20 Int-d6		88%

Verbindungen IVa und IVb

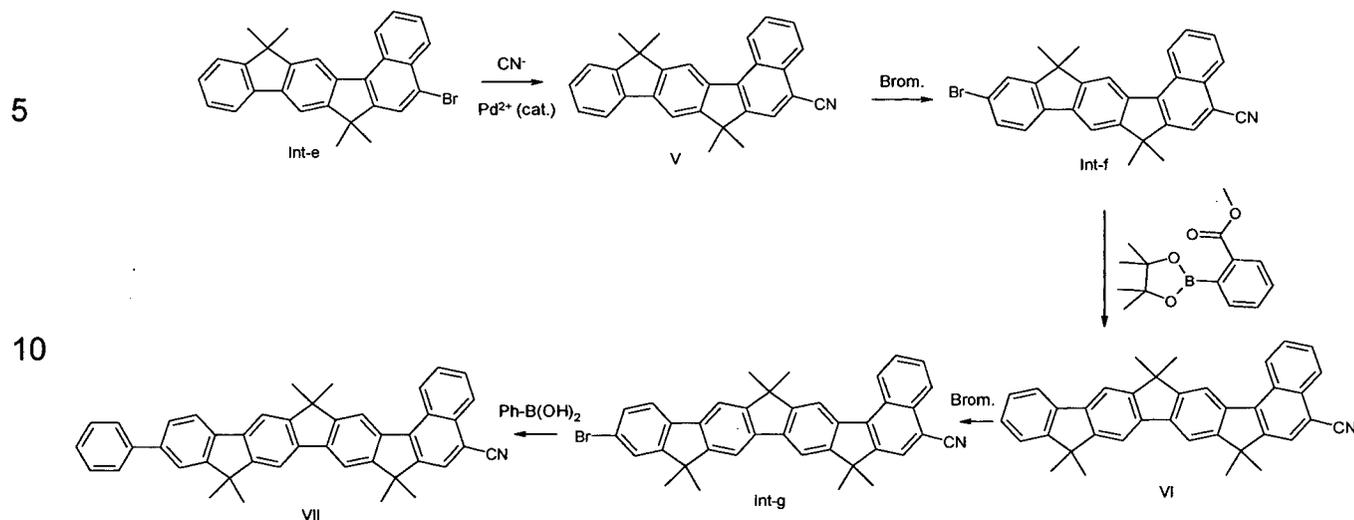
25
30
35

Int-c (1g, 1.46 mmol), die Dibenzofuranverbindung (903 mg, 3.14 mmol) und Natrium-tert-butoxid (421 mg, 4.38 mmol) werden in 40 mL Toluol suspendiert. Die Lösung wird entgast und mit Argon gesättigt. Danach werden Tri-tert-butylphosphin (117 μ L, 1M in Toluol) und Palladium(II)acetat (48 mg, 0.06 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 4h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird über Kieselgel und AlOx mit Toluol filtriert und einrotiert. Das Produkt wird dreimal mit Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 200 mg (13 % d. Th.) als hellbraunes Öl. Reinheit 96.7 % (HPLC).

Verbindung	 <p>The general structure shows a central chain of two indole rings connected at their 2-positions. Each indole ring has a methyl group at the 3-position and a nitrogen atom at the 1-position. The nitrogen atoms are substituted with an 'Ar' group. The 5-positions of the indole rings are connected to a central core consisting of two benzene rings linked at their 1-positions. This central core has two 'R' groups attached to the 4-positions. The 2-positions of the benzene rings are connected to the 5-positions of the indole rings.</p>	Ausbeute
5 IVa	 <p>Chemical structure of IVa: The central core is substituted with two indole-1-yl groups. Each indole-1-yl group is further substituted with a 2-methylphenyl group.</p>	13%
10 IVb	 <p>Chemical structure of IVb: The central core is substituted with two indole-1-yl groups. Each indole-1-yl group is further substituted with a 2-methylphenyl group and a 2-methylindol-1-yl group.</p>	16%
15 IVc	 <p>Chemical structure of IVc: The central core is substituted with two indole-1-yl groups. Each indole-1-yl group is further substituted with two phenyl groups.</p>	8%
20 IVd	 <p>Chemical structure of IVd: The central core is substituted with two indole-1-yl groups. Each indole-1-yl group is further substituted with two phenyl groups and a methyl group.</p>	12%
25 IVe	 <p>Chemical structure of IVe: The central core is substituted with two indole-1-yl groups. Each indole-1-yl group is further substituted with two phenyl groups.</p>	80%
30 IVf	 <p>Chemical structure of IVf: The central core is substituted with two indole-1-yl groups. Each indole-1-yl group is further substituted with two 2-methylphenyl groups.</p>	8%
35 IVg	 <p>Chemical structure of IVg: The central core is substituted with two indole-1-yl groups. Each indole-1-yl group is further substituted with two indole-1-yl groups.</p>	10%

A-2) Variante II

Es wird nach folgendem allgemeinen Schema vorgegangen:

**Verbindung V**

Int-e (10 g, 20 mmol), $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (4.3 g, 10 mmol) und Natriumcarbonat (3.3 g, 31 mmol) werden in 150 mL DMF suspendiert. Die Lösung wird entgast und mit Argon gesättigt. Danach werden SPhos (336 mg, 0.82 mmol) und Palladium(II)-acetat (92 mg, 0.41 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, dann einrotiert. Der resultierende Feststoff wird im Soxhlet-Extraktor über Aluminiumoxid mit Toluol extrahiert, dann 7x in Chloroform umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 5.3 g (67 % d. Th.) als gelber Feststoff. Reinheit 99.6 % (HPLC).

20

25

Verbindung Int-f

Verbindung V (3 g, 7.7 mmol) wird in 25 mL DCM gelöst. Bei 0°C wird Br_2 (394 μ L, 7.7 mmol) in 25 mL DCM zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. 10 mL Natriumthiosulfat-Lösung wird zugegeben und 15 min gerührt. Der Ansatz wird mit Ethanol filtriert. Der verbleibende Rückstand wird dreimal in Heptan/Toluol 1:1 umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 1.7 g (44 % d. Th.) als gelber Feststoff. Reinheit 94 % (HPLC).

30

35

Verbindung VI

Verbindung Int-f (1 g, 2.2 mmol), 1-Brom-naphthalin-2-Carbonsäure (649 mg, 2.5 mmol) und Trikaliumphosphat Monohydrat (1.5 g, 6.5 mmol) werden in einem Gemisch Wasser / Toluol / Dioxan (1:1:1, 30 mL) suspendiert. Die Lösung wird entgast und mit Argon gesättigt. Danach werden Tri(o-tolyl)-phosphin (79 mg, 0.3 mmol) und Palladium(II)-acetat (9.7 mg, 0.04 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 7h unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Toluol gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Das Gemisch wird über Kieselgel und AlOx mit Toluol filtriert und einrotiert. Der gelbe Feststoff wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet und nicht weiter aufgereinigt .

Der gelbe Feststoff in 20 mL THF wird in eine Mischung von Cer(III)-trichlorid (600 mg, 2.37 mmol) und 20 mL THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 1h auf Raumtemperatur gerührt, dann auf 0°C gekühlt. Methylmagnesiumchlorid (1.25 mL, 3M in THF) wird bei dieser Temperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Der Ansatz wird mit 20 mL Wasser versetzt und mit THF filtriert. Die Phasen der Mutterlauge werden getrennt. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der gelbe Feststoff wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet und nicht gereinigt.

Der gelbe Feststoff und Polyphosphorsäure (2.1 g, 21.5 mol) werden in 30 mL Dichlormethan suspendiert. Methansulfonsäure (1.4 mL, 21.5 mol) wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1h gerührt. 30 mL Ethanol wird zugegeben. Der Ansatz wird filtriert und der verbleibende Rückstand wird in Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 809 mg (75 % d. Th.) als gelber Feststoff. Reinheit 97 % (HPLC).

Verbindung Int-g

Verbindung VI (809 mg, 1.6 mmol) wird in 25 mL DCM gelöst. Bei 0°C wird Br₂ (83 µL, 1.6 mmol) in 25 mL DCM zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. 10 mL Natriumthiosulfat-Lösung wird zugegeben und 15 min gerührt. Der Ansatz wird mit Ethanol

- 95 -

filtriert. Der verbleibende Rückstand wird dreimal in Heptan/Toluol 1:1 umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 790 mg (85 % d. Th.) als gelber Feststoff. Reinheit 96% (HPLC).

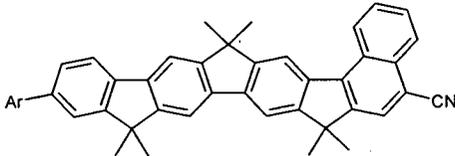
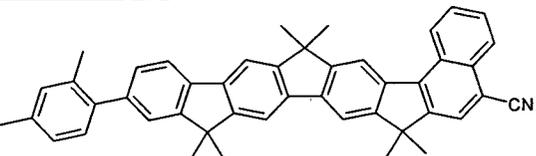
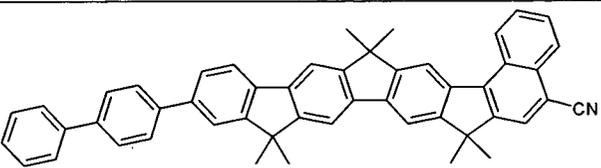
Verbindung VII

5 Int-g (790 mg, 1.3 mmol), Benzolboronsäure (342 mg, 3 mmol) und Trkaliumphosphat Monohydrat (1.08 g, 4.7 mmol) werden in einem Gemisch Wasser / Toluol / Dioxan (1:1:1, 6 mL) suspendiert. Die Lösung wird entgast und mit Argon gesättigt. Danach werden Tri(o-tolyl)-phosphin (43 mg, 0.14 mmol) und Palladium(II)-acetat (10 mg, 0.05 mmol)

10 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird mit Toluol gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Das Gemisch wird über Kieselgel und AlOx mit Toluol filtriert und einrotiert. Der Feststoff wird in

15 Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 675 mg (73 % d. Th.) als gelber Feststoff. Reinheit 97 % (HPLC).

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

20	Verbindung		Ausbeute
25	VIIa		55%
30	VIIb		69%

B) Devicebeispiele: Herstellung der OLEDs

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

- 96 -

WO 04/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst wird.

5 In den folgenden Beispielen (siehe Tabellen 1 bis 3) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Als Substrate werden Glassubstrate verwendet, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochinjektionsschicht1 (95% HTL1+ 5% HIL, 20 nm) / Loch-
10 transportschicht (HTL, Dicke in Tabelle 1 angegeben) / Emissionsschicht (EML, 20nm) / Elektronentransportschicht (ETL, 20 nm) / Elektroneninjektionsschicht (EIL, 3 nm) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Als Buffer wird eine 20nm dicke Schicht Clevios P VP Al 4083 (bezogen von Heraeus Clevios GmbH, Leverkusen) durch Spincoating aufgebracht. Alle
15 restlichen Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Der Aufbau der OLEDs ist in Tabelle 1 gezeigt. Die verwendeten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

20 Die Emissionsschicht (EML) besteht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Host=H) und einer emittierenden Verbindung (Dotand=D), die dem Matrixmaterial durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie H1:D1 (97%:3%) bedeutet hierbei, dass das Material H1 in einem Volumenanteil von 97% und D1 in einem Anteil von 3% in der Schicht vorliegt.

25 Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren aufgenommen, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte unter Annahme einer lambertschen
30 Abstrahlcharakteristik aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) berechnet und abschließend die Lebensdauer der Bauteile bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² aufgenommen und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe EQE @ 1000 cd/m² bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von
35 1000 cd/m². Die Lebensdauer LD95 @ 1000 cd/m² ist die Zeit, die vergeht,

bis die Starthelligkeit von 1000 cd/m² um 5% gesunken ist. Die erhaltenen Daten für die verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Emitter in fluoreszierenden OLEDs

5

Es werden die erfindungsgemäßen Verbindungen D3, D4, D5, D6, D7, D8, D9, D10, D11 und D12 einzeln als Emitter in der emittierenden Schicht von OLEDs eingesetzt (Struktur s. Tabelle 3). Als Matrixmaterial der emittierenden Schicht wird dabei die Verbindung V-H2 verwendet. Die erhaltenen OLEDs sind E4 bis E6 und E9 bis E15. Sie zeigen sehr gute Lebensdauer bei tiefblauer Emission (Tabelle 2). Verglichen mit im Stand der Technik bekannten Emittermaterialien (V-D1 und V-D2, vgl. V1 bis V3) ist die Lebensdauer stark verbessert, bei gleichbleibender Quanteneffizienz.

10

15

Insbesondere der Vergleich mit dem Material V-D1 zeigt die Verbesserung, die durch das erfindungsgemäße Bis-Indenofluoren-Grundgerüst gegenüber dem im Stand der Technik bekannten Indenofluoren-Grundgerüst erzielt wird.

20

Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in fluoreszierenden OLEDs

Beispiel E7, in dem die erfindungsgemäße Verbindung H3 als Matrixmaterial eingesetzt wird, zeigt ebenfalls gute Lebensdauer und Quanteneffizienz bei tiefblauer Emission (Tabelle 2). Dies belegt die gute Eignung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in der emittierenden Schicht.

25

30

Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Lochtransportmaterialien in OLEDs

Beispiel E8, in dem die erfindungsgemäße Verbindung H3 als Lochtransportmaterial in der Lochtransportschicht eingesetzt wird, zeigt ebenfalls gute Lebensdauer und Quanteneffizienz bei tiefblauer Emission

35

(Tabelle 2). Dies belegt die gute Eignung der erfindungsgemäßen Verbindungen als lochtransportierende Verbindungen.

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs		
Bsp.	HTL	EML
	Material Dicke / nm	Material
5	V1 HTL3 195nm	V-H1(97%):V-D1(3%)
10	V2 HTL3 195nm	V-H2(97%):V-D1(3%)
	V3 HTL3 195nm	V-H2(97%):V-D2(3%)
15	E4 HTL3 195nm	V-H2(97%):D3(3%)
	E5 HTL3 195nm	V-H2(97%):D4(3%)
	E6 HTL3 195nm	V-H2(97%):D5(3%)
20	E7 HTL2 20nm	H3(95%):D3(1%)
	E8 D3 20nm	V-H2(95%):V-D2(5%)
25	E9 HTL3 195nm	V-H2(97%):D6(3%)
	E10 HTL3 195nm	V-H2(97%):D7(3%)
	E11 HTL3 195nm	V-H2(97%):D8(3%)
30	E12 HTL3 195nm	V-H2(97%):D9(3%)
	E13 HTL3 195nm	V-H2(97%):D10(3%)
35	E14 HTL3 195nm	V-H2(97%):D11(3%)

E15	HTL3 195nm	V-H2(97%):D12(3%)
-----	---------------	-------------------

5

10

15

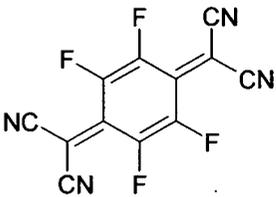
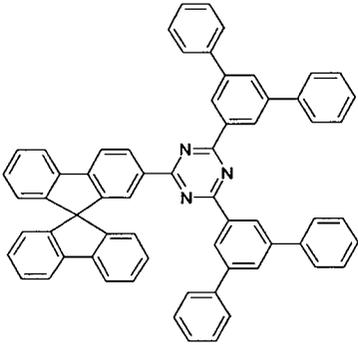
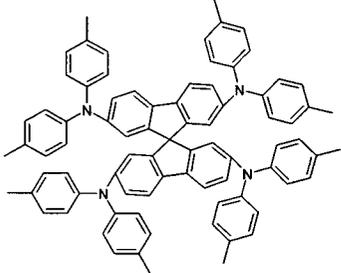
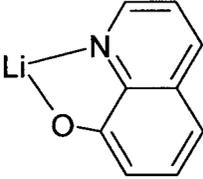
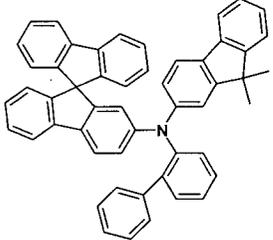
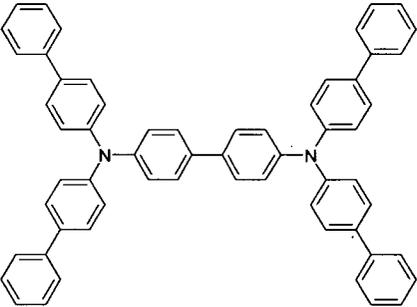
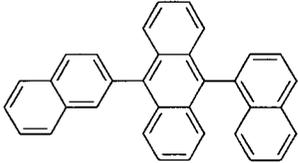
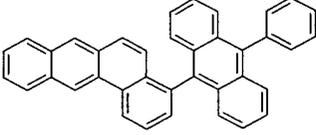
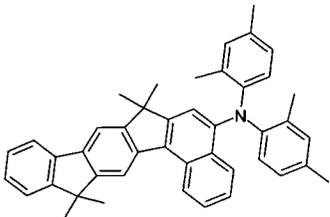
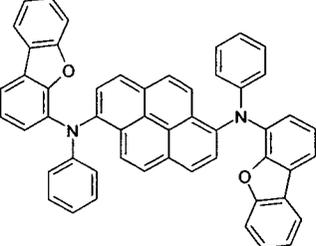
20

25

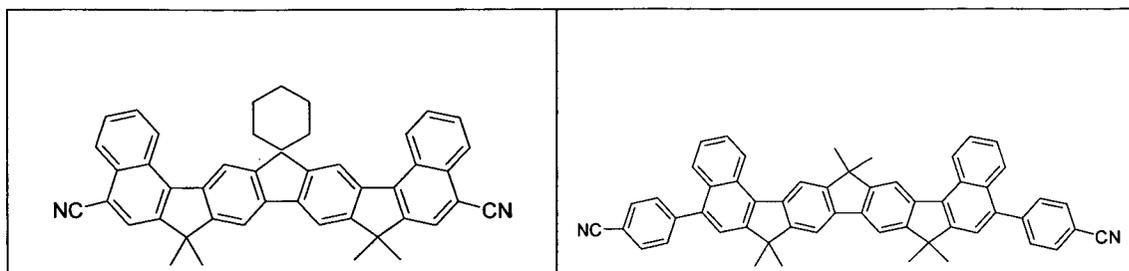
30

35

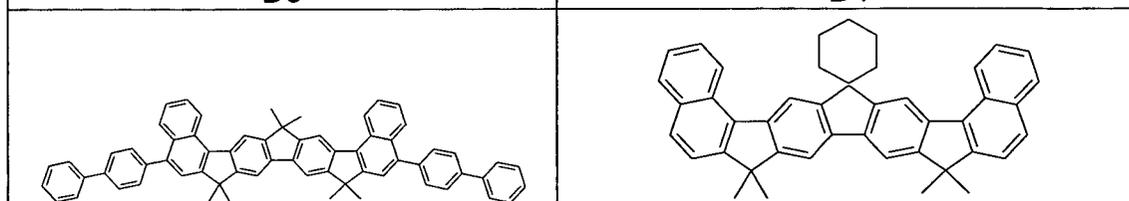
Tabelle 2: Daten der OLEDs				
<i>Bsp.</i>	<i>EQE</i>	<i>LD95</i>	<i>CIE</i>	
	@ 1000 cd/m ²	@ 1000cd/m ²	x	y
	%	[h]		
V1	7.5	90	0.13	0.13
V2	7.8	110	0.13	0.14
V3	7.9	90	0.13	0.10
E4	7.4	350	0.14	0.11
E5	7.6	320	0.14	0.14
E6	6.9	150	0.14	0.13
E7	6.9	120	0.13	0.13
E8	7.3	140	0.13	0.14
E9	7.0	140	0.14	0.11
E10	7.2	370	0.14	0.14
E11	7.8	140	0.13	0.10
E12	7.6	280	0.14	0.25
E13	7.5	270	0.13	0.09
E14	7.3	280	0.14	0.11
E15	7.8	350	0.14	0.26

Tabelle 3: Strukturen der verwendeten Materialien	
<p>5</p> 	
<p>HIL</p>	<p>ETL</p>
<p>10</p> 	
<p>HTL1</p>	<p>EIL</p>
<p>20</p> 	
<p>HTL2</p>	<p>HTL3</p>
<p>25</p> 	
<p>V-H1</p>	<p>V-H2</p>
<p>30</p> 	
<p>35</p> <p>V-D1</p>	<p>V-D2</p>

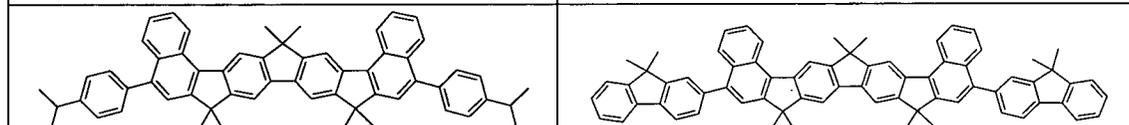
5



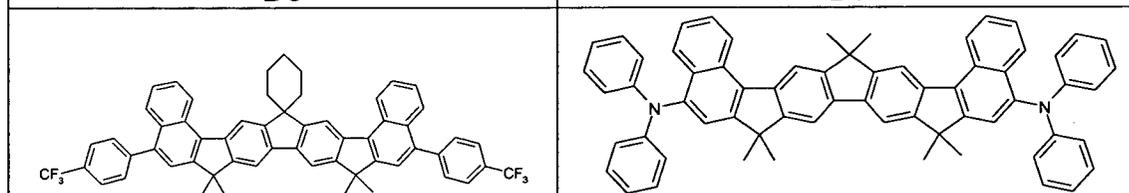
10



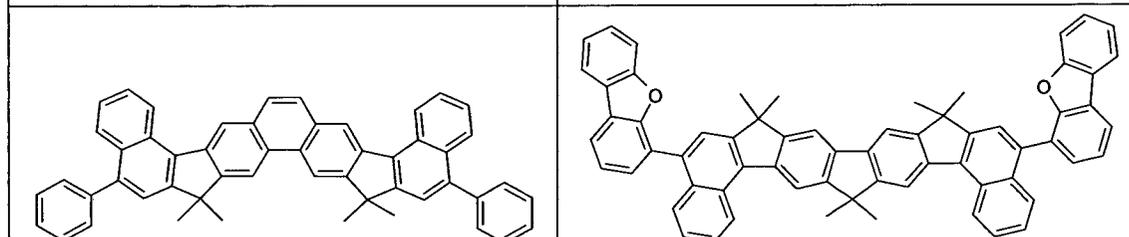
15



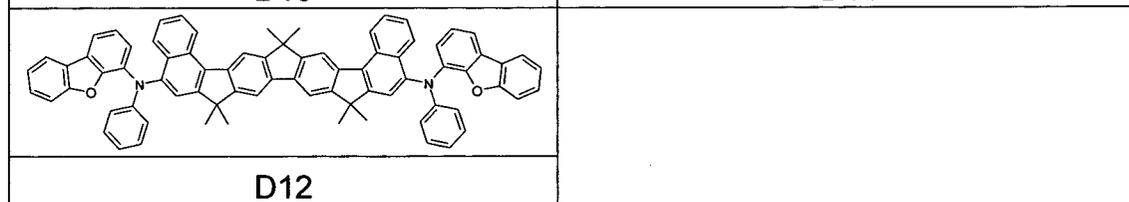
20



25



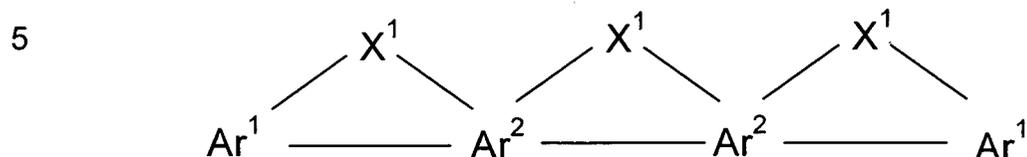
30



35

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß einer Formel (I)



10 Formel (I),

wobei gilt:

15 Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

20 Ar^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

25 X^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden BR^3 , $C(R^3)_2$, $-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$, $-C(R^3)_2-O-$, $-C(R^3)_2-S-$, $-R^3C=CR^3-$, $-R^3C=N-$, $Si(R^3)_2$, $-Si(R^3)_2-Si(R^3)_2-$, $C=O$, O , S , $S=O$, SO_2 , NR^3 , PR^3 oder $P(=O)R^3$;

30 R^1 , R^2 , R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^4$, CN, $Si(R^4)_3$, $N(R^4)_2$, $P(=O)(R^4)_2$, OR^4 , $S(=O)R^4$, $S(=O)_2R^4$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können und
35 wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den oben

- 103 -

5
 genannten Gruppen durch $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $C=O$, $C=NR^4$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^4-$, NR^4 , $P(=O)(R^4)$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

10
 R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^5$, CN, $Si(R^5)_3$, $N(R^5)_2$, $P(=O)(R^5)_2$, OR^5 , $S(=O)R^5$, $S(=O)_2R^5$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch $-R^5C=CR^5-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^5)_2$, $C=O$, $C=NR^5$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^5-$, NR^5 , $P(=O)(R^5)$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^4 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

25
 R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R^5 miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

30
 wobei mindestens eine der beiden Gruppen Ar^1 10 oder mehr
 35 aromatische Ringatome aufweisen muss; und

- 104 -

wobei wenn eine der beiden Gruppen Ar^1 eine Phenylgruppe ist, die andere der beiden Gruppen Ar^1 nicht mehr als 14 aromatische Ringatome aufweisen darf.

5

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass an den Gruppen Ar^2 die Bindungen zur benachbarten Gruppe Ar^1 bzw. Ar^2 jeweils in para-Position zueinander vorliegen.

10

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt sind aus Arylgruppen oder Heteroarylgruppen mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können.

15

4. Verbindung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar^1 bei jedem Auftreten gewählt sind aus Arylgruppen oder Heteroarylgruppen mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können.

20

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar^2 Phenylgruppen sind, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.

25

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar^1 Naphthylgruppen sind, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können, und die Gruppen Ar^2 Phenylgruppen sind, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.

30

35

- 105 -

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine der beiden Gruppen Ar^1 eine Phenylgruppe ist, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, und die andere der beiden Gruppen Ar^1 eine Naphthylgruppe ist, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, und die Gruppen Ar^2 Phenylgruppen sind, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.
8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass X^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus $C(R^3)_2$, $-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$, $-C(R^3)_2-O-$, $Si(R^3)_2$, O, S, und NR^3 .
9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass X^1 gleich $C(R^3)_2$ ist.
10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 gleich H oder D ist.
11. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit R^1 , R^2 oder R^3 substituierten Positionen lokalisiert sein können.
12. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, oder mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 11, sowie mindestens ein Lösungsmittel.

- 5
10
15
20
25
30
35
13. Elektronische Vorrichtung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, oder mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 11.
 14. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 13, ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine organische Schicht, wobei die mindestens eine organische Schicht mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 11 enthält.
 15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder das Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 11 als Lochtransportmaterial in einer Lochtransporterschicht, als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht oder als Matrixverbindung in einer emittierenden Schicht vorliegt.
 16. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder eines Oligomers, Polymers oder Dendrimers nach Anspruch 11 in einer elektronischen Vorrichtung.

- 107 -

17. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine metalkatalysierte Kupplungsreaktion und mindestens eine Ringschlussreaktion umfasst.

5

10

15

20

25

30

35