

(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
10. Oktober 2019 (10.10.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/192954 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07C 211/00 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/058174

(22) Internationales Anmeldedatum:
01. April 2019 (01.04.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
18165764.4 04. April 2018 (04.04.2018) EP

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

(72) Erfinder: PARHAM, Amir; Roemischer Ring 26, 60486
FRANKFURT AM MAIN (DE). KROEBER, Jonas; Fahr-
gasse 4, 60311 FRANKFURT AM MAIN (DE). GROSS-
MANN, Tobias; Sonnenhalde 1, 75387 NEUBULACH
(DE). JATSCH, Anja; Hattsteiner Strasse 20, 60489
FRANKFURT AM MAIN (DE). EICKHOFF, Christ-
ian; Pfeilkrautweg 12, 68259 MANNHEIM (DE). EHREN-
REICH, Christian; Eichbergstrasse 22, 64285 DARMS-
TADT (DE). ENGELHART, Jens; Heidelberger Strasse
148, 64285 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, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(54) Title: MATERIALS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung: MATERIALIEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to fluorenylamine compounds, to the use thereof in electronic devices, and synthesis process for producing said compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft Fluorenylamin-Verbindungen, ihre Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, sowie Syntheseverfahren zur Herstellung der Fluorenylamin-Verbindungen.



WO 2019/192954 A1

Materialien für elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Anmeldung betrifft Fluorenyl-Verbindungen enthaltend mindestens eine Aminogruppe. Die Verbindungen eignen sich zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen.

5

Unter elektronischen Vorrichtungen im Sinne dieser Anmeldung werden sogenannte organische elektronische Vorrichtungen verstanden (organic electronic devices), welche organische Halbleitermaterialien als Funktionsmaterialien enthalten. Insbesondere werden darunter OLEDs (organische Elektrolumineszenzvorrichtungen) verstanden. Unter der Bezeichnung OLEDs werden elektronische Vorrichtungen verstanden, welche eine oder mehrere Schichten enthaltend organische Verbindungen aufweisen und unter Anlegen von elektrischer Spannung Licht emittieren. Der Aufbau und das allgemeine Funktionsprinzip von OLEDs sind dem Fachmann bekannt.

10

15

Bei elektronischen Vorrichtungen, insbesondere OLEDs, besteht großes Interesse an einer Verbesserung der Leistungsdaten, insbesondere Lebensdauer, Effizienz und Betriebsspannung. In diesen Punkten konnte noch keine vollständig zufriedenstellende Lösung gefunden werden.

20

Weiterhin werden Materialien mit einer hohen Glasübergangstemperatur, einer geringen Neigung zur Kristallisation und einem hohen Brechungsindex gesucht, insbesondere zur Verwendung in lochtransportierenden und in emittierenden Schichten von OLEDs.

25

Einen großen Einfluss auf die Leistungsdaten von elektronischen Vorrichtungen haben Emissionsschichten und Schichten mit lochtransportierender Funktion. Zur Verwendung in diesen Schichten werden weiterhin neue Verbindungen gesucht, insbesondere lochtransportierende Verbindungen und Verbindungen, die als Matrixmaterial, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, in einer emittierenden Schicht dienen können.

30

35

- 2 -

Verbindungen enthaltend eine oder mehrere Fluorenylgruppen, die direkt oder über Spacergruppen an eine Aminogruppe gebunden sind, sind im Stand der Technik als Verbindungen zur Verwendung in OLEDs bekannt, insbesondere zur Verwendung als Lochtransportierende Verbindungen.

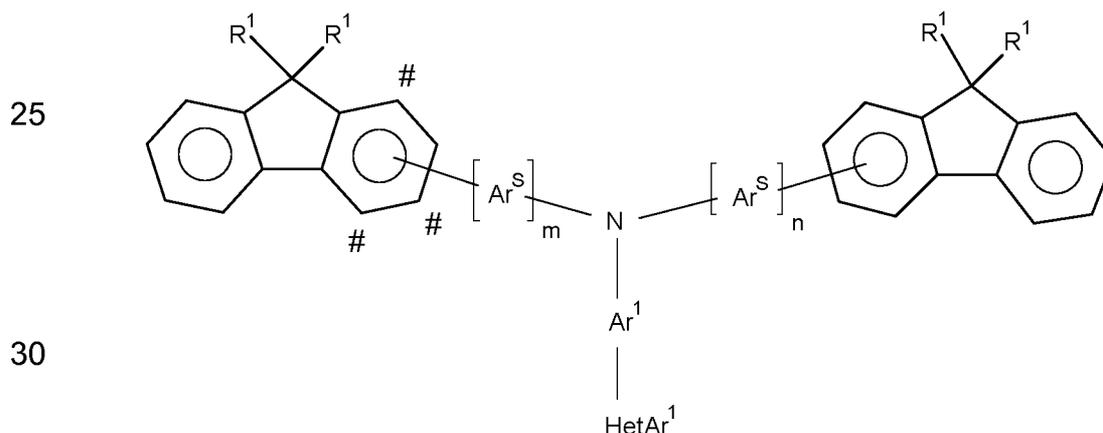
5 Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an alternativen Verbindungen, die zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen geeignet sind. Es besteht auch Verbesserungsbedarf bezüglich der Leistungsdaten bei Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere bezüglich Lebensdauer, Betriebsspannung und Effizienz.

10

Nun wurde gefunden, dass sich bestimmte Verbindungen der oben genannten Strukturklasse hervorragend zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen eignen, insbesondere zur Verwendung in OLEDs, nochmals insbesondere darin zur Verwendung als Lochtransportmaterialien und zur Verwendung als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter. Die Verbindungen führen bevorzugt zu hoher Lebensdauer, hoher Effizienz und geringer Betriebsspannung der Vorrichtungen. Weiterhin bevorzugt weisen die Verbindungen eine geringe Kristallisationsneigung, eine hohe Glasübergangstemperatur und einen hohen Brechungsindex auf.

20

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist damit eine Verbindung einer Formel (I)



Formel (I),

wobei die freien Positionen an den Fluorenylgruppen jeweils mit einem Rest R^2 substituiert sein können und wobei weiterhin gilt:

- 3 -

5 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, $Si(R^{11})_3$, geradkettigen Alkyl- und Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, und verzweigten oder cyclischen Alkyl- und Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei zwei oder mehr Reste R^1 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten Alkyl- und Alkoxygruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{11} substituiert sein können;

10 Ar^S ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können;

15 Ar^1 ist gewählt aus aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können;

20 $HetAr^1$ ist gewählt aus heteroaromatischen Ringsystemen mit 13 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein können;

25 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, $C(=O)R^{11}$, CN, $Si(R^{11})_3$, $N(R^{11})_2$, $P(=O)(R^{11})_2$, OR^{11} , $S(=O)R^{11}$, $S(=O)_2R^{11}$, geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen,
30 aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste gewählt aus Resten R^2 , zwei oder mehr Reste gewählt aus Resten R^3 , zwei oder mehr Reste gewählt aus Resten R^4 und zwei oder mehr Reste gewählt aus Resten R^5 jeweils miteinander
35 verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten

- 4 -

Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{11} substituiert sein können; und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen durch $-R^{11}C=CR^{11}-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^{11})_2$, $C=O$,
 5 $C=NR^{11}$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^{11}-$, NR^{11} , $P(=O)(R^{11})$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können;

R^{11} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H , D , F , $C(=O)R^{21}$, CN , $Si(R^{21})_3$, $N(R^{21})_2$, $P(=O)(R^{21})_2$, OR^{21} , $S(=O)R^{21}$, $S(=O)_2R^{21}$,
 10 geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkinylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen;
 15 wobei zwei oder mehr Reste R^{11} miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{21} substituiert sein können; und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen durch -
 20 $R^{21}C=CR^{21}-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^{21})_2$, $C=O$, $C=NR^{21}$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^{21}-$, NR^{21} , $P(=O)(R^{21})$, $-O-$, $-S-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können;

R^{21} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H , D , F ,
 25 CN , Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkinylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; und
 30 wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen, aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme mit einem oder mehreren Resten gewählt aus F und CN substituiert sein können;

35 m , n sind gleich oder verschieden gewählt aus 0, 1, 2 und 3,

wobei mindestens einer der Indices m und n gleich 0 ist; und

wobei die linke Fluorenylgruppe über eine der mit # markierten Positionen an die Gruppe Ar^S bzw. das N gebunden ist.

5

Der Kreis in den Sechsringen der Formel (I) bedeutet, dass der betreffende Ring aromatisch ist.

10

Für die Indices m und n gilt: Ist der betreffende Index gleich 0, so ist die damit indizierte Gruppe Ar^S nicht vorhanden, und die Gruppen, die an diese Gruppe binden, sind direkt miteinander verbunden. Ist der betreffende Index gleich 2, so sind zwei Gruppen Ar^S vorhanden, die so aneinander gebunden sind, dass eine Einheit $-Ar^S-Ar^S-$ vorliegt. Ist der betreffende Index gleich 3, so sind drei Gruppen Ar^S vorhanden, die so aneinander gebunden sind, dass eine Einheit $-Ar^S-Ar^S-Ar^S-$ vorliegt.

15

Die folgenden Definitionen gelten für die chemischen Gruppen, die in der vorliegenden Anmeldungen verwendet werden. Sie gelten, soweit keine spezielleren Definitionen angegeben sind.

20

Unter einer Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird entweder ein einzelner aromatischer Cyclus, also Benzol, oder ein kondensierter aromatischer Polycyclus, beispielsweise Naphthalin, Phenanthren oder Anthracen, verstanden. Ein kondensierter aromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einzelnen aromatischen Cyclen. Unter Kondensation zwischen Cyclen ist dabei zu verstehen, dass die Cyclen mindestens eine Kante miteinander teilen. Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 aromatische Ringatome, von denen keines ein Heteroatom ist.

25

30

Unter einer Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird entweder ein einzelner heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin oder Thiophen, oder ein kondensierter heteroaromatischer Polycyclus, beispielsweise Chinolin oder Carbazol, verstanden. Ein kondensierter

35

- 6 -

heteroaromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden
Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einzelnen
aromatischen oder heteroaromatischen Cyclen, wobei wenigstens einer
der aromatischen und heteroaromatischen Cyclen ein heteroaromatischer
Cyclus ist. Unter Kondensation zwischen Cyclen ist dabei zu verstehen,
5 dass die Cyclen mindestens eine Kante miteinander teilen. Eine
Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 40 aromatische
Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die
Heteroatome der Heteroarylgruppe sind bevorzugt ausgewählt aus N, O
und S.

10

Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben
genannten Resten substituiert sein kann werden insbesondere Gruppen
verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen,
Phenanthren, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Triphenylen,
15 Fluoranthren, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen,
Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen,
Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol,
Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin,
Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin,
20 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, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin,
25 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
30 Benzothiadiazol.

35

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung ist ein System,
welches nicht notwendigerweise nur Arylgruppen enthält, sondern welches
zusätzlich einen oder mehrere nicht-aromatische Ringe enthalten kann, die
mit wenigstens einer Arylgruppe kondensiert sind. Diese nicht-

aromatischen Ringe enthalten ausschließlich Kohlenstoffatome als Ringatome. Beispiele für Gruppen, die von dieser Definition umfasst sind, sind Tetrahydronaphthalin, Fluoren und Spirobifluoren. Weiterhin umfasst der Begriff aromatisches Ringsystem Systeme, die aus zwei oder mehr aromatischen Ringsystemen bestehen, die über Einfachbindungen miteinander verbunden sind, beispielsweise Biphenyl, Terphenyl, 7-Phenyl-2-fluorenyl, Quaterphenyl und 3,5-Diphenyl-1-phenyl. Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome und keine Heteroatome im Ringsystem. Die Definition von „aromatisches Ringsystem“ umfasst nicht Heteroarylgruppen.

Ein heteroaromatisches Ringsystem entspricht der oben genannten Definition eines aromatischen Ringsystems, mit dem Unterschied, dass es mindestens ein Heteroatom als Ringatom enthalten muss. Wie es beim aromatischen Ringsystem der Fall ist, muss das heteroaromatische Ringsystem nicht ausschließlich Arylgruppen und Heteroarylgruppen enthalten, sondern es kann zusätzlich einen oder mehrere nicht-aromatische Ringe enthalten, die mit wenigstens einer Aryl- oder Heteroarylgruppe kondensiert sind. Die nicht-aromatischen Ringe können ausschließlich C-Atome als Ringatome enthalten, oder sie können zusätzlich ein oder mehrere Heteroatome enthalten, wobei die Heteroatome bevorzugt gewählt sind aus N, O und S. Ein Beispiel für ein derartiges heteroaromatisches Ringsystem ist Benzopyranyl. Weiterhin werden unter dem Begriff „heteroaromatisches Ringsystem“ Systeme verstanden, die aus zwei oder mehr aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen bestehen, die miteinander über Einfachbindungen verbunden sind, wie beispielsweise 4,6-Diphenyl-2-triazinyl. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 40 Ringatome, die gewählt sind aus Kohlenstoff und Heteroatomen, wobei mindestens eines der Ringatome ein Heteroatom ist. Die Heteroatome des heteroaromatischen Ringsystems sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und S.

Die Begriffe „heteroaromatisches Ringsystem“ und „aromatisches Ringsystem“ gemäß der Definition der vorliegenden Anmeldung unterscheiden sich damit dadurch voneinander, dass ein aromatisches

Ringsystem kein Heteroatom als Ringatom aufweisen kann, während ein heteroaromatisches Ringsystem mindestens ein Heteroatom als Ringatom aufweisen muss. Dieses Heteroatom kann als Ringatom eines nicht-aromatischen heterocyclischen Rings oder als Ringatom eines aromatischen heterocyclischen Rings vorliegen.

5

Entsprechend der obenstehenden Definitionen ist jede Arylgruppe vom Begriff „aromatisches Ringsystem“ umfasst, und jede Heteroarylgruppe ist vom Begriff „heteroaromatisches Ringsystem“ umfasst.

10

Unter einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen oder einem heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von den oben unter Arylgruppen und Heteroarylgruppen genannten Gruppen sowie von Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Indenocarbazol, oder von Kombinationen dieser Gruppen.

15

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 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, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden.

25

30

35

Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituiert sein können, werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-

5 Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methyl-
butoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy,
Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy,
Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-
Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio,
10 n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio,
Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio,
Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio,
Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio,
Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio,
15 Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

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
15 eine chemische Bindung verknüpft sind. Weiterhin soll unter der oben
genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall,
dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter
Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom
gebunden war, bindet.

20 R^1 ist bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, bevorzugt
gleich, gewählt aus geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen und
verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei
zwei oder mehr Reste R^1 miteinander verknüpft sein können und einen
25 Ring bilden können, und wobei ein oder mehrere H-Atome in den
Alkylgruppen durch D ersetzt sein können. Besonders bevorzugt ist R^1 bei
jedem Auftreten gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, gewählt aus
Methyl, n-Octyl und Cyclopentyl; ganz besonders bevorzugt ist R^1 gleich
Methyl.

30 Bevorzugte Gruppen Ar^S sind gewählt aus Benzol, Biphenyl, Terphenyl,
Naphthalin, Fluoren, Indenofluoren, Indenocarbazol, Spirobifluoren,
Dibenzofuran, Dibenzothiophen, und Carbazol, die jeweils mit einem oder
mehreren Resten R^3 substituiert sein können. Ganz besonders bevorzugt
35 ist Ar^S Benzol, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert

- 10 -

sein kann. Wenn Ar^S Benzol ist, ist R^3 bevorzugt gewählt aus H, Methyl und Phenyl.

m und n sind bevorzugt gleich 0 oder 1, wobei mindestens einer der Indices m und n gleich 0 ist. Besonders bevorzugt sind m und n gleich 0.

5

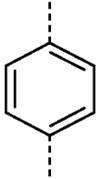
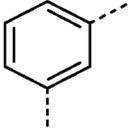
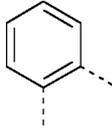
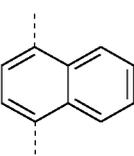
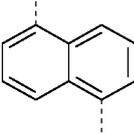
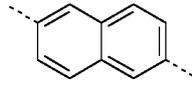
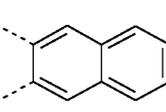
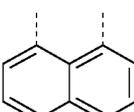
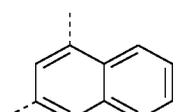
Ar^1 ist bevorzugt gewählt aus aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 20 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können. Besonders bevorzugte Gruppen Ar^1 sind gewählt aus Benzol, Biphenyl, Terphenyl, Naphthalin, Phenyl-Naphthalin, Fluoren, Indenofluoren, Indenocarbazol, Spirobifluoren, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, und Carbazol, insbesondere N-Aryl-Carbazol, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können. Ganz besonders bevorzugt ist Ar^1 Benzol oder Naphthalin, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können, am stärksten Benzol, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann. Wenn Ar^1 Benzol ist, ist R^4 bevorzugt gewählt aus H, Methyl und Phenyl.

10

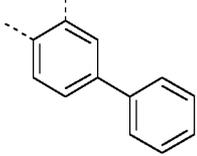
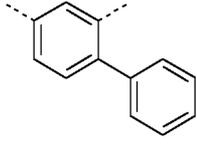
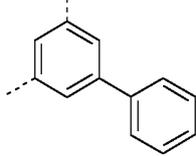
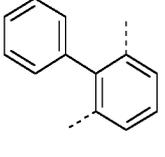
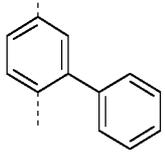
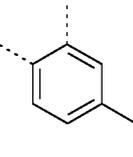
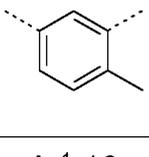
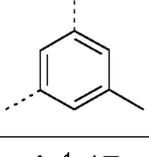
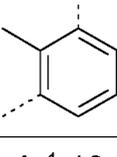
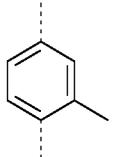
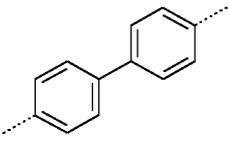
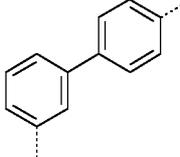
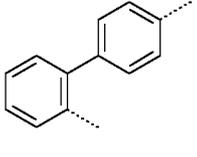
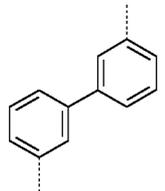
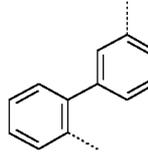
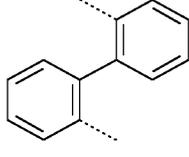
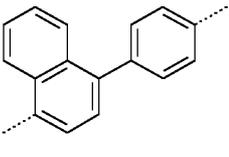
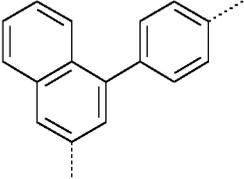
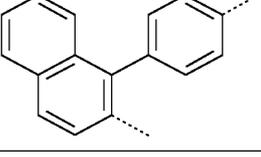
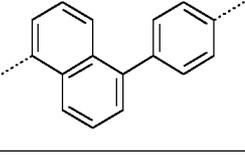
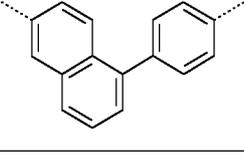
15

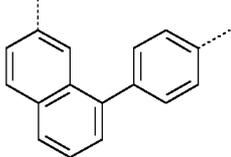
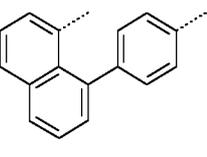
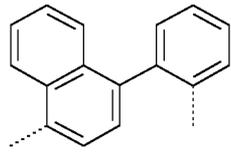
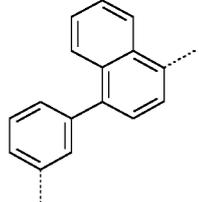
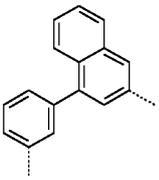
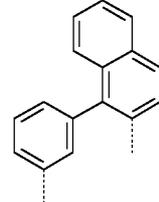
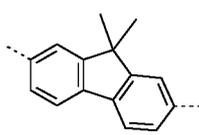
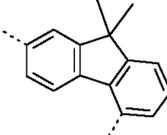
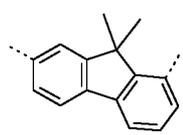
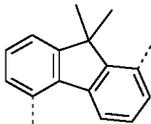
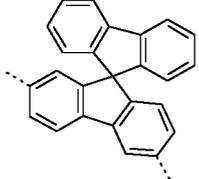
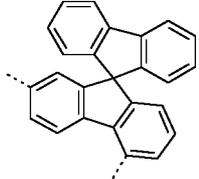
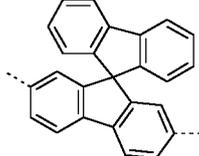
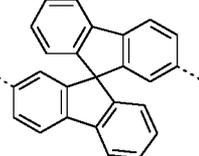
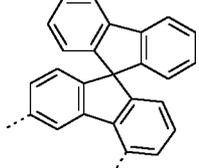
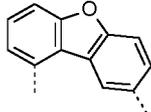
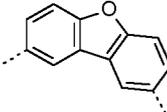
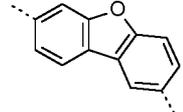
Bevorzugte Gruppen Ar^1 sind in der folgenden Tabelle gezeigt:

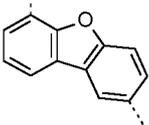
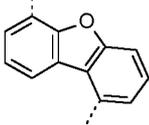
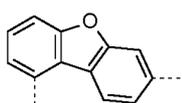
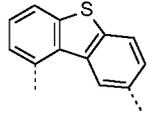
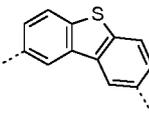
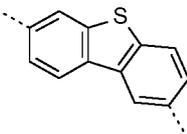
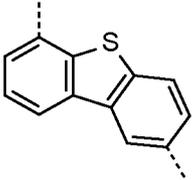
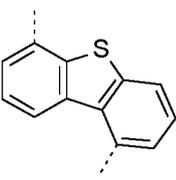
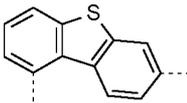
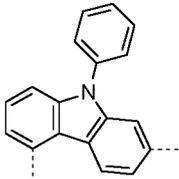
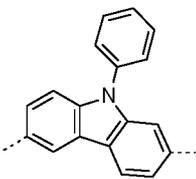
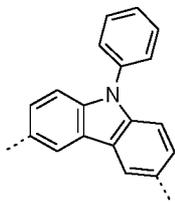
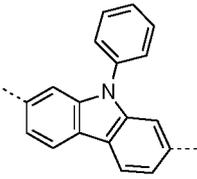
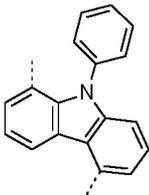
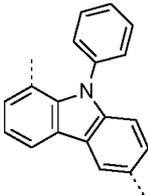
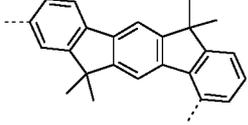
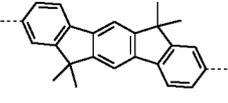
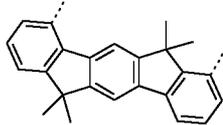
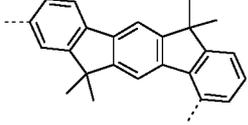
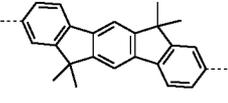
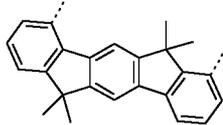
20

		
Ar ¹ -1	Ar ¹ -2	Ar ¹ -3
		
Ar ¹ -4	Ar ¹ -5	Ar ¹ -6
		
Ar ¹ -7	Ar ¹ -8	Ar ¹ -9

35

			
	Ar ¹ -10	Ar ¹ -11	Ar ¹ -12
5			
	Ar ¹ -13	Ar ¹ -14	Ar ¹ -15
10			
	Ar ¹ -16	Ar ¹ -17	Ar ¹ -18
15			
	Ar ¹ -19	Ar ¹ -20	Ar ¹ -21
20			
	Ar ¹ -22	Ar ¹ -23	Ar ¹ -24
25			
	Ar ¹ -25	Ar ¹ -26	Ar ¹ -27
30			
	Ar ¹ -28	Ar ¹ -29	Ar ¹ -30
35			

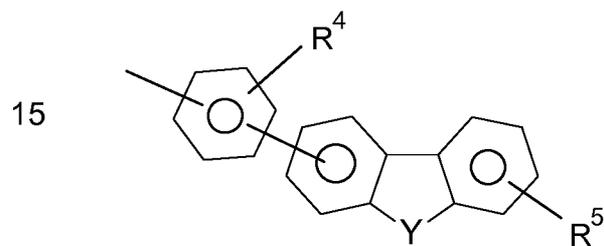
			
	Ar ¹ -31	Ar ¹ -32	Ar ¹ -33
5			
10	Ar ¹ -34	Ar ¹ -35	Ar ¹ -36
15			
	Ar ¹ -37	Ar ¹ -38	Ar ¹ -39
20			
	Ar ¹ -40	Ar ¹ -41	Ar ¹ -42
25			
	Ar ¹ -43	Ar ¹ -44	Ar ¹ -45
30			
	Ar ¹ -46	Ar ¹ -47	Ar ¹ -48

			
5	Ar ¹ -49	Ar ¹ -50	Ar ¹ -51
			
10	Ar ¹ -52	Ar ¹ -53	Ar ¹ -54
			
15	Ar ¹ -55	Ar ¹ -56	Ar ¹ -57
			
20	Ar ¹ -58	Ar ¹ -59	Ar ¹ -60
			
25	Ar ¹ -61	Ar ¹ -62	Ar ¹ -63
			
30	Ar ¹ -64	Ar ¹ -65	Ar ¹ -66
			
35	Ar ¹ -64	Ar ¹ -65	Ar ¹ -66

- 14 -

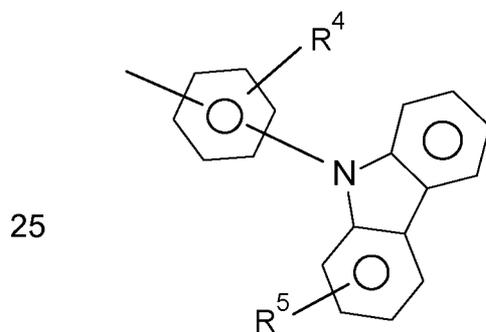
HetAr¹ ist bevorzugt gewählt aus Dibenzofuran, Benzonaphthofuran, Dibenzothiophen, Benzonaphthothiophen, Carbazol, das über eines seiner C-Atome gebunden ist, Carbazol, das über sein N-Atom gebunden ist, Benzocarbazol, das über eines seiner C-Atome gebunden ist, und
 5 Benzocarbazol, das über sein N-Atom gebunden ist, besonders bevorzugt Dibenzofuran, Dibenzothiophen und Carbazol, wobei Carbazol bevorzugt über eines seiner C-Atome gebunden ist, und wobei die genannten Gruppen mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein können.

10 Die Gruppe -Ar¹-HetAr¹ in Formel (I) entspricht bevorzugt der folgenden Formel (H-1) oder (H-2)



Formel (H-1)

20



25

Formel (H-2)

30 wobei Y gleich O, S oder NR⁵ ist, besonders bevorzugt gleich O, S, oder N-Ph, wobei Ph eine Phenylgruppe ist, die mit einem oder mehreren Resten R¹¹ substituiert sein kann; und

wobei R⁴ und R⁵ definiert sind wie oben, und bevorzugt H oder Phenyl sind, besonders bevorzugt H;
 35

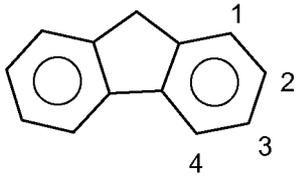
und wobei die Gruppe über die freie Bindung an das Stickstoffatom in Formel (I) gebunden ist.

5 R^2, R^3, R^4, R^5 sind bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN, $\text{Si}(\text{R}^{11})_3$, $\text{N}(\text{R}^{11})_2$, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei die genannten Alkylgruppen, die
10 die genannten aromatischen Ringsysteme und die genannten heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{11} substituiert sein können. Ganz besonders bevorzugt sind R^2, R^3, R^4, R^5 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und
15 heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{11} substituiert sein können. Ganz besonders bevorzugt sind R^2, R^3, R^4, R^5 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H und Phenyl, insbesondere H.

20 R^{11} ist bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN, $\text{Si}(\text{R}^{21})_3$, $\text{N}(\text{R}^{21})_2$, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40
25 aromatischen Ringatomen; wobei die genannten Alkylgruppen, die genannten aromatischen Ringsysteme und die genannten heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{21} substituiert sein können.

30 Bevorzugt ist die linke Fluorengruppe in Formel (I) in 4-Position an die Gruppe Ar^{S} bzw. das N gebunden. Bevorzugt ist die rechte Fluorengruppe in Formel (I) in 4-Position oder in 2-Position an die Gruppe Ar^{S} bzw. das N gebunden.

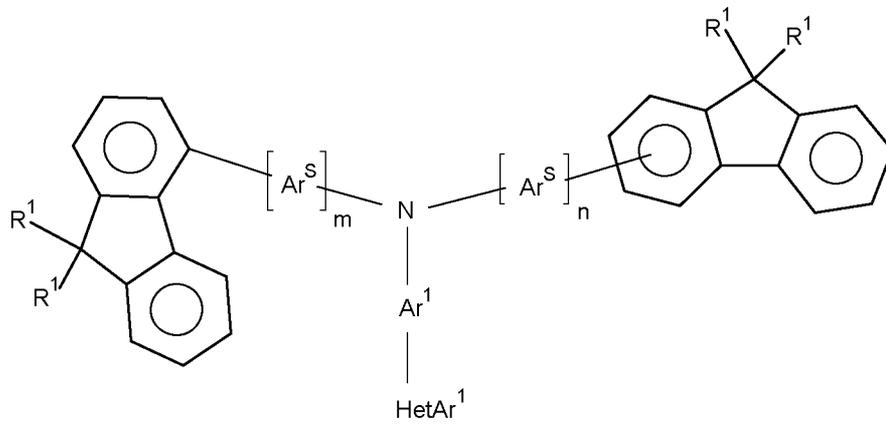
35 Dabei sind die Positionen an den Fluorengruppen wie folgt definiert:



5

Ausführungsformen der Formel (I) sind die folgenden Formeln:

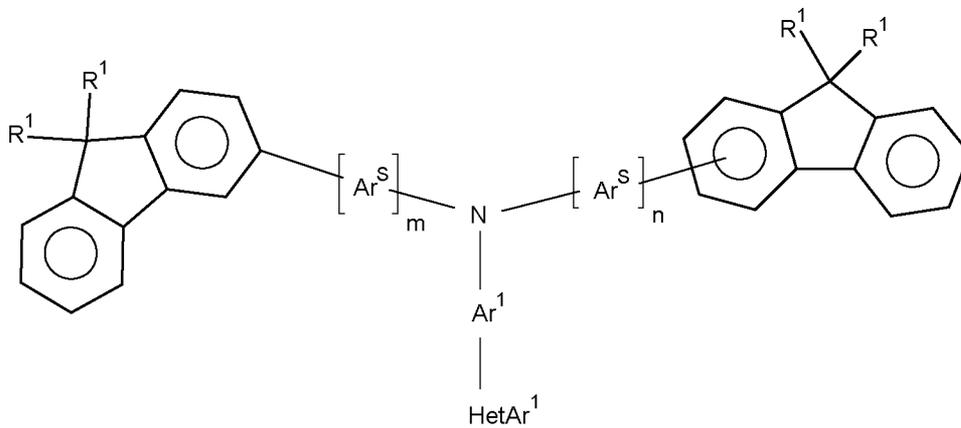
10



15

Formel (I-A)

20



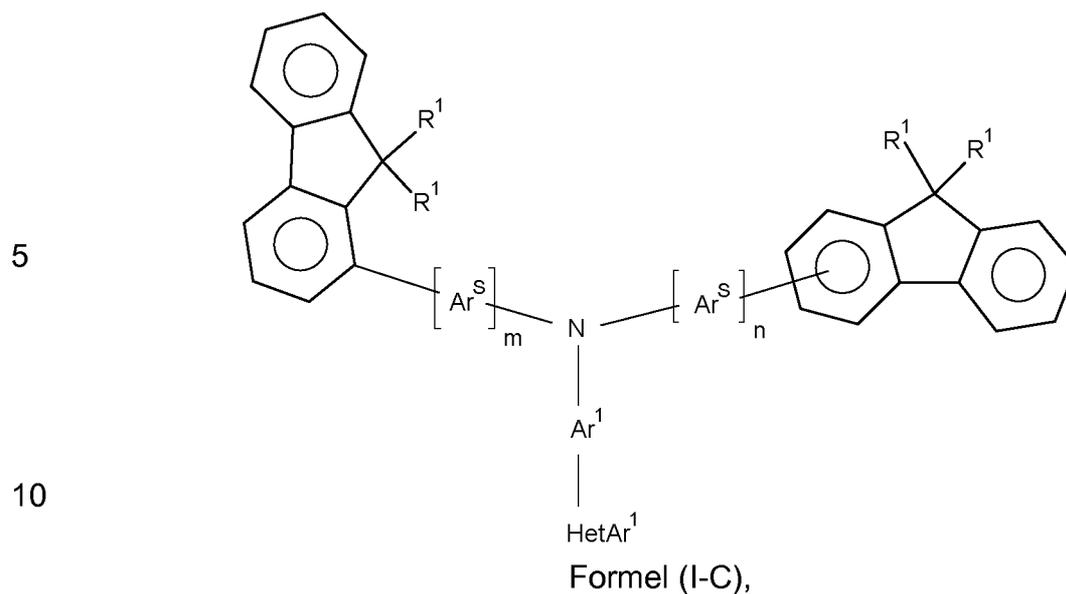
25

Formel (I-B)

30

35

- 17 -

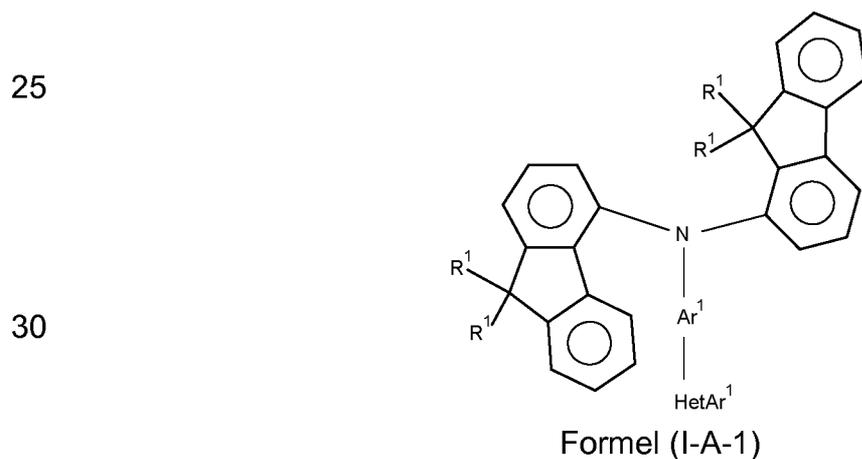


wobei die auftretenden Gruppen und Indices definiert sind wie oben, wobei die freien Positionen an den Fluorenylgruppen jeweils mit einem Rest R^2 substituiert sein können, und wobei mindestens einer der Indices m und n gleich 0 ist.

Unter diesen Formeln ist Formel (I-A) bevorzugt.

20

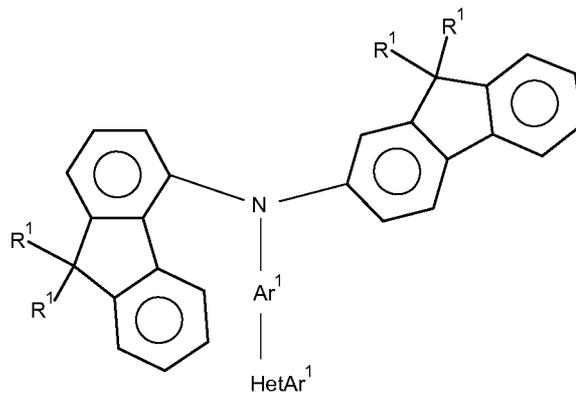
Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (I-A) sind die folgenden Formeln



35

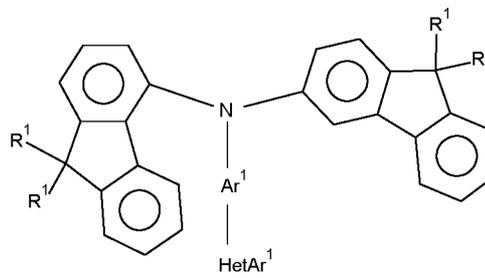
- 18 -

5



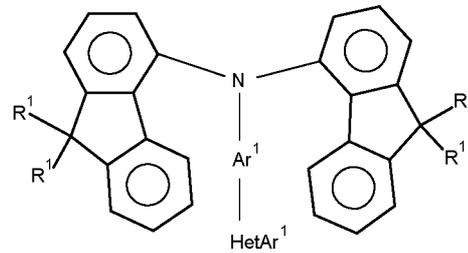
Formel (I-A-2)

10



Formel (I-A-3)

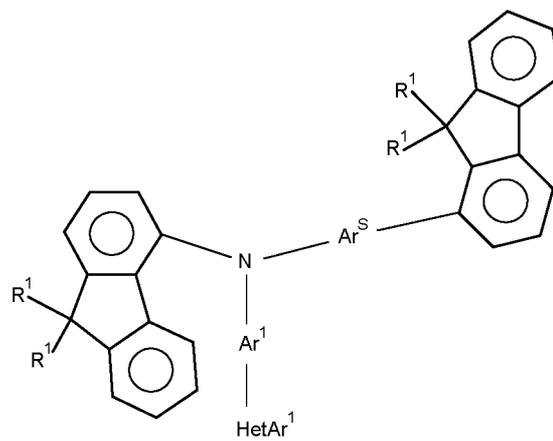
15



Formel (I-A-4)

20

25

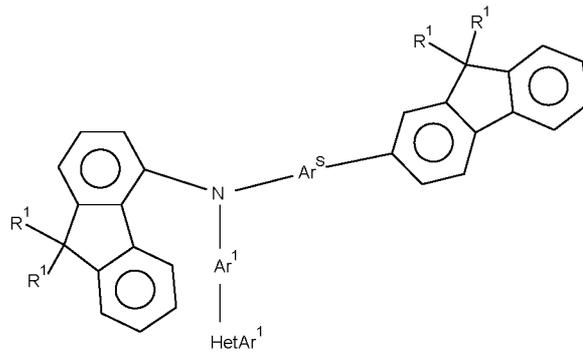


Formel (I-A-5)

30

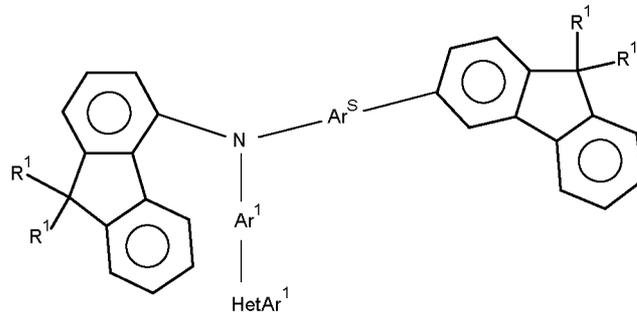
35

5



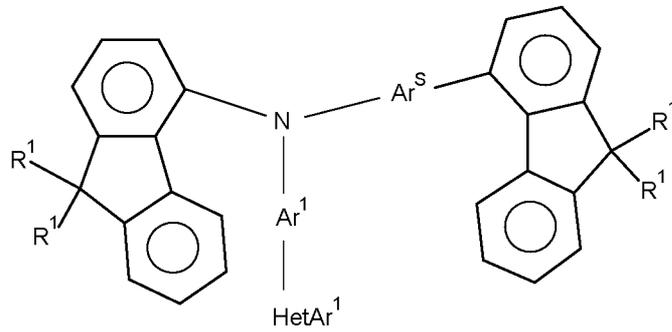
Formel (I-A-6)

10



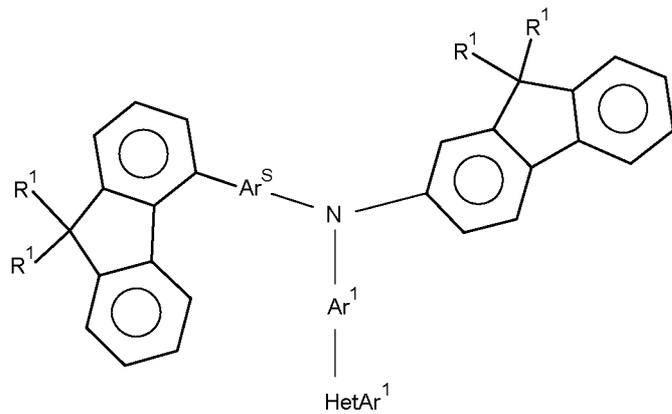
Formel (I-A-7)

15



Formel (I-A-8)

25



Formel (I-A-9),

35

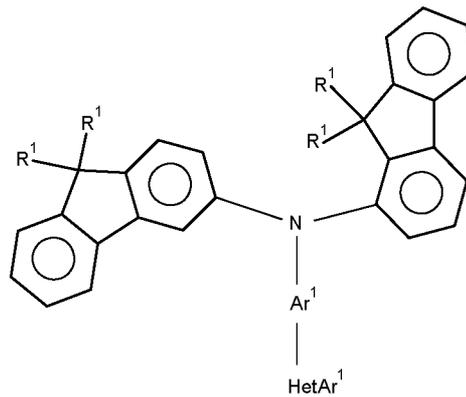
- 20 -

wobei die variablen Gruppen definiert sind wie oben, und wobei die freien Positionen an den Fluorenylgruppen jeweils mit einem Rest R^2 substituiert sein können. Bevorzugt ist in den Formeln Ar^S gewählt aus ortho-Phenylen, meta-Phenylen und para-Phenylen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können. R^3 ist dabei bevorzugt
5 gewählt aus H, Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen und aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt aus H, Methyl und Phenyl. Weiterhin entspricht die Gruppe $-Ar^1-$ HetAr¹ bevorzugt der Formel (H-1) oder (H-2), besonders bevorzugt der Formel (H-1).

10

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (I-B) sind die folgenden Formeln

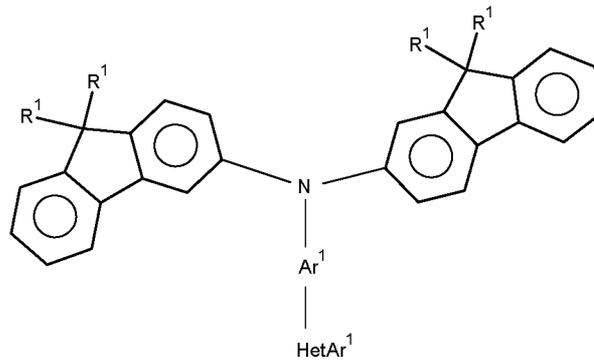
15



20

Formel (I-B-1)

25

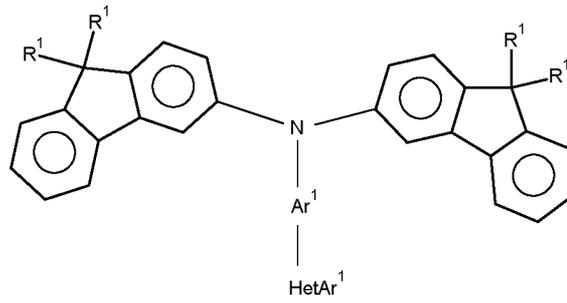


30

Formel (I-B-2)

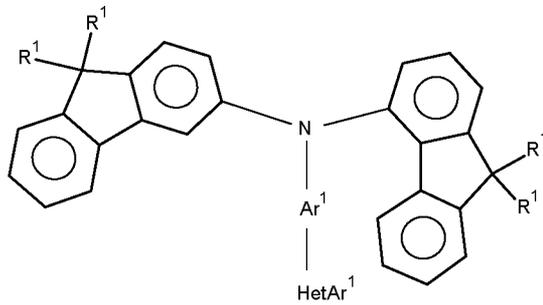
35

5



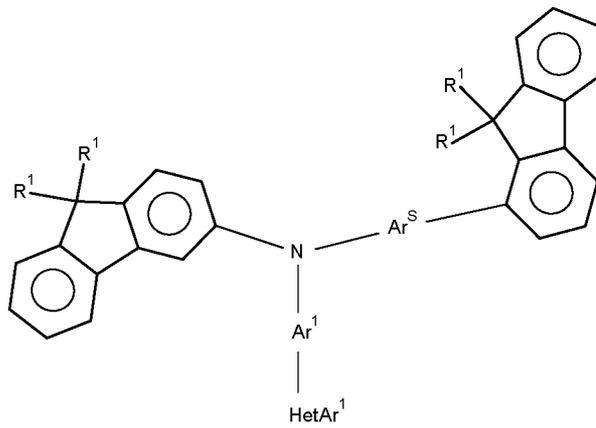
Formel (I-B-3)

10



Formel (I-B-4)

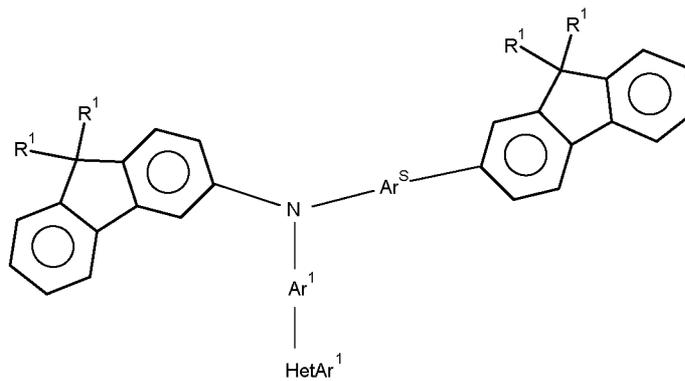
15



Formel (I-B-5)

20

25

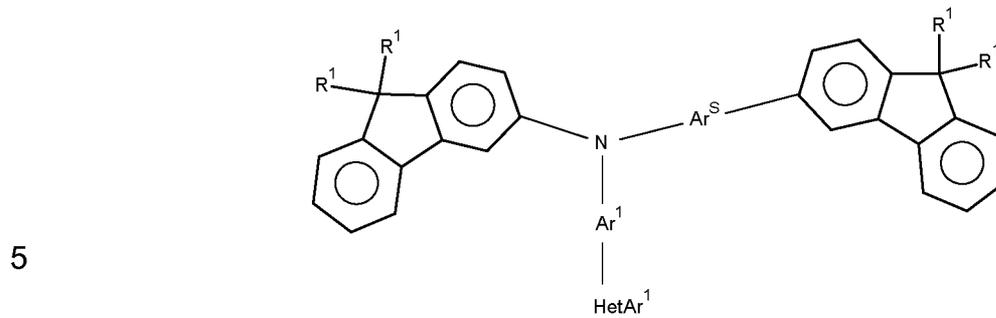


Formel (I-B-6)

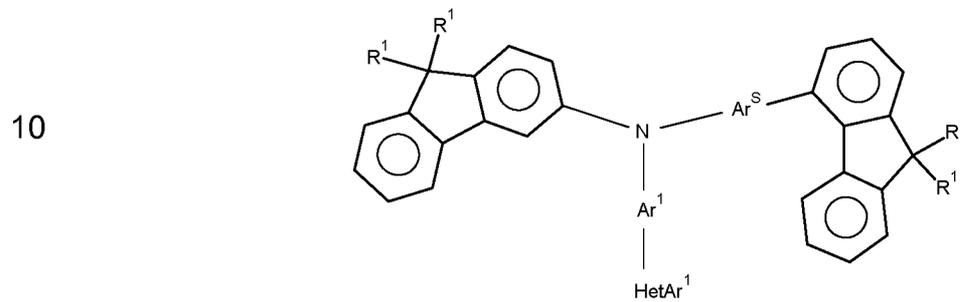
30

35

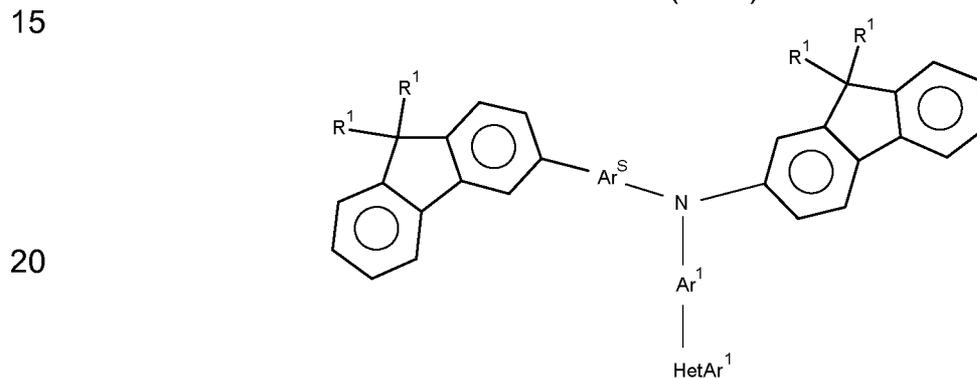
- 22 -



Formel (I-B-7)



Formel (I-B-8)



Formel (I-B-9),

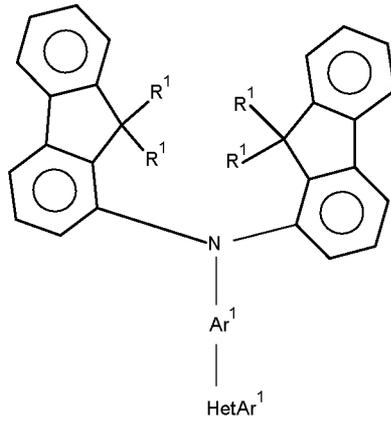
25 wobei die variablen Gruppen definiert sind wie oben, und wobei die freien Positionen an den Fluorenylgruppen jeweils mit einem Rest R^2 substituiert sein können. Bevorzugt ist in den Formeln Ar^S gewählt aus ortho-Phenylen, meta-Phenylen und para-Phenylen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können. R^3 ist dabei bevorzugt

30 gewählt aus H, Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen und aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt aus H, Methyl und Phenyl. Weiterhin entspricht die Gruppe $-Ar^1-$ HetAr¹ bevorzugt der Formel (H-1) oder (H-2), besonders bevorzugt der Formel (H-1).

35

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (I-C) sind die folgenden Formeln

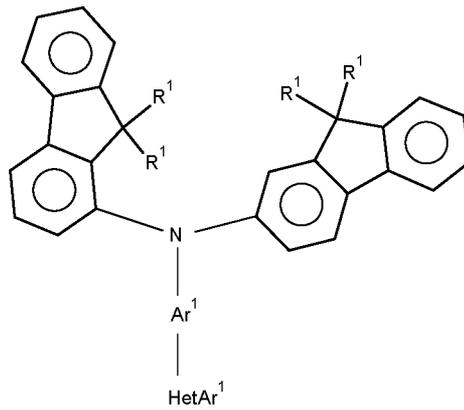
5



10

Formel (I-C-1)

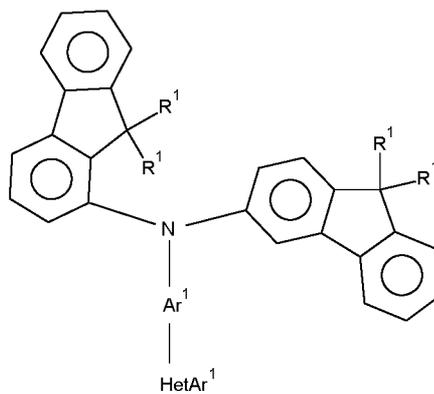
15



20

Formel (I-C-2)

25

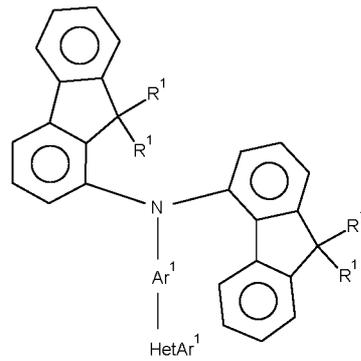


30

Formel (I-C-3)

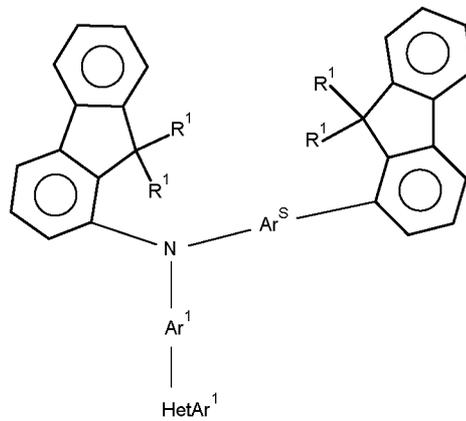
35

5



Formel (I-C-4)

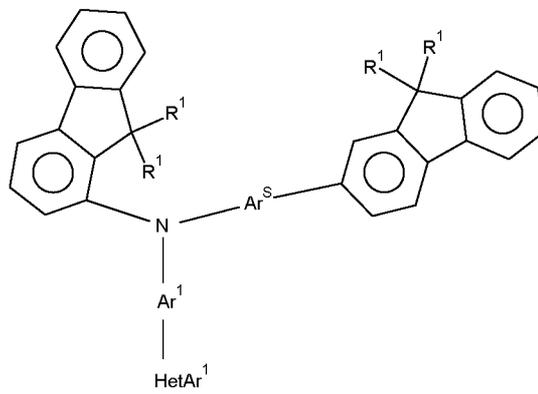
10



Formel (I-C-5)

15

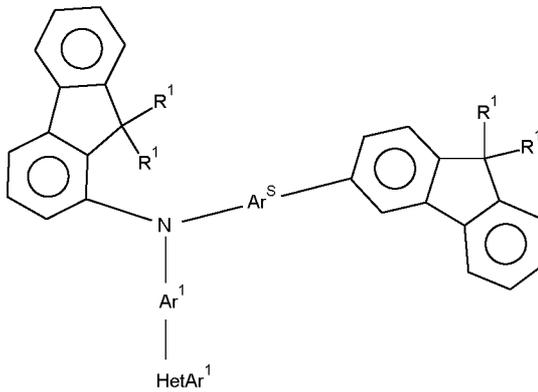
20



Formel (I-C-6)

25

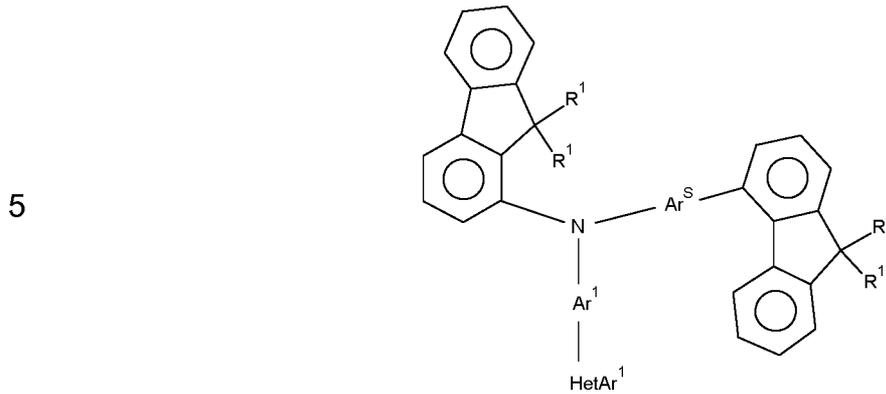
30



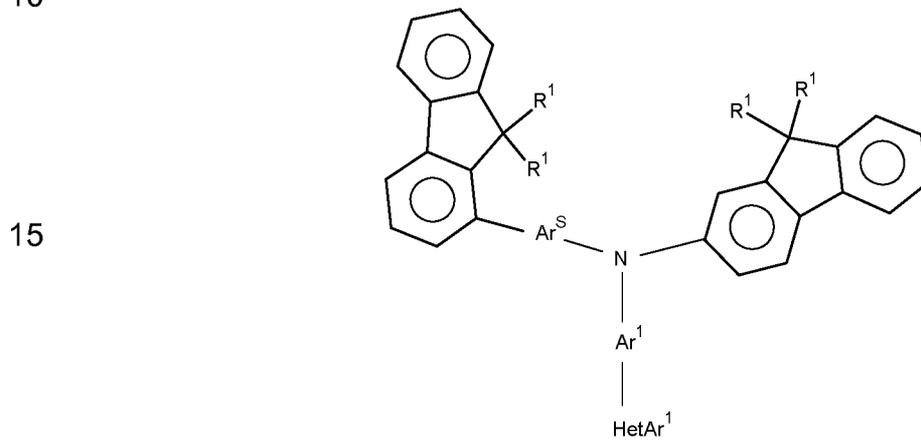
35

- 25 -

Formel (I-C-7)



Formel (I-C-8)



20

Formel (I-C-9),

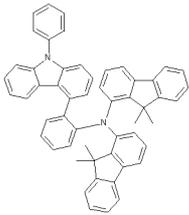
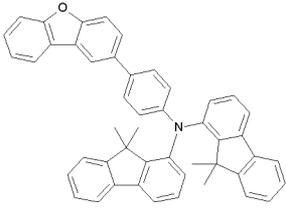
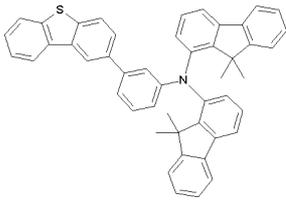
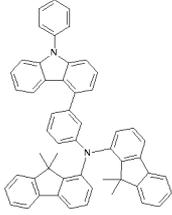
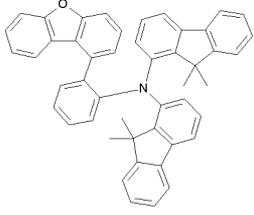
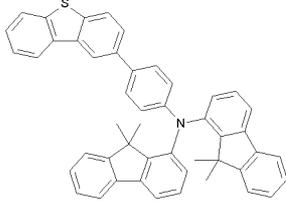
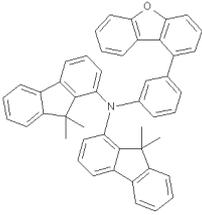
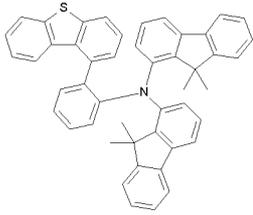
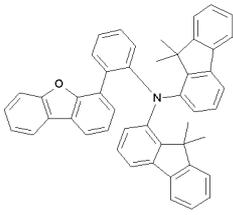
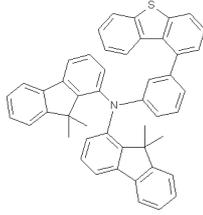
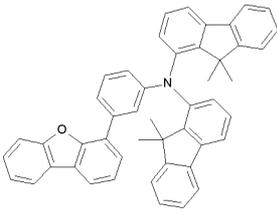
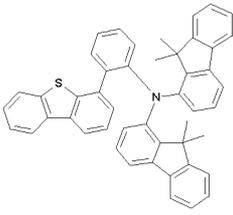
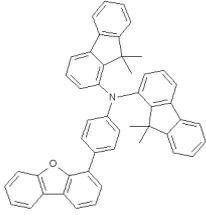
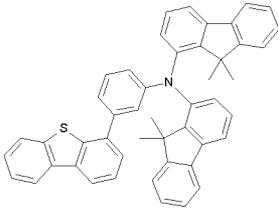
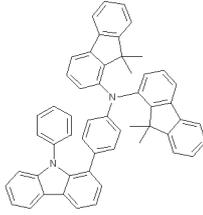
wobei die variablen Gruppen definiert sind wie oben, und wobei die freien Positionen an den Fluorenylgruppen jeweils mit einem Rest R² substituiert sein können. Bevorzugt ist in den Formeln Ar^S gewählt aus ortho-Phenylen, meta-Phenylen und para-Phenylen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein können. R³ ist dabei bevorzugt gewählt aus H, Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen und aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt aus H, Methyl und Phenyl. Weiterhin entspricht die Gruppe -Ar¹-HetAr¹ bevorzugt der Formel (H-1) oder (H-2), besonders bevorzugt der Formel (H-1).

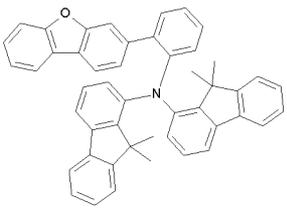
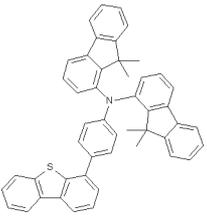
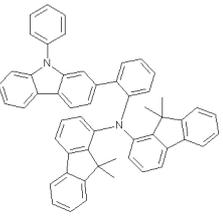
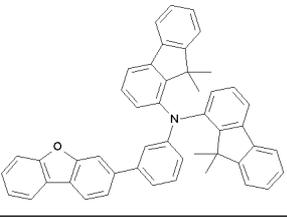
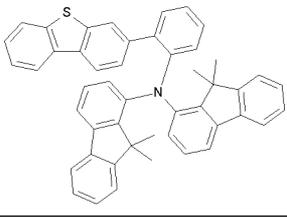
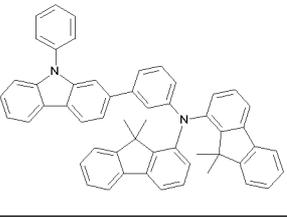
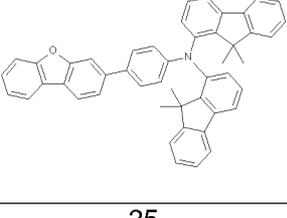
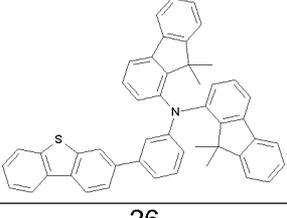
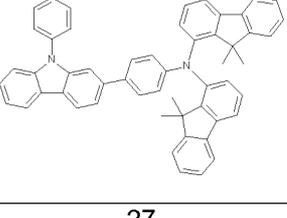
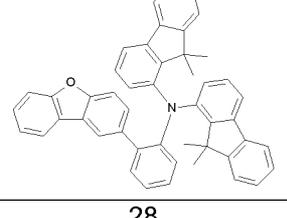
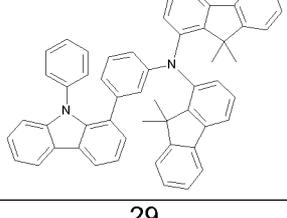
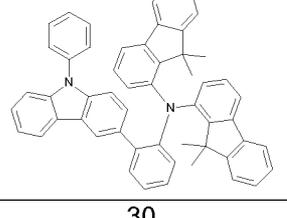
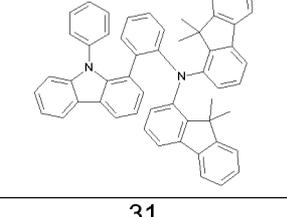
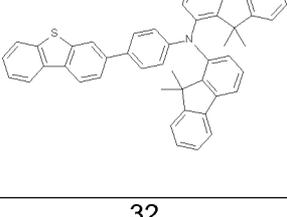
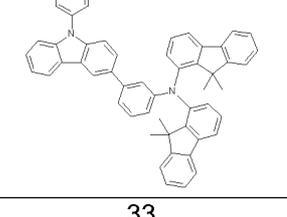
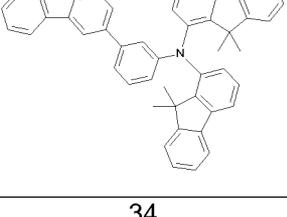
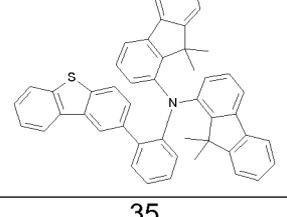
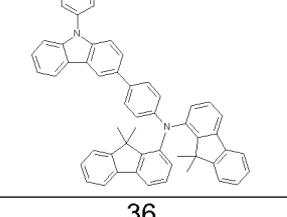
25

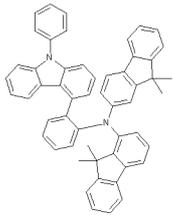
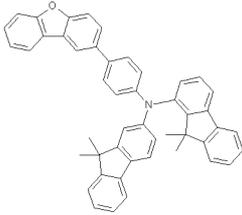
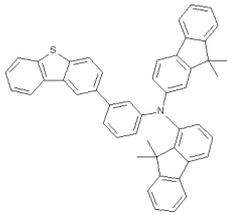
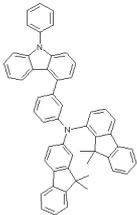
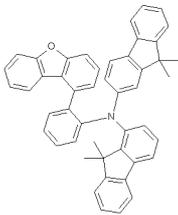
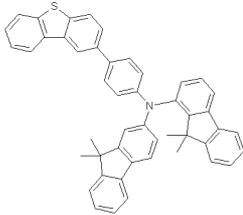
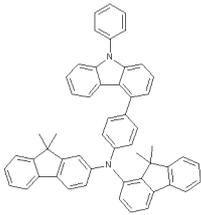
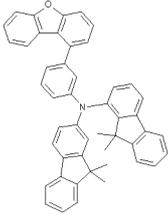
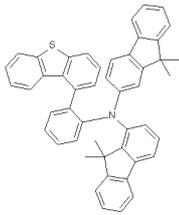
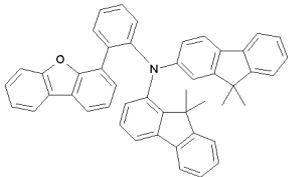
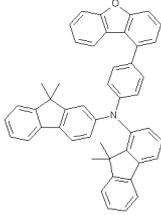
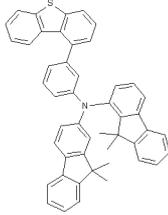
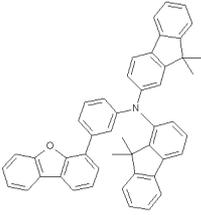
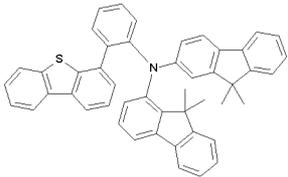
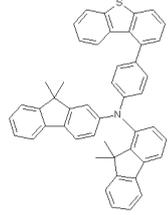
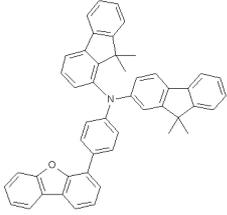
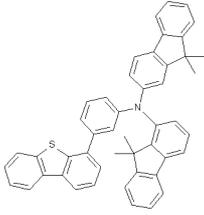
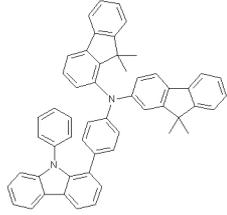
30

Die folgenden Verbindungen sind bevorzugte Ausführungsformen der Formel (I)

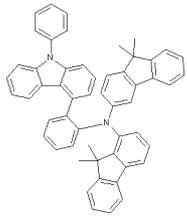
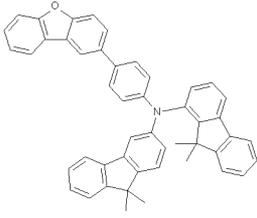
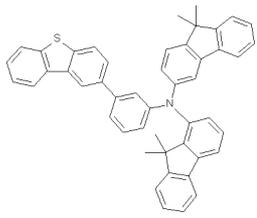
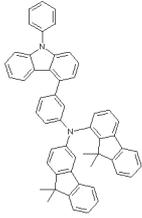
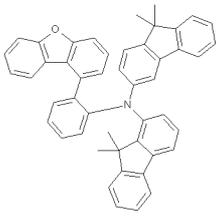
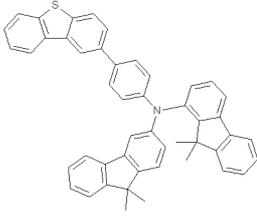
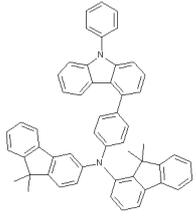
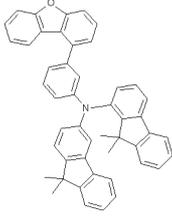
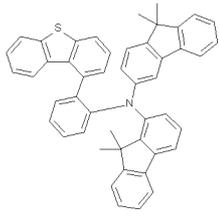
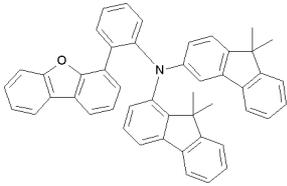
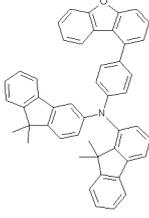
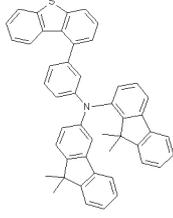
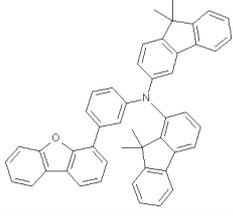
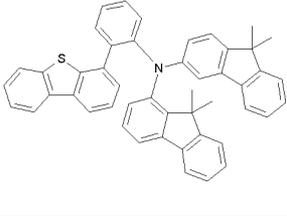
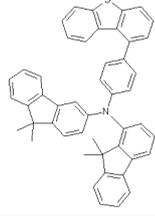
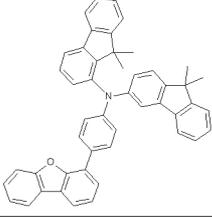
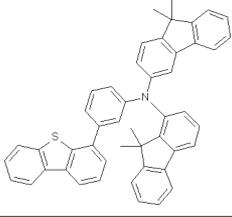
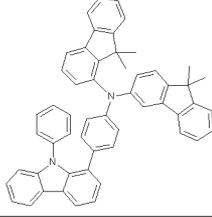
35

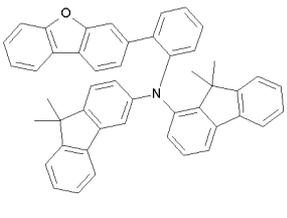
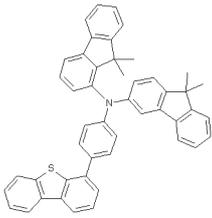
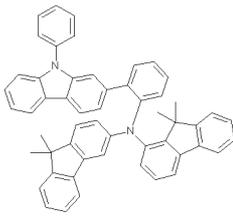
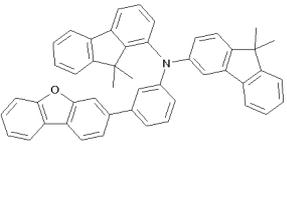
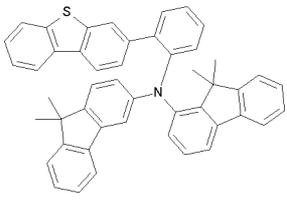
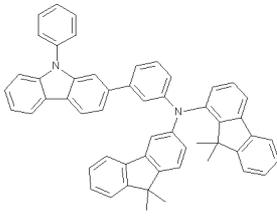
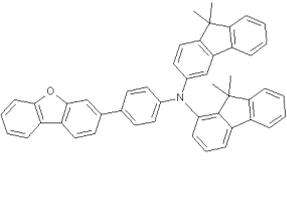
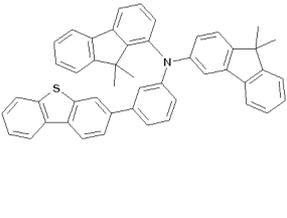
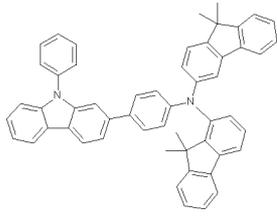
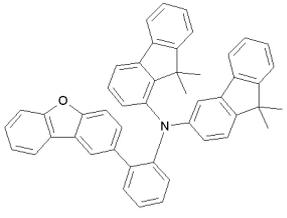
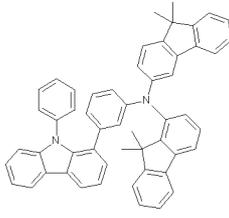
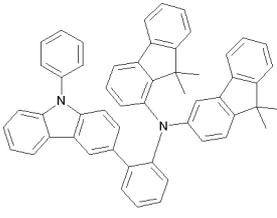
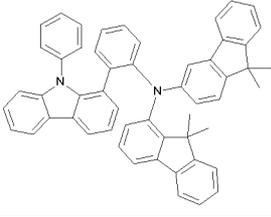
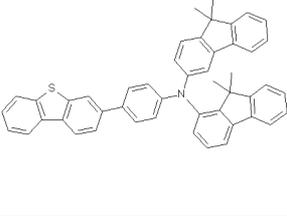
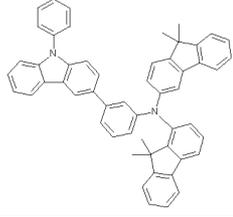
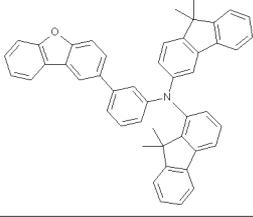
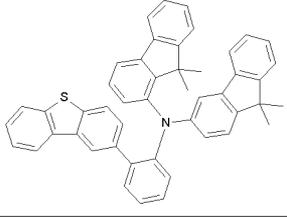
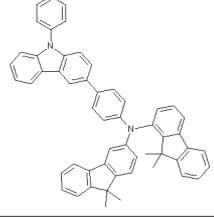
			
5	1	2	3
			
10	4	5	6
			
15	7	8	9
			
20	10	11	12
			
25	13	14	15
			
30	16	17	18

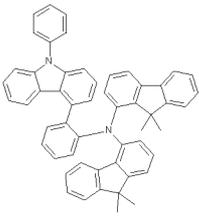
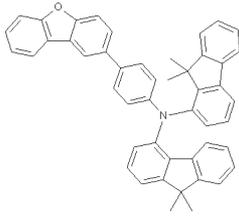
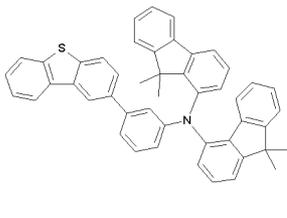
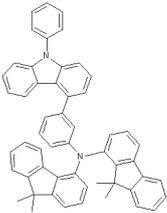
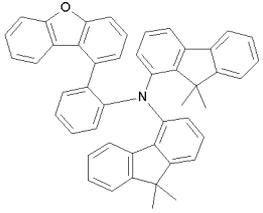
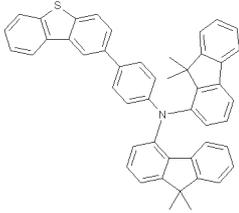
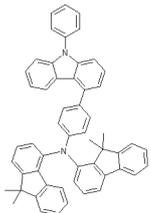
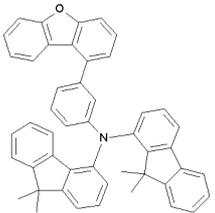
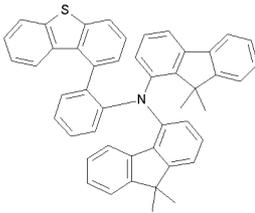
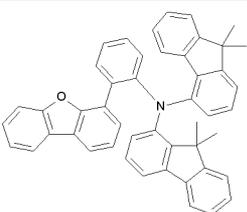
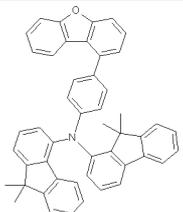
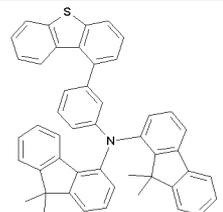
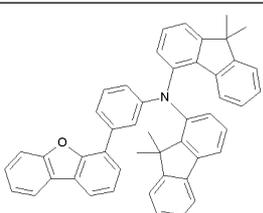
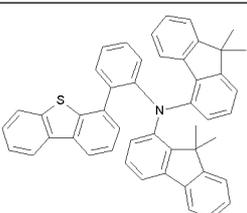
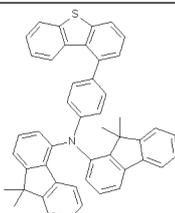
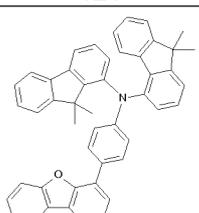
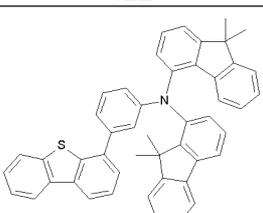
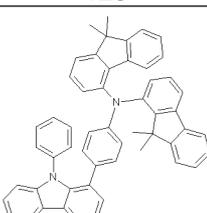
			
5	19	20	21
			
10	22	23	24
			
15	25	26	27
			
20	28	29	30
			
25	31	32	33
			
30	34	35	36

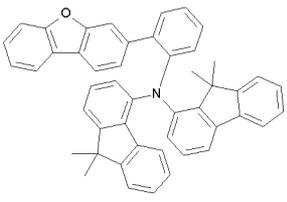
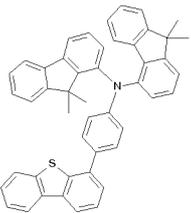
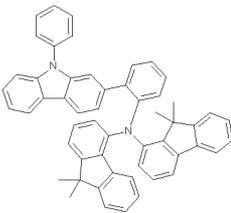
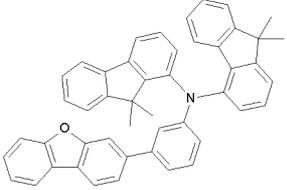
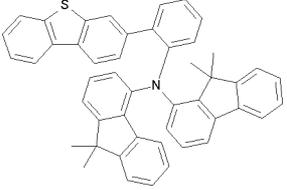
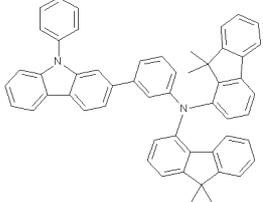
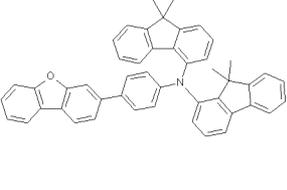
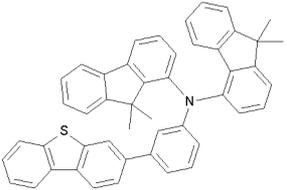
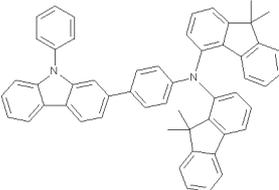
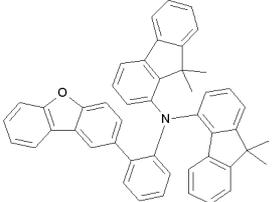
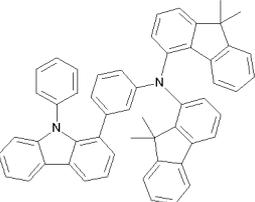
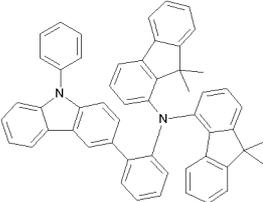
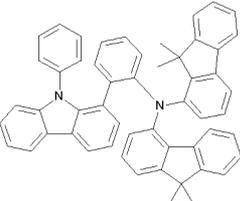
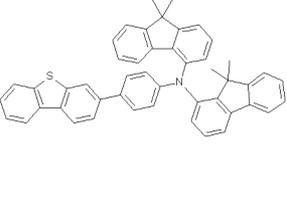
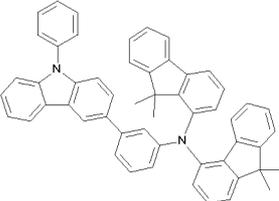
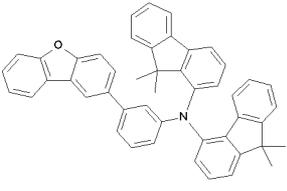
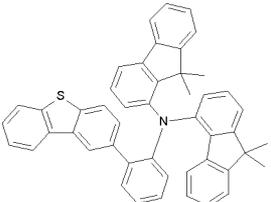
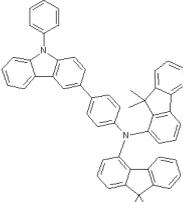
			
5	37	38	39
			
10	40	41	42
			
15	43	44	45
			
20	46	47	48
			
25	49	50	51
			
30	52	53	54

5	55	56	57
10	58	59	60
15	61	62	63
20	64	65	66
25	67	68	69
30	70	71	72

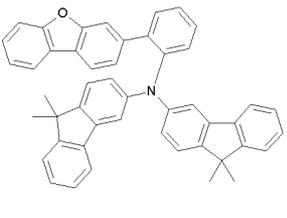
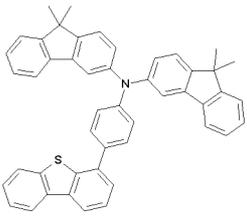
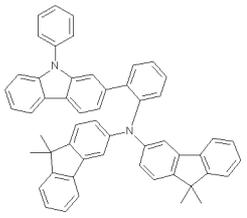
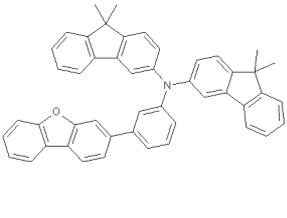
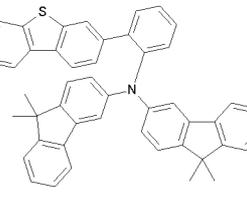
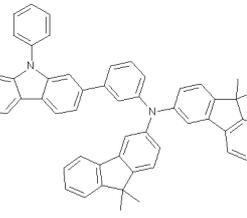
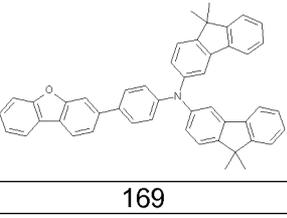
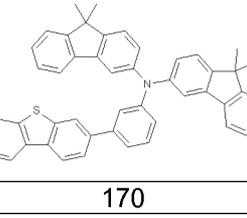
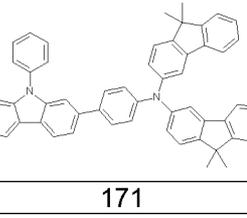
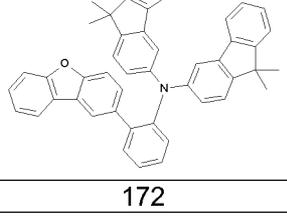
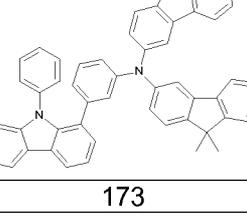
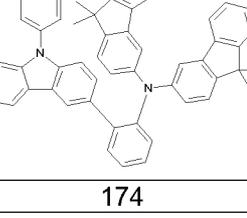
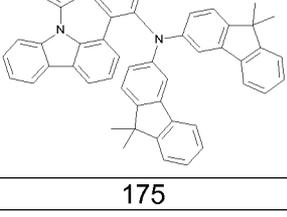
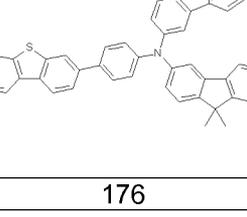
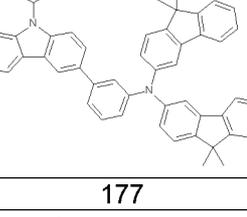
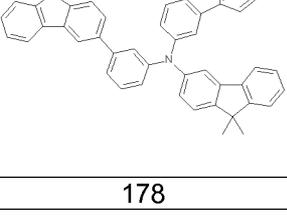
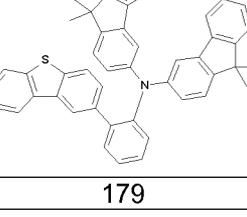
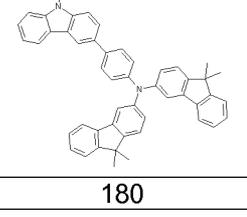
			
5	73	74	75
			
10	76	77	78
			
15	79	80	81
			
20	82	83	84
			
25	85	86	87
			
30	88	89	90

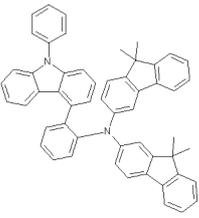
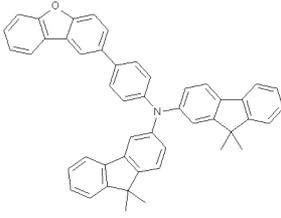
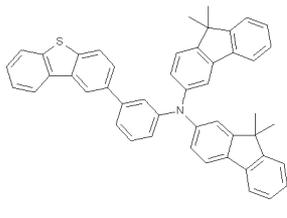
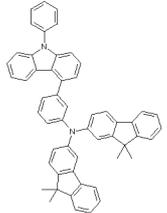
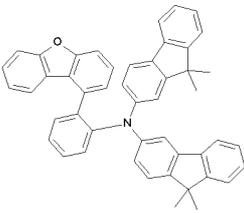
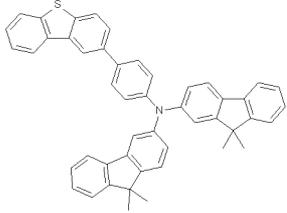
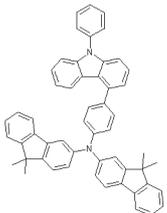
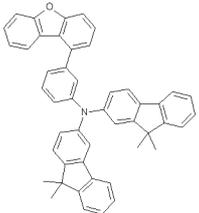
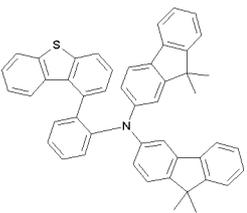
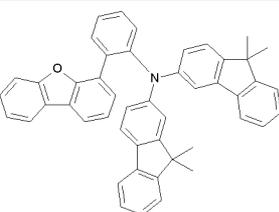
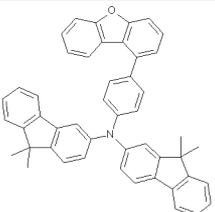
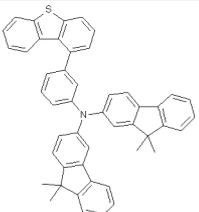
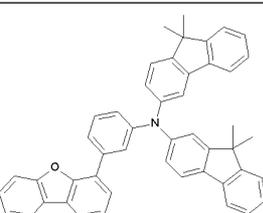
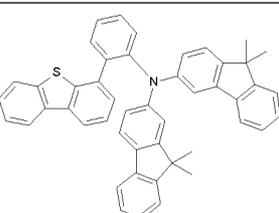
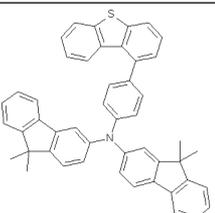
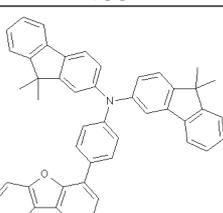
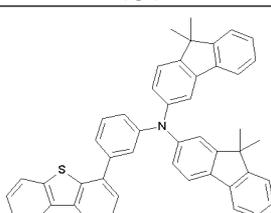
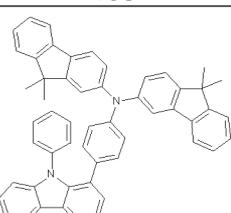
			
5	91	92	93
			
10	94	95	96
			
15	97	98	99
			
20	100	101	102
			
25	103	104	105
			
30	106	107	108

			
5	109	110	111
			
10	112	113	114
			
15	115	116	117
			
20	118	119	120
			
25	121	122	123
			
30	124	125	126

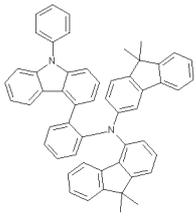
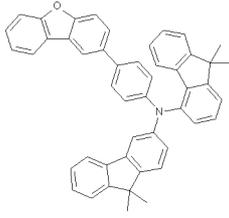
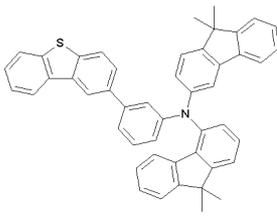
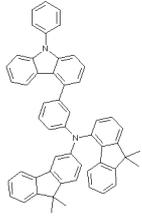
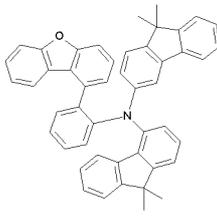
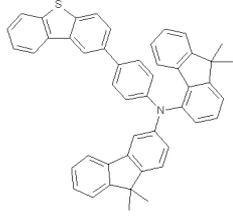
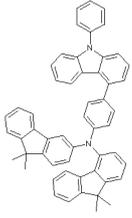
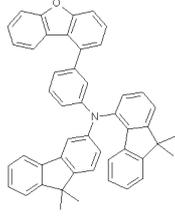
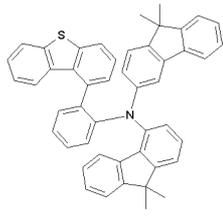
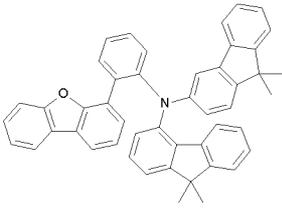
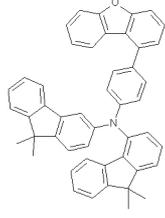
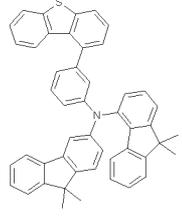
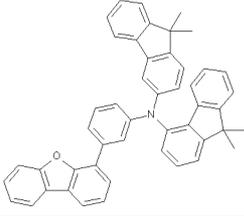
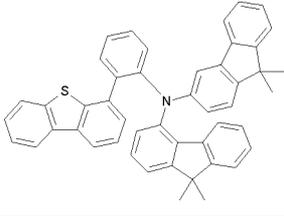
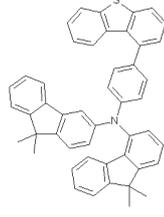
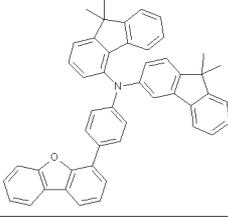
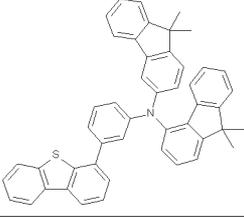
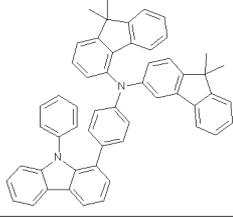
			
5	127	128	129
			
10	130	131	132
			
15	133	134	135
			
20	136	137	138
			
25	139	140	141
			
30	142	143	144

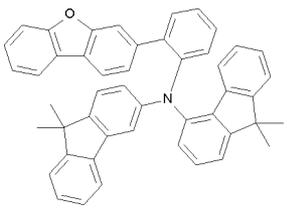
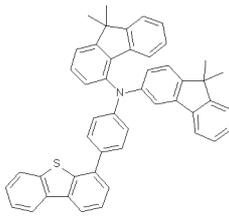
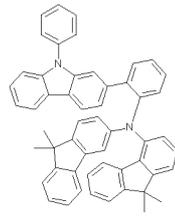
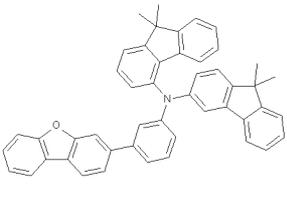
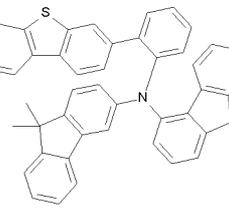
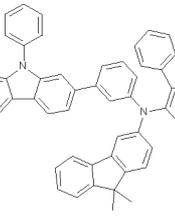
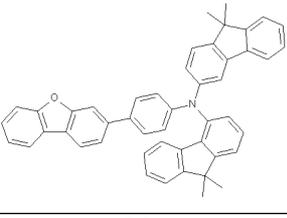
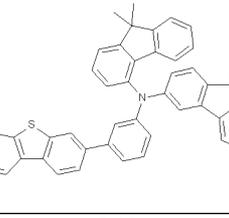
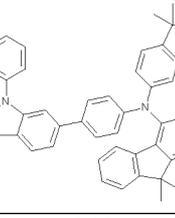
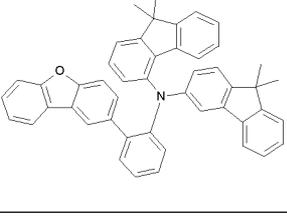
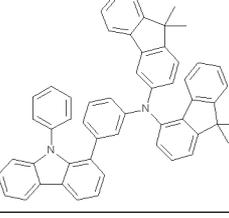
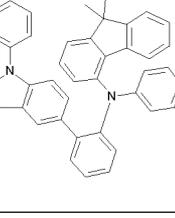
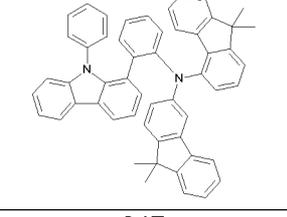
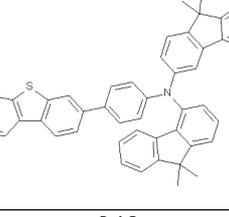
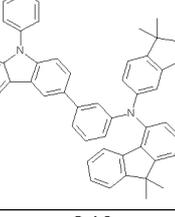
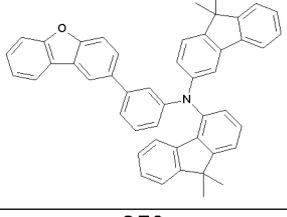
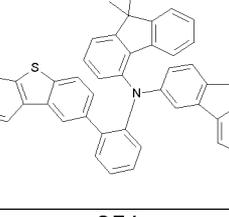
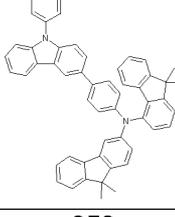
5	145	146	147
10	148	149	150
15	151	152	153
20	154	155	156
25	157	158	159
30	160	161	162

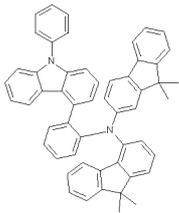
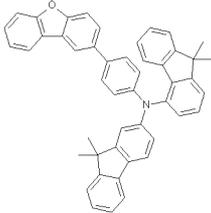
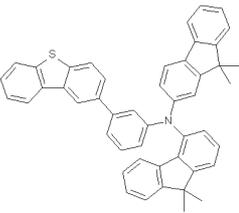
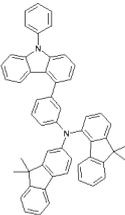
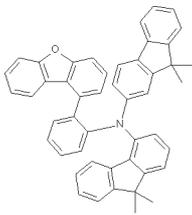
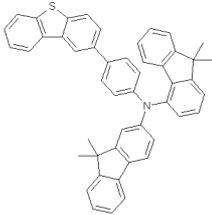
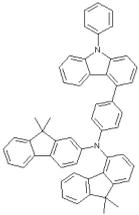
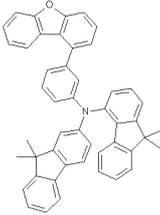
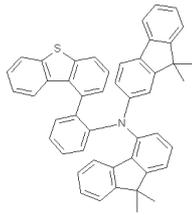
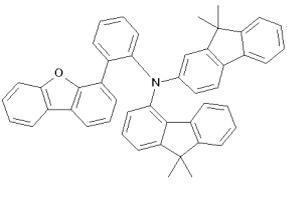
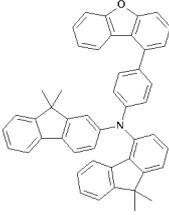
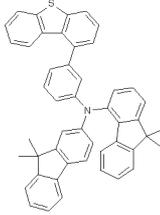
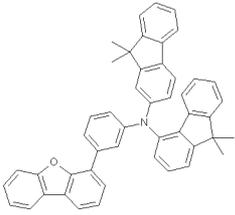
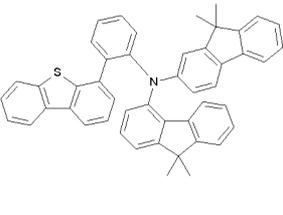
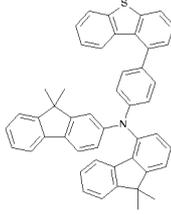
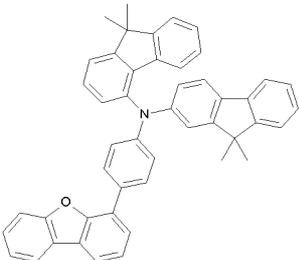
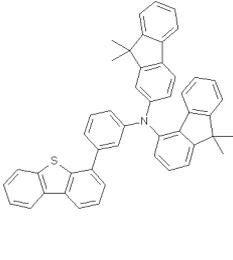
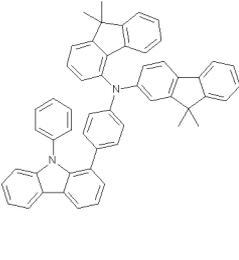
			
5	163	164	165
			
10	166	167	168
			
15	169	170	171
			
20	172	173	174
			
25	175	176	177
			
30	178	179	180

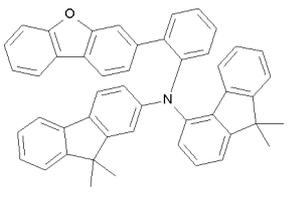
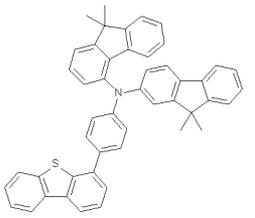
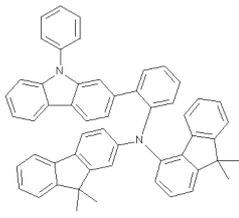
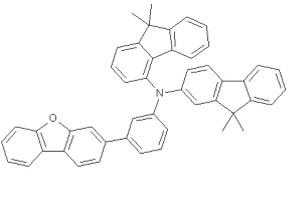
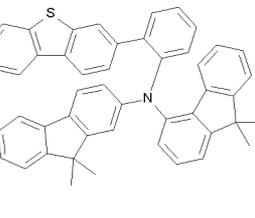
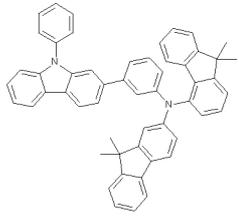
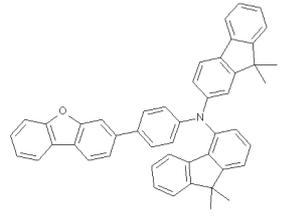
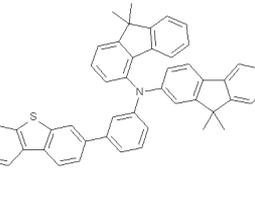
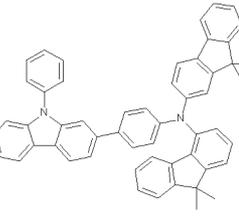
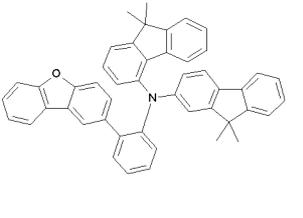
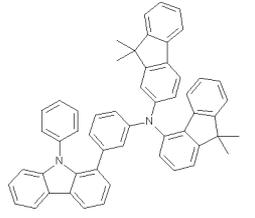
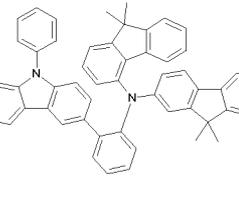
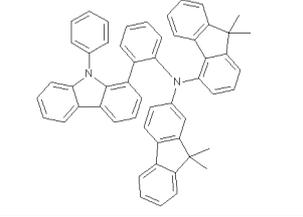
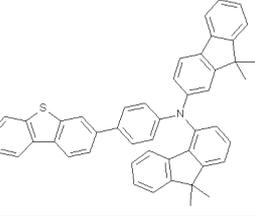
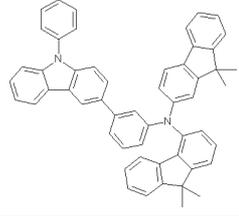
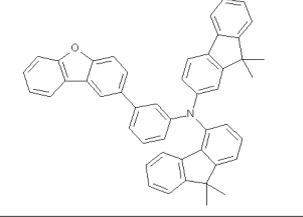
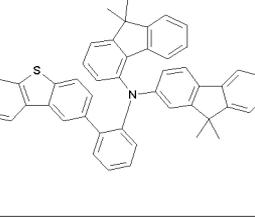
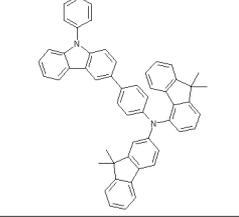
			
5	181	182	183
			
10	184	185	186
			
15	187	188	189
			
20	190	191	192
			
25	193	194	195
			
30	196	197	198

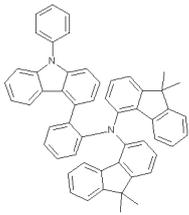
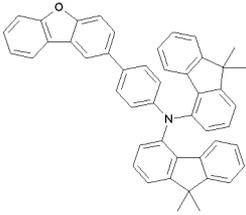
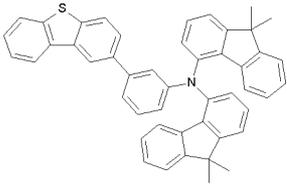
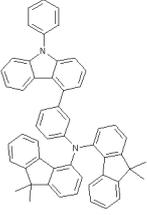
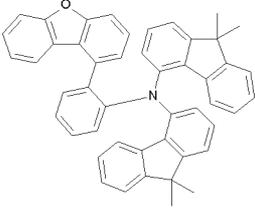
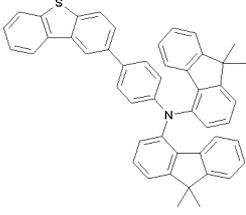
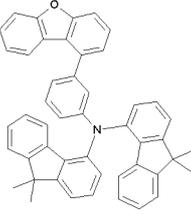
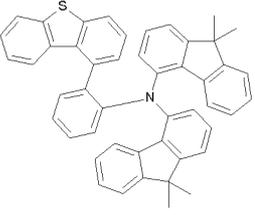
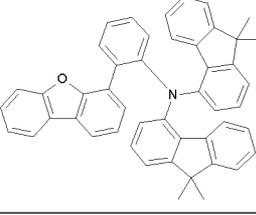
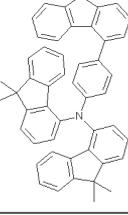
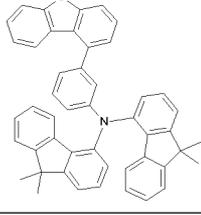
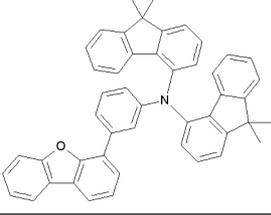
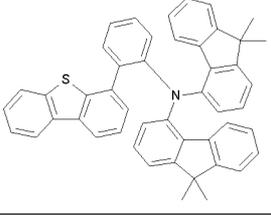
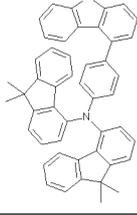
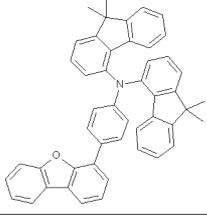
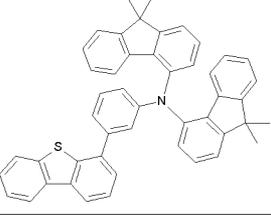
5	199	200	201
10	202	203	204
15	205	206	207
20	208	209	210
25	211	212	213
30	214	215	216

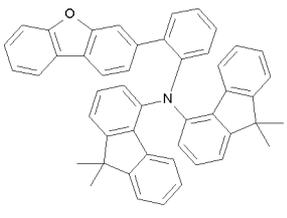
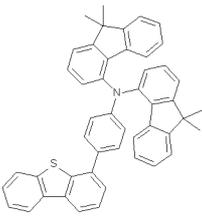
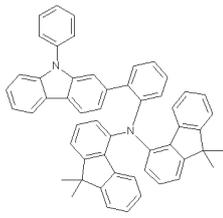
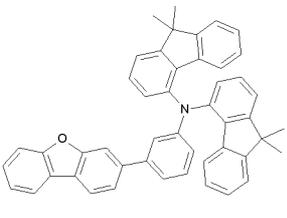
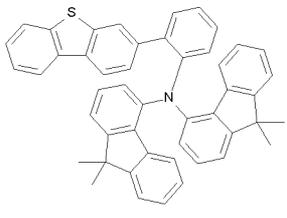
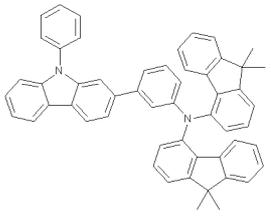
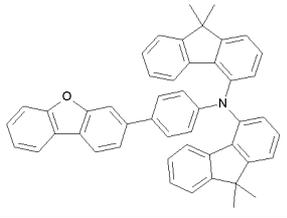
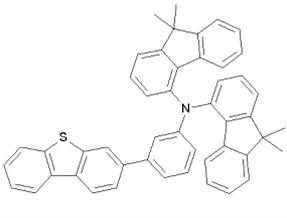
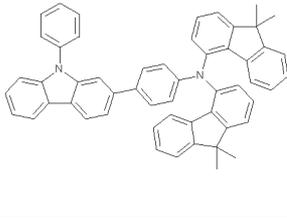
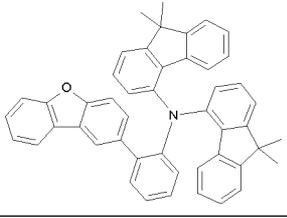
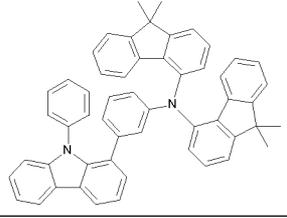
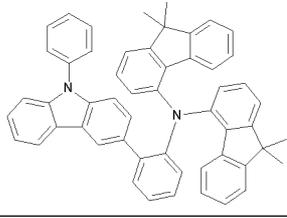
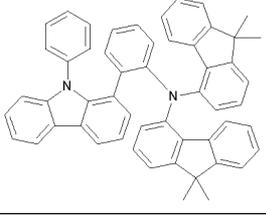
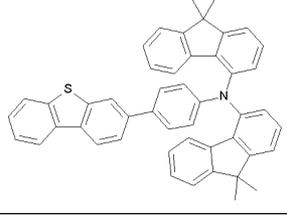
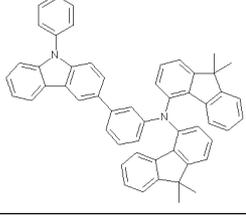
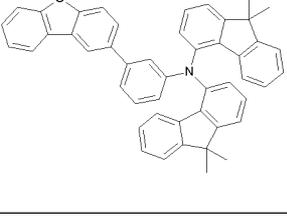
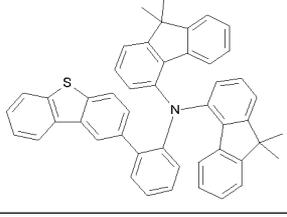
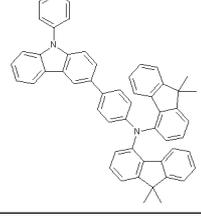
			
	217	218	219
5			
	220	221	222
10			
	223	224	225
15			
	226	227	228
20			
	229	230	231
25			
	232	233	234
30			
35			

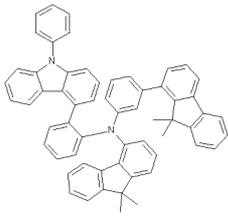
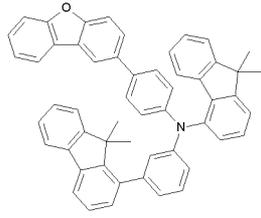
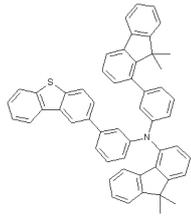
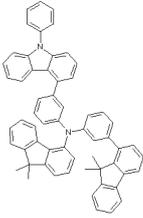
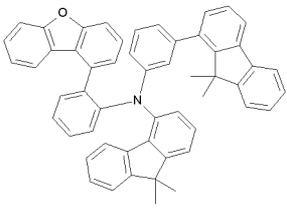
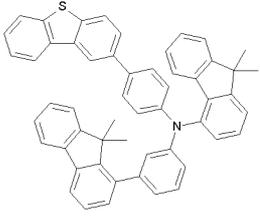
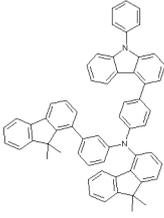
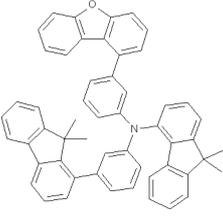
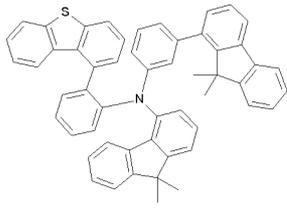
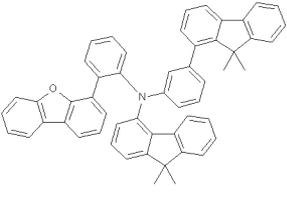
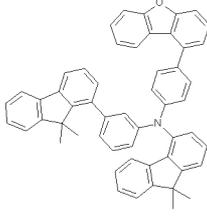
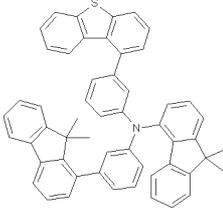
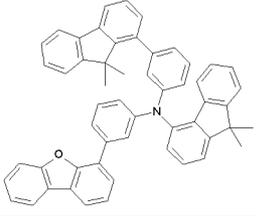
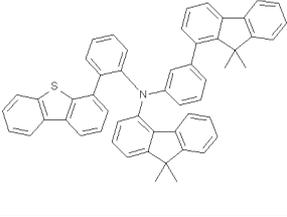
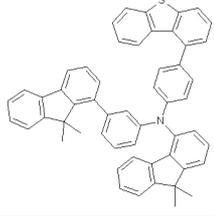
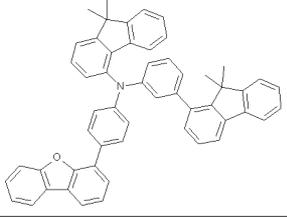
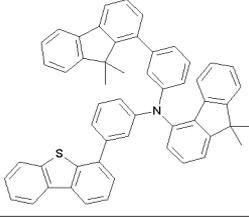
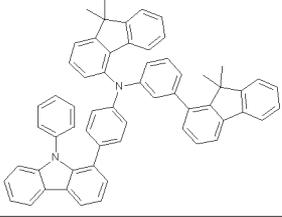
			
	235	236	237
5			
	238	239	240
10			
	241	242	243
15			
	244	245	246
20			
	247	248	249
25			
	250	251	252
30			
35			

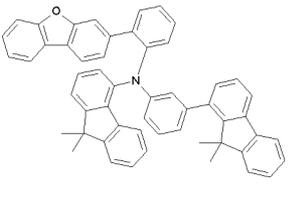
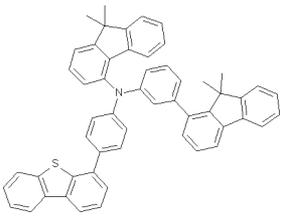
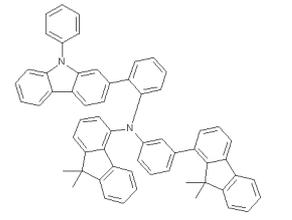
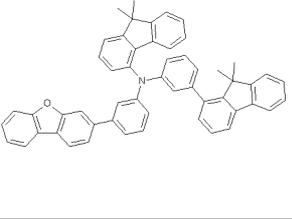
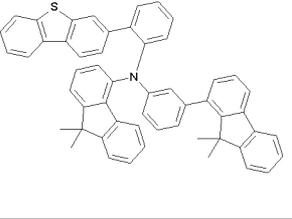
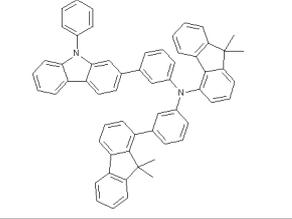
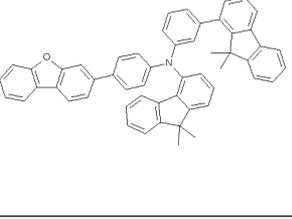
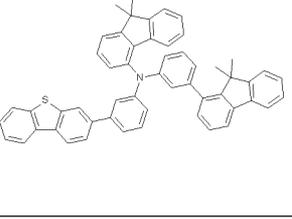
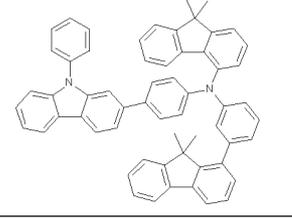
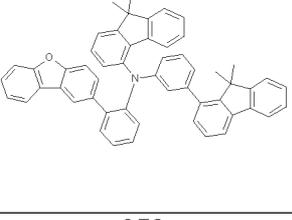
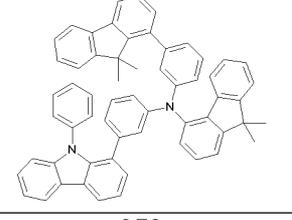
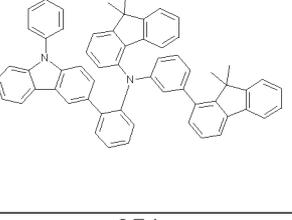
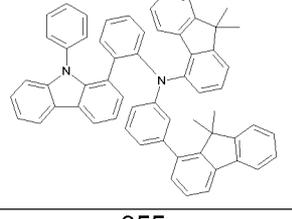
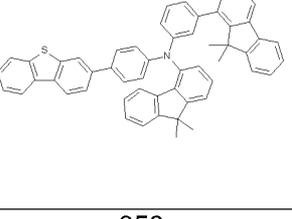
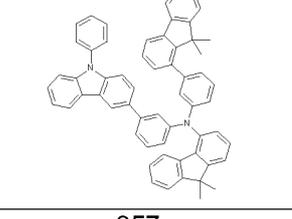
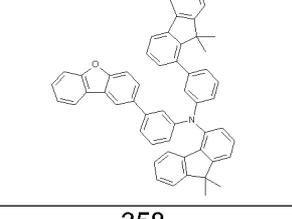
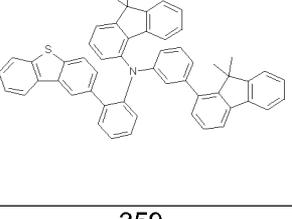
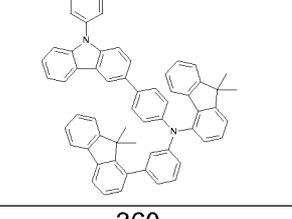
			
5	253	254	255
			
10	256	257	258
			
15	259	260	261
			
20	262	263	264
			
25	265	266	267
			
30	268	269	270

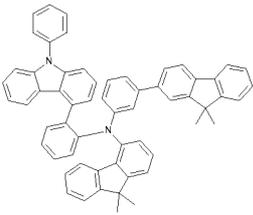
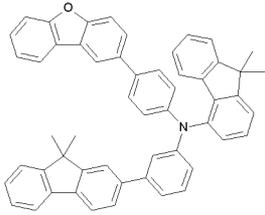
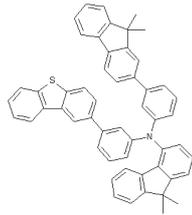
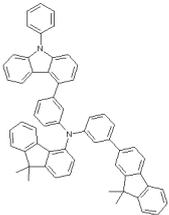
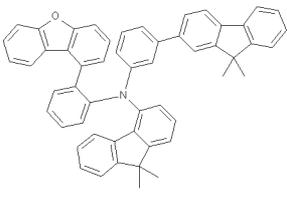
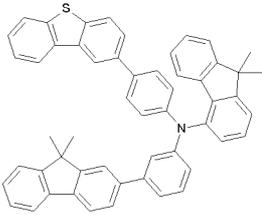
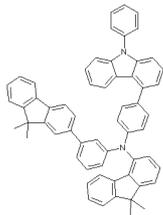
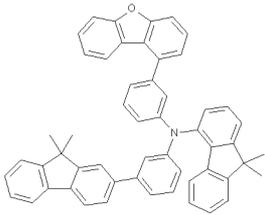
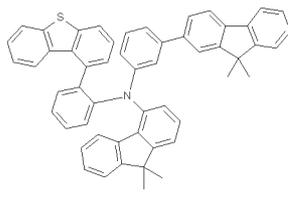
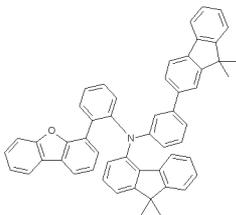
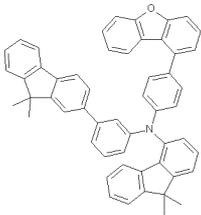
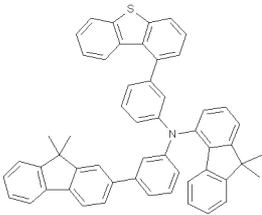
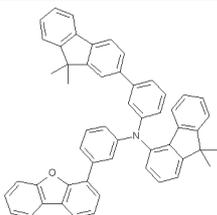
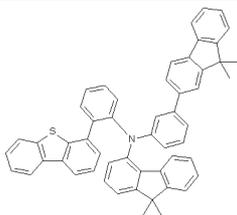
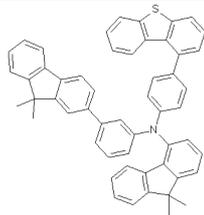
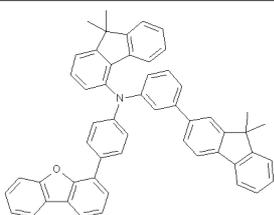
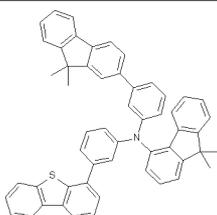
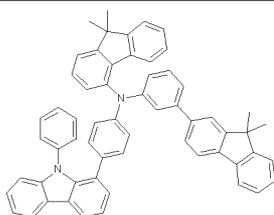
			
5	271	272	273
			
10	274	275	276
			
15	277	278	279
			
20	280	281	282
			
25	283	284	285
			
30	286	287	288

			
5	289	290	291
			
10	292	293	294
			
15	295	296	297
			
20	298	299	300
			
25	301	302	303
			
30	304	305	306

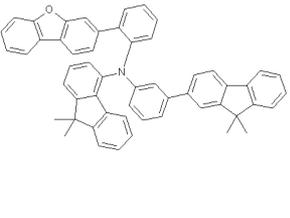
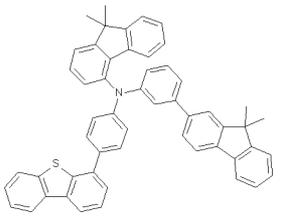
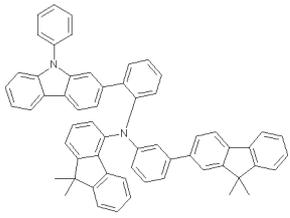
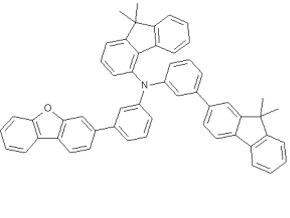
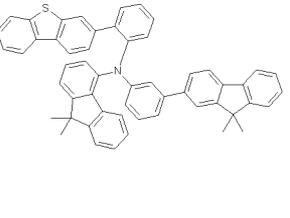
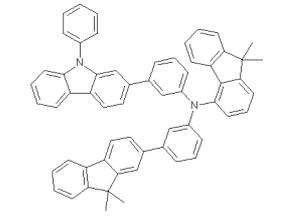
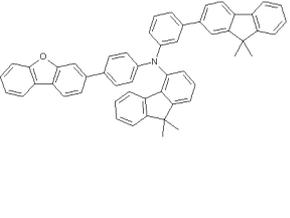
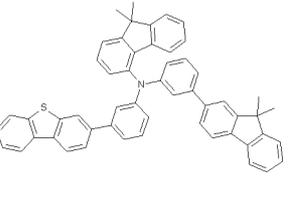
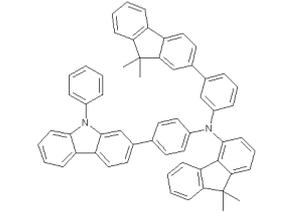
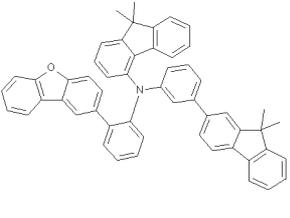
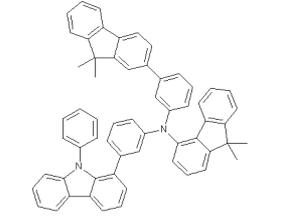
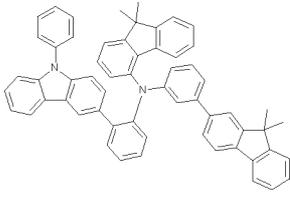
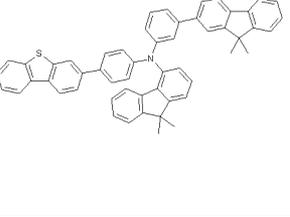
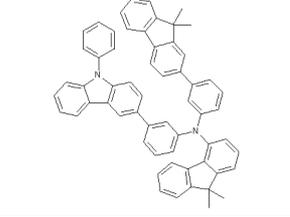
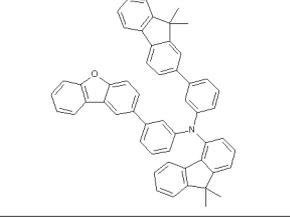
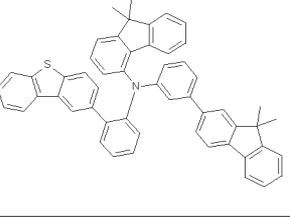
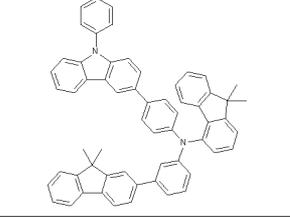
			
5	307	308	309
			
10	310	311	312
			
15	313	314	315
			
20	316	317	318
			
25	319	320	321
			
30	322	323	324

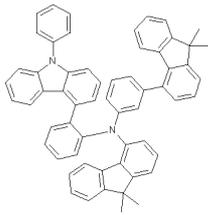
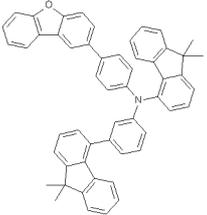
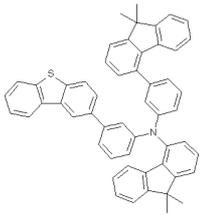
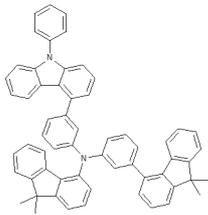
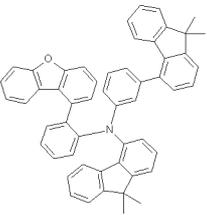
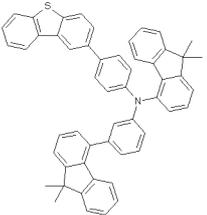
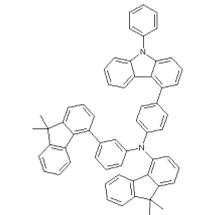
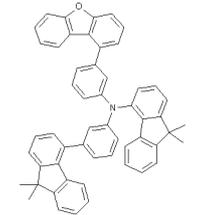
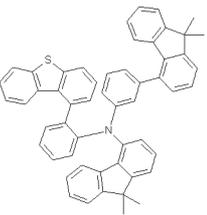
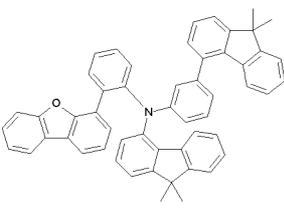
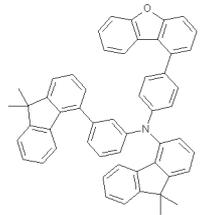
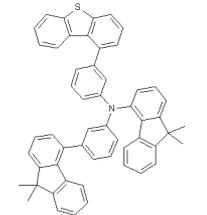
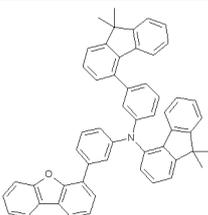
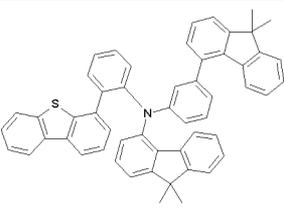
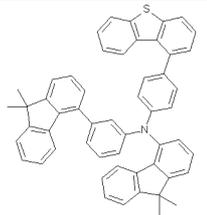
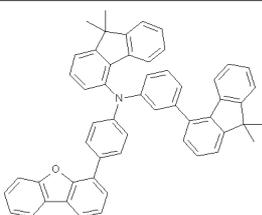
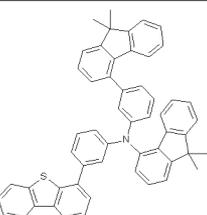
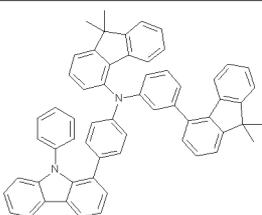
			
5	325	326	327
			
10	328	329	330
			
15	331	332	333
			
20	334	335	336
			
25	337	338	339
			
30	340	341	342

			
5	343	344	345
			
10	346	347	348
			
15	349	350	351
			
20	352	353	354
			
25	355	356	357
			
30	358	359	360

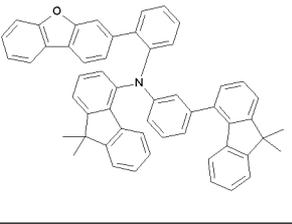
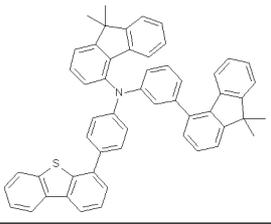
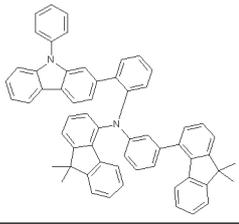
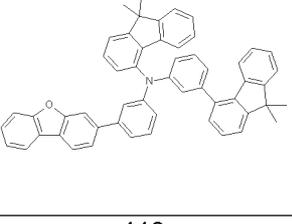
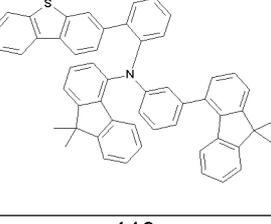
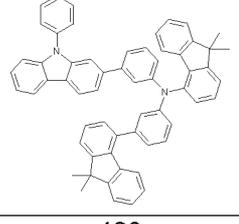
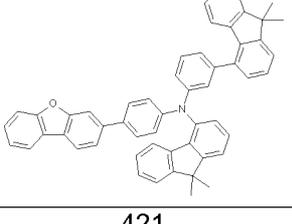
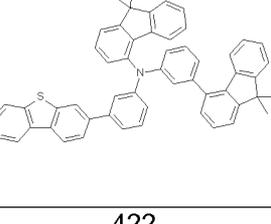
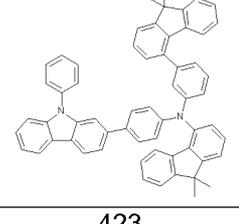
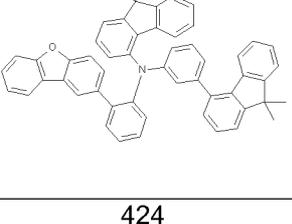
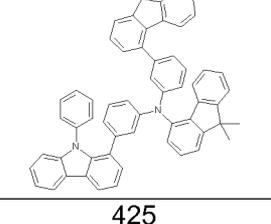
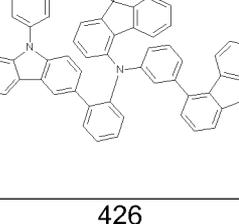
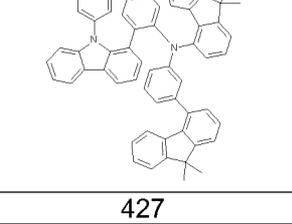
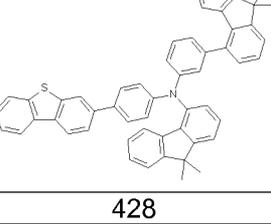
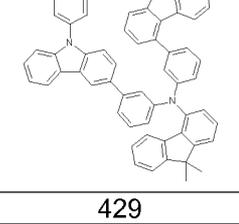
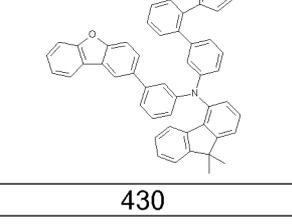
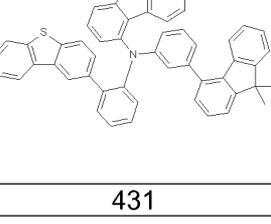
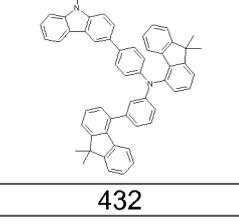
			
5	361	362	363
			
10	364	365	366
			
15	367	368	369
			
20	370	371	372
			
25	373	374	375
			
30	376	377	378

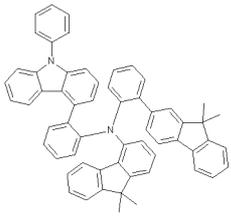
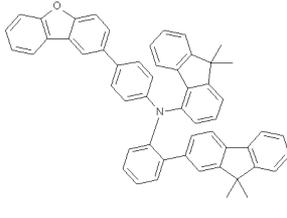
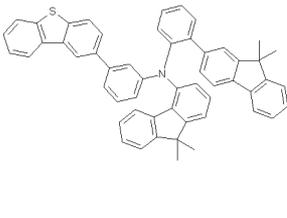
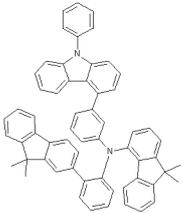
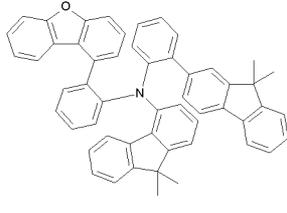
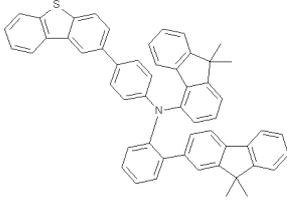
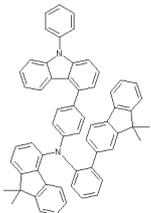
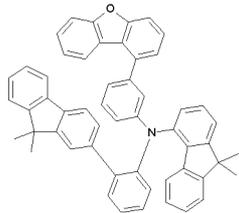
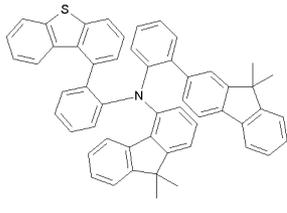
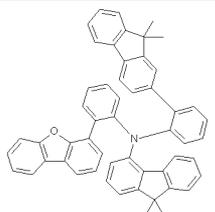
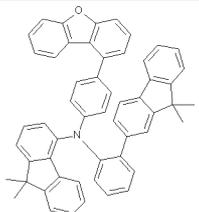
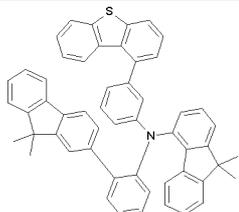
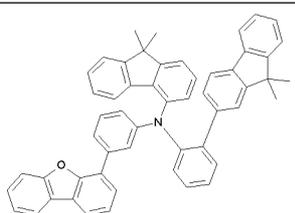
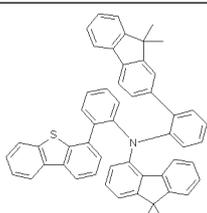
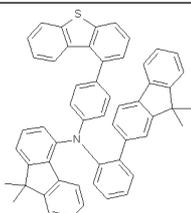
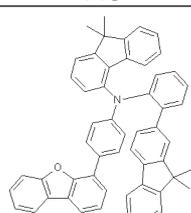
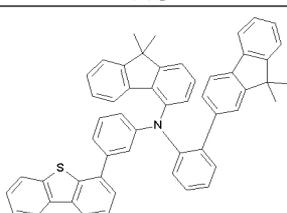
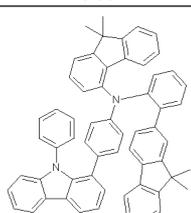
35

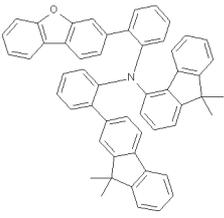
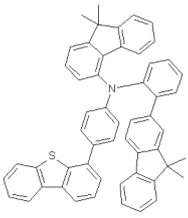
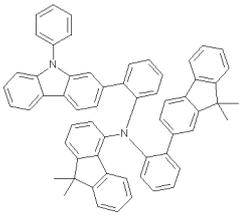
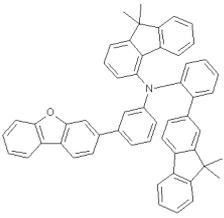
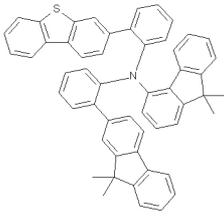
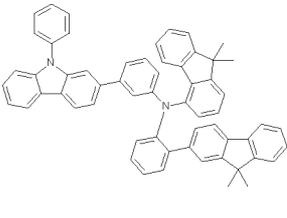
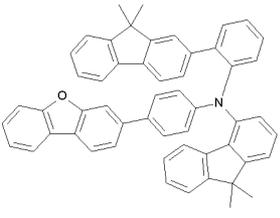
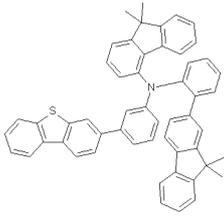
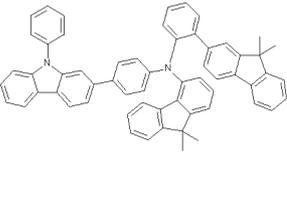
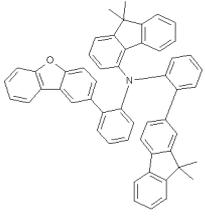
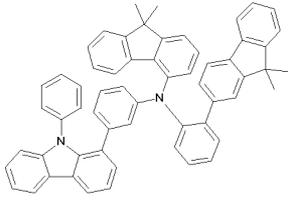
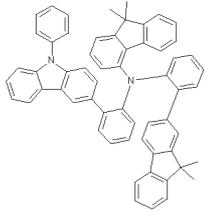
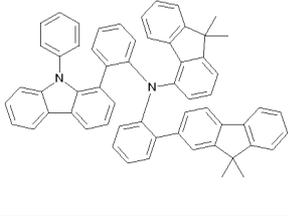
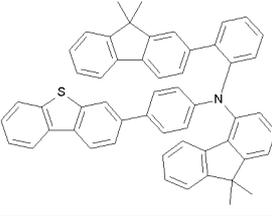
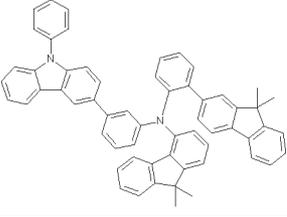
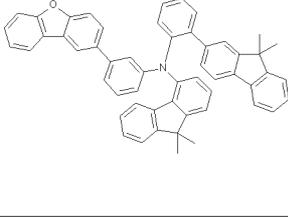
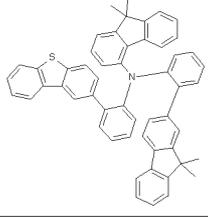
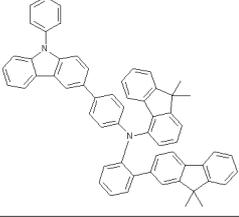
			
5	379	380	381
			
10	382	383	384
			
15	385	386	387
			
20	388	389	390
			
25	391	392	393
			
30	394	395	396

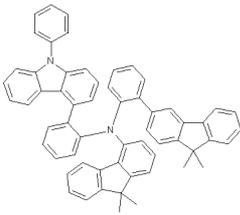
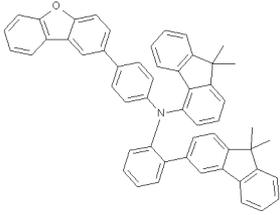
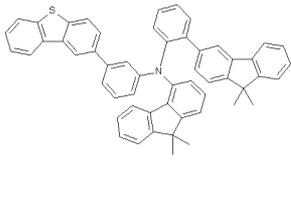
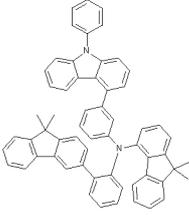
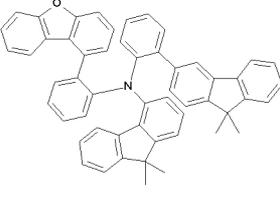
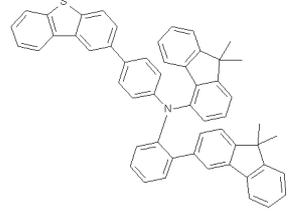
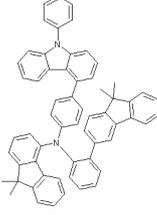
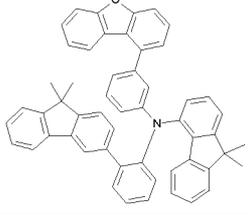
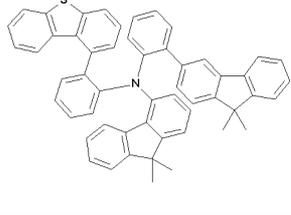
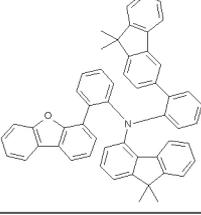
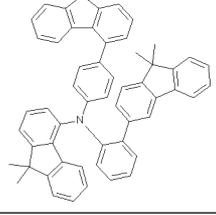
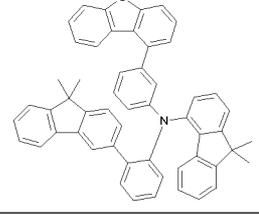
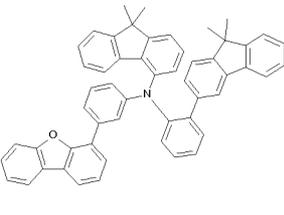
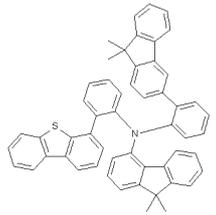
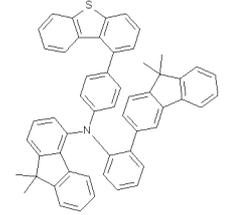
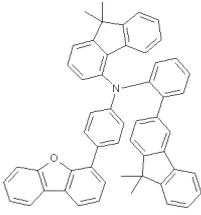
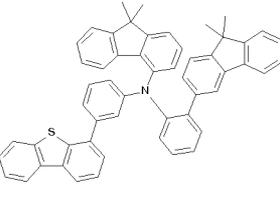
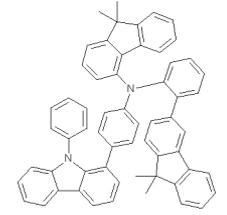
			
5	397	398	399
			
10	400	401	402
			
15	403	404	405
			
20	406	407	408
			
25	409	410	411
			
30	412	413	414

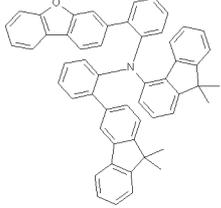
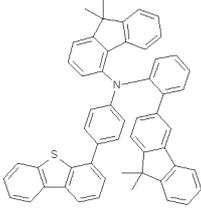
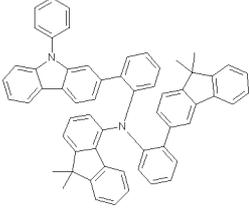
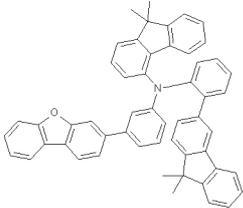
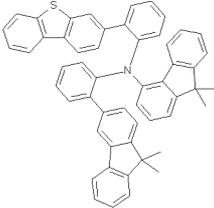
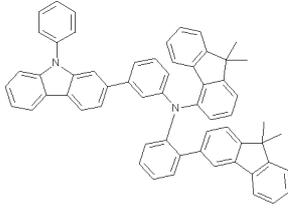
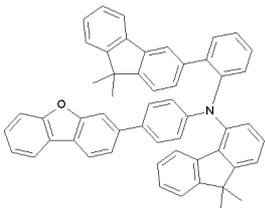
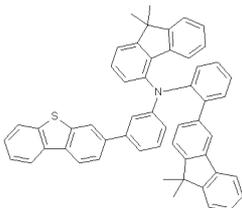
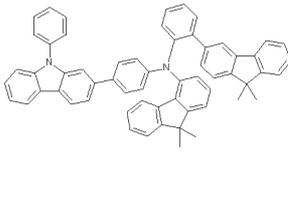
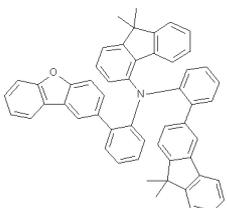
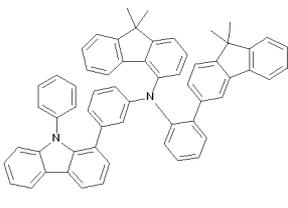
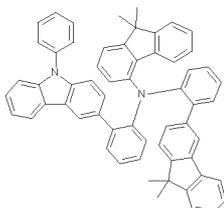
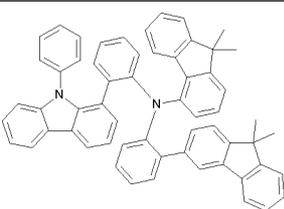
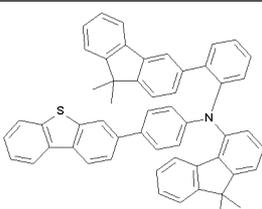
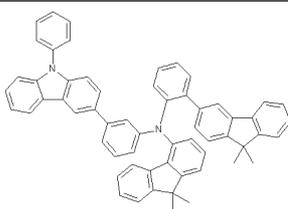
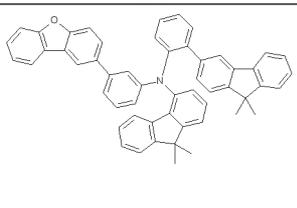
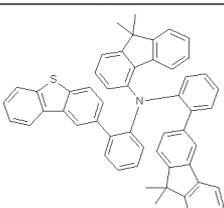
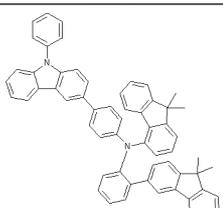
35

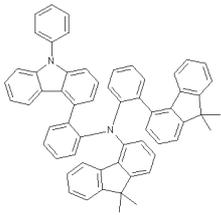
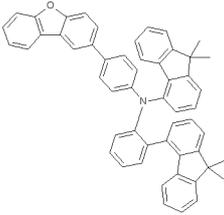
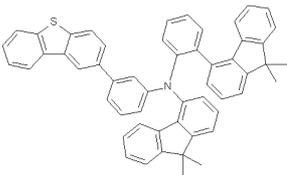
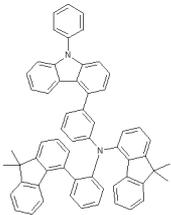
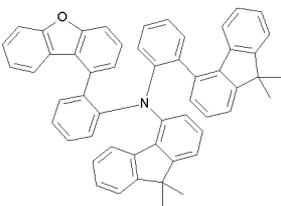
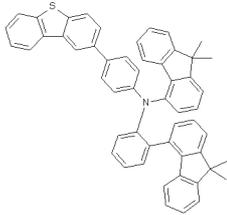
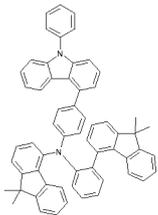
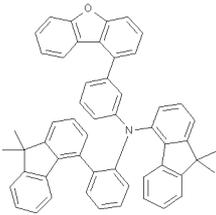
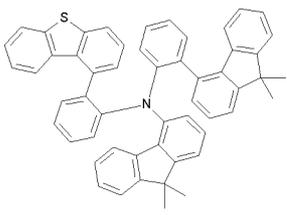
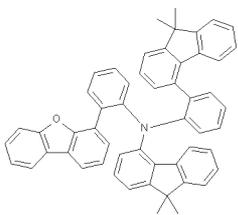
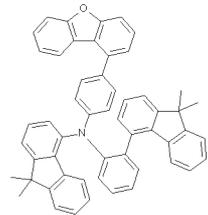
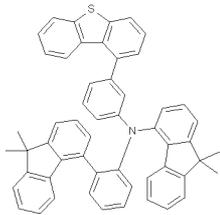
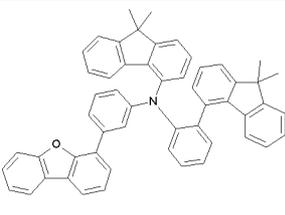
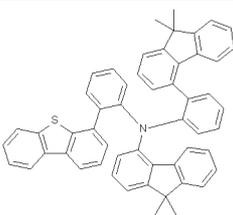
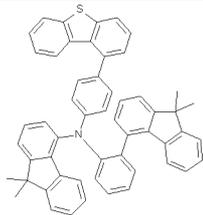
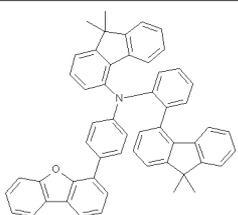
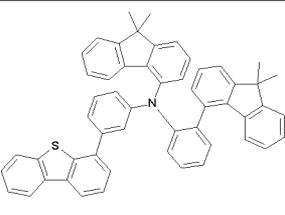
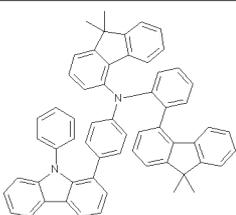
			
5	415	416	417
			
10	418	419	420
			
15	421	422	423
			
20	424	425	426
			
25	427	428	429
			
30	430	431	432

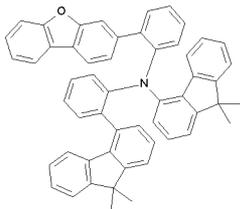
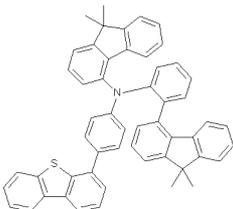
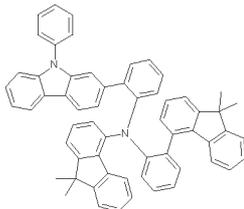
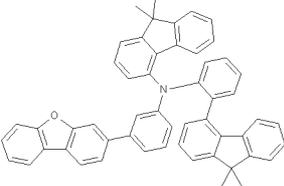
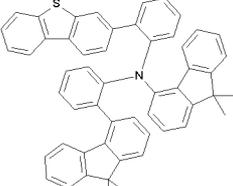
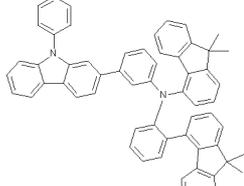
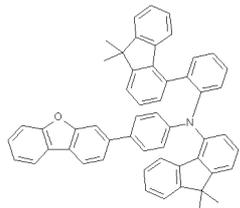
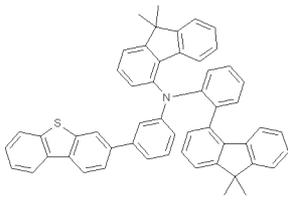
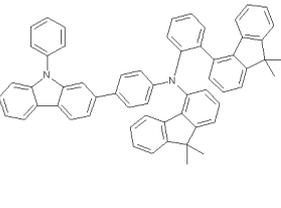
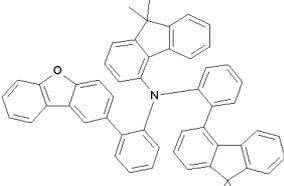
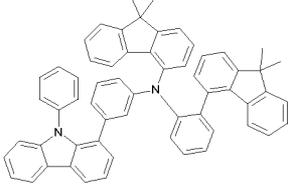
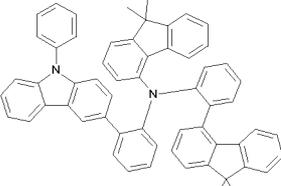
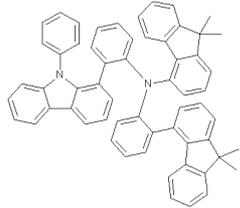
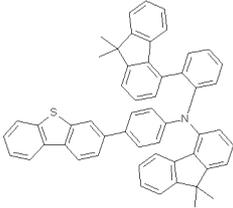
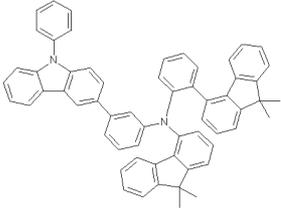
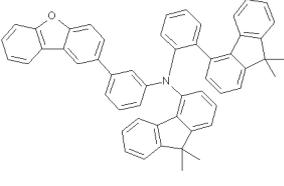
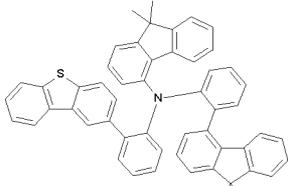
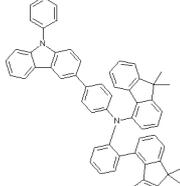
			
5	433	434	435
			
10	436	437	438
			
15	439	440	441
			
20	442	443	444
			
25	445	446	447
			
30	448	449	450

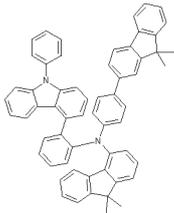
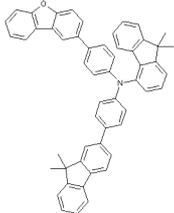
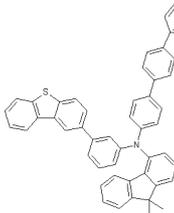
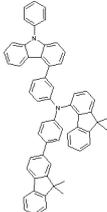
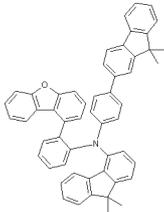
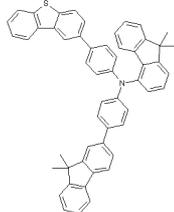
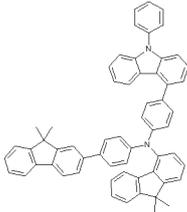
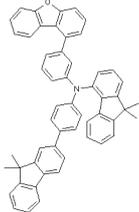
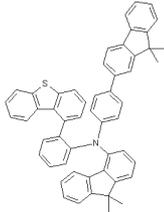
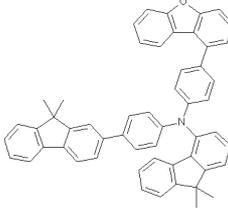
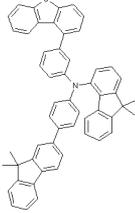
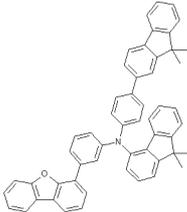
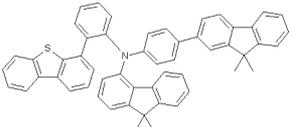
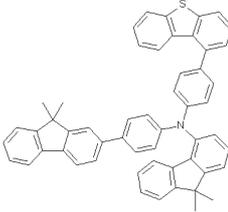
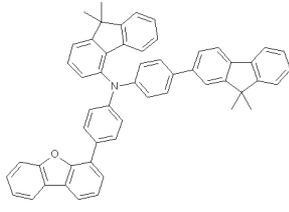
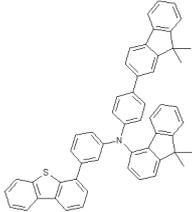
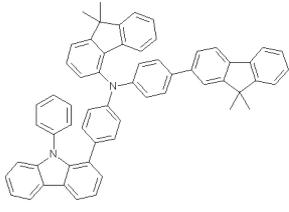
			
5	451	452	453
			
10	454	455	456
			
15	457	458	459
			
20	460	461	462
			
25	463	464	465
			
30	466	467	468

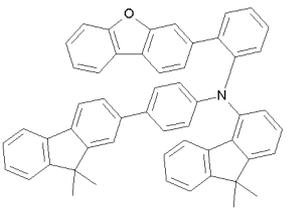
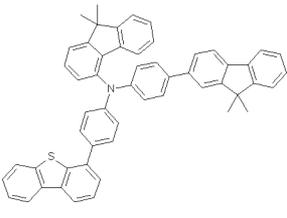
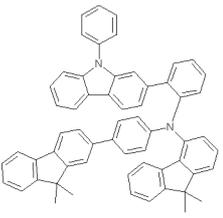
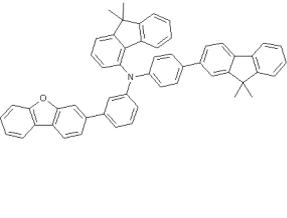
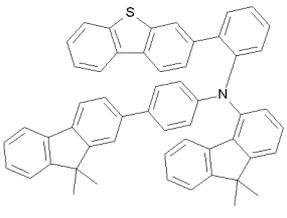
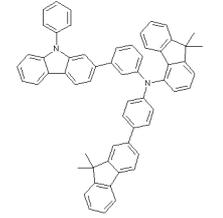
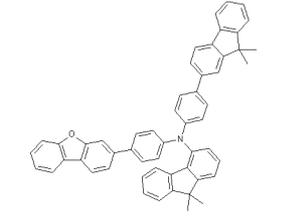
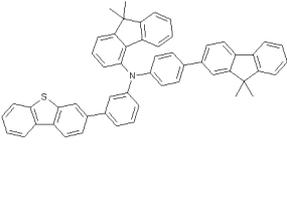
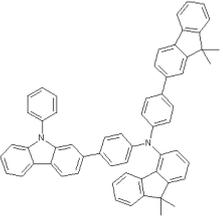
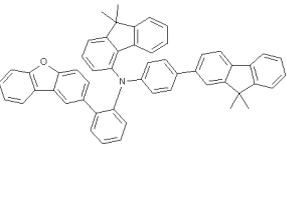
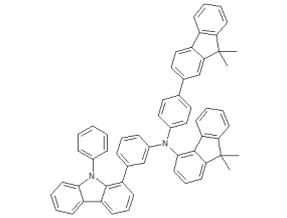
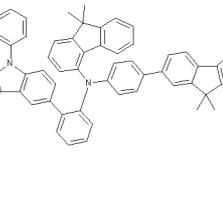
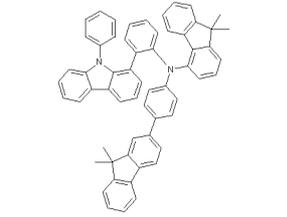
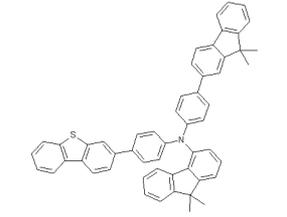
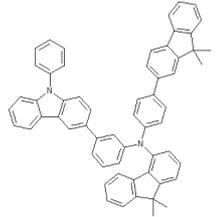
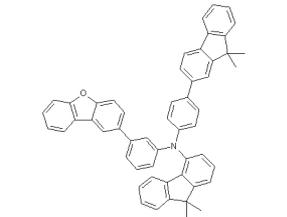
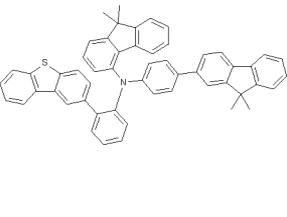
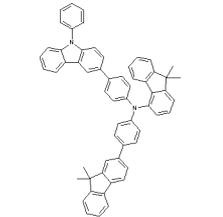
			
5	469	470	471
			
10	472	473	474
			
15	475	476	477
			
20	478	479	480
			
25	481	482	483
			
30	484	485	486

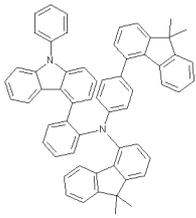
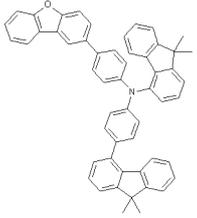
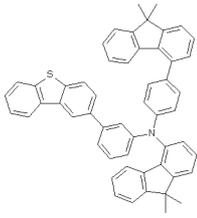
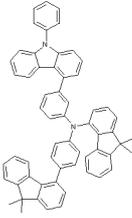
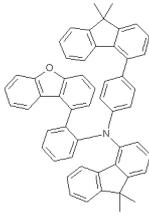
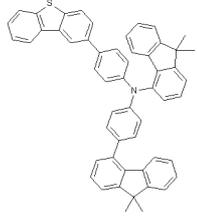
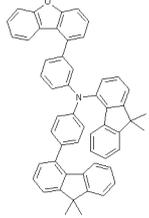
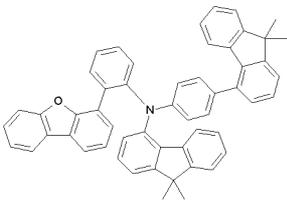
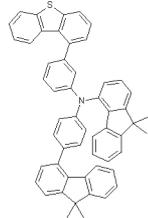
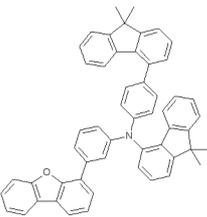
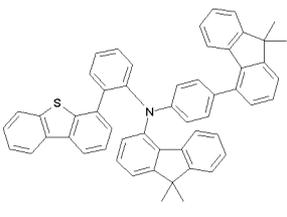
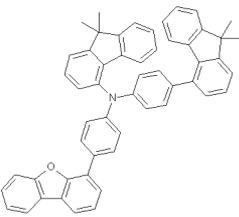
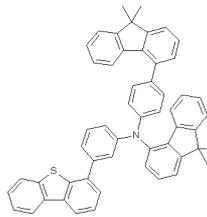
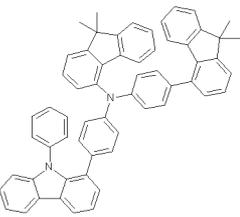
			
5	487	488	489
			
10	490	491	492
			
15	493	494	495
			
20	496	497	498
			
25	499	500	501
			
30	502	503	504

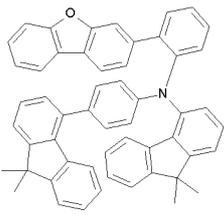
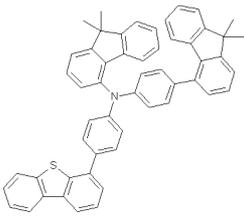
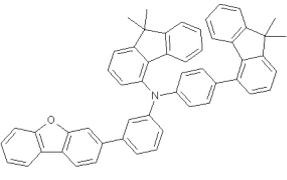
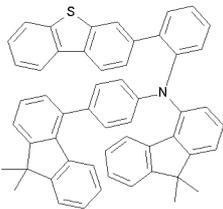
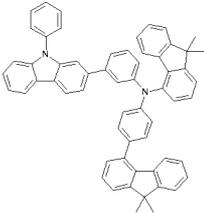
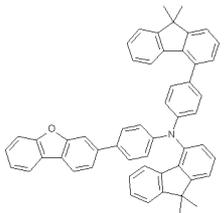
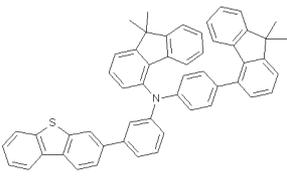
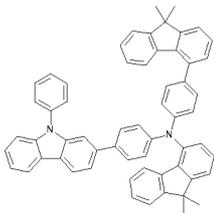
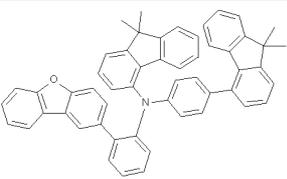
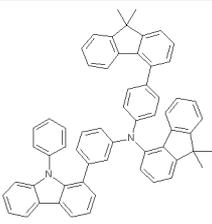
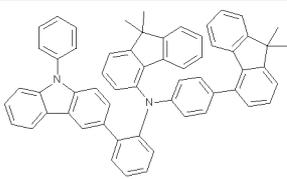
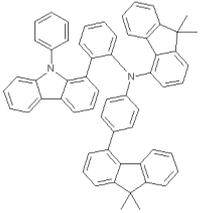
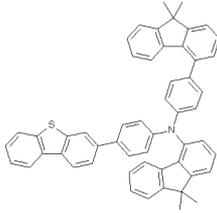
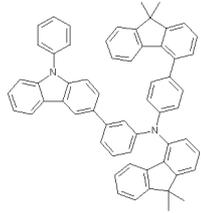
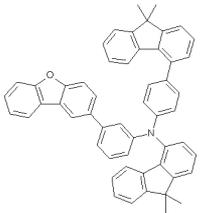
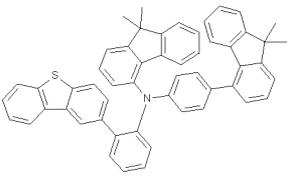
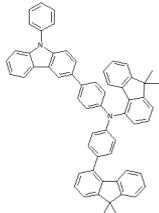
			
5	505	506	507
			
10	508	509	510
			
15	511	512	513
			
20	514	515	516
			
25	517	518	519
			
30	520	521	522

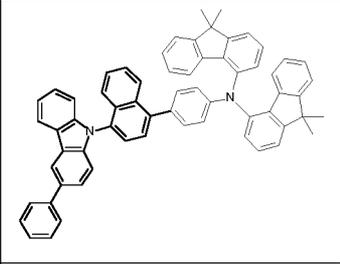
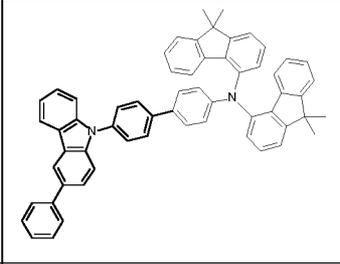
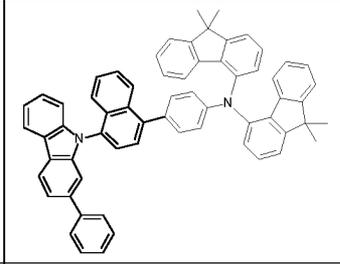
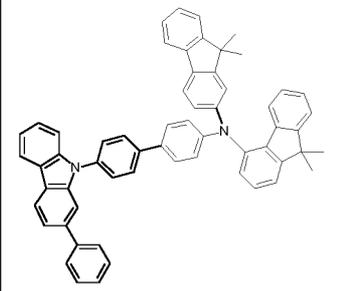
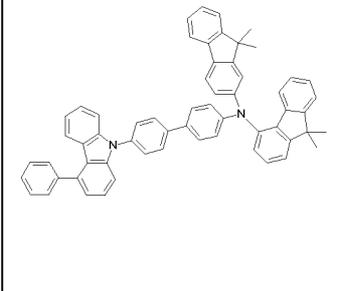
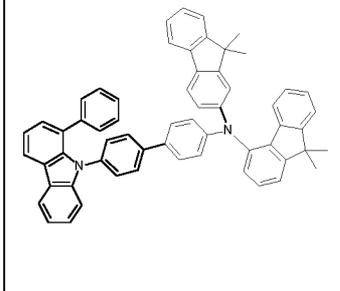
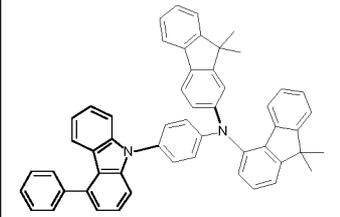
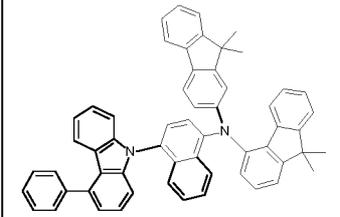
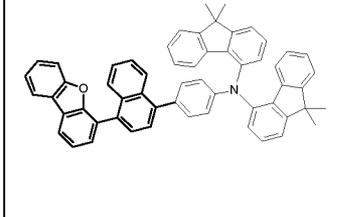
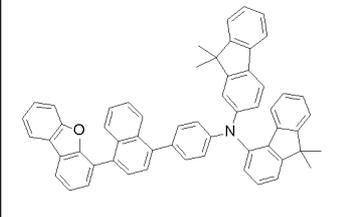
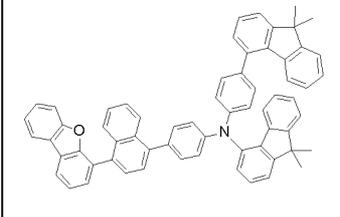
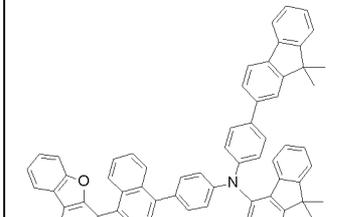
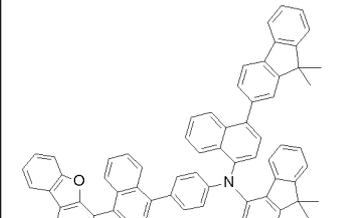
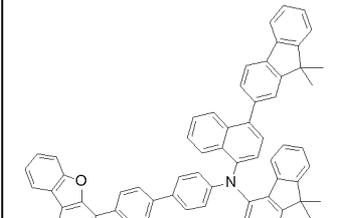
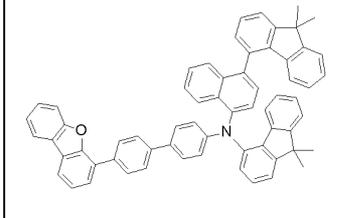
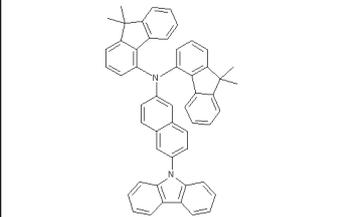
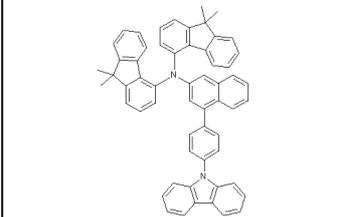
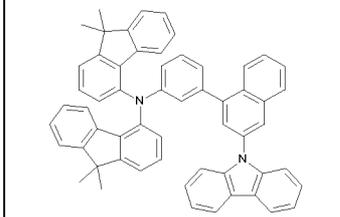
			
5	523	524	525
			
10	526	527	528
			
15	529	530	531
			
20	532	533	534
			
25	535	536	537
			
30	538	539	540

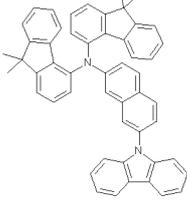
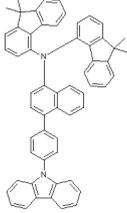
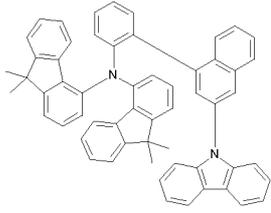
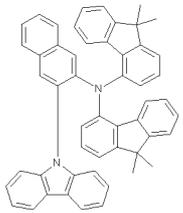
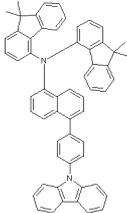
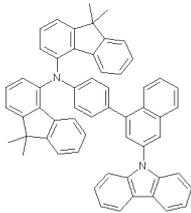
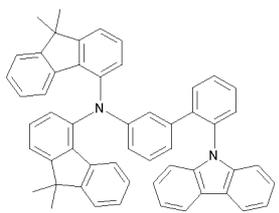
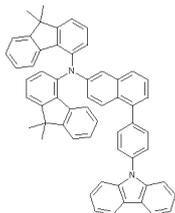
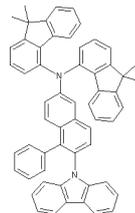
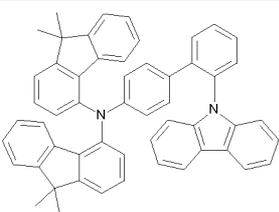
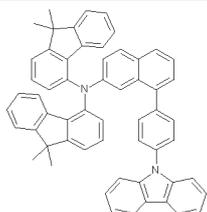
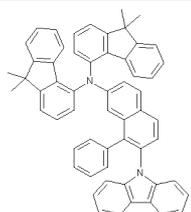
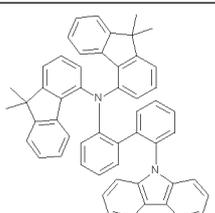
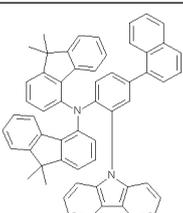
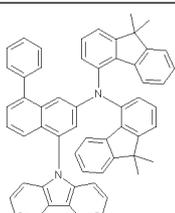
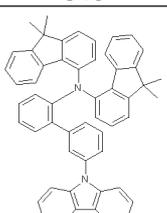
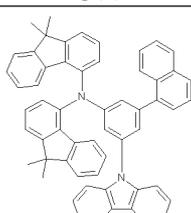
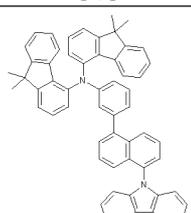
			
5	541	542	543
			
10	544	545	546
			
15	547	548	549
			
20	550	551	552
			
25	553	554	555
			
30	556	557	558

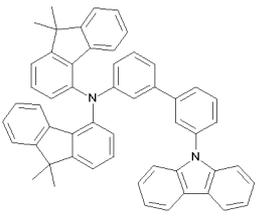
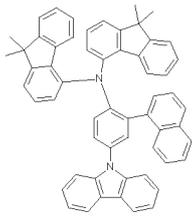
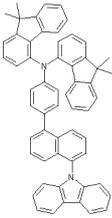
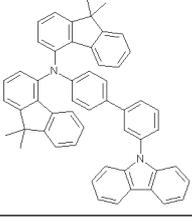
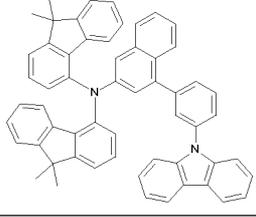
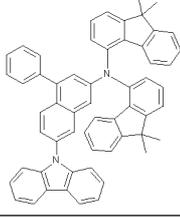
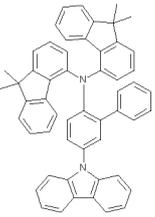
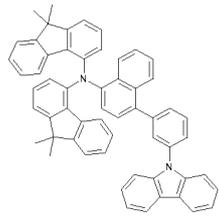
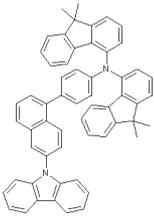
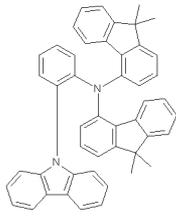
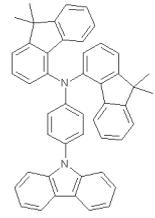
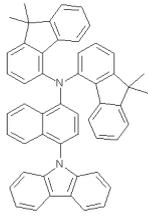
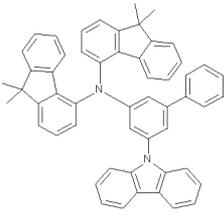
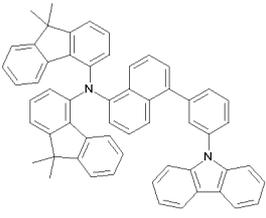
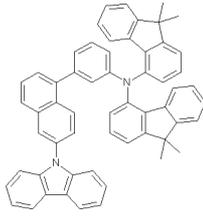
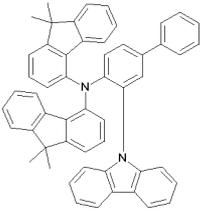
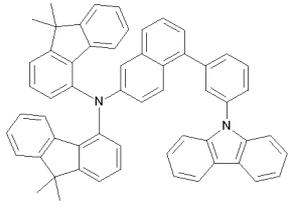
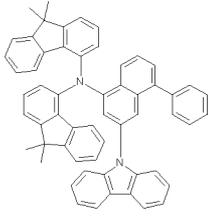
			
5	559	560	561
			
10	562	563	564
			
15	565	566	567
			
20	568	569	570
			
25	571	572	573
			
30	574	575	576

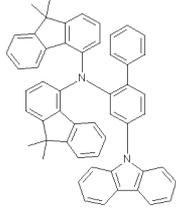
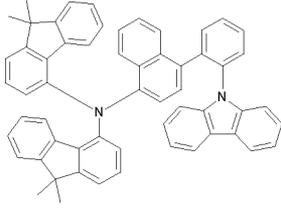
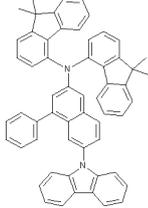
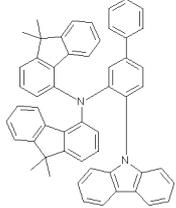
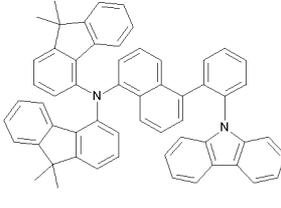
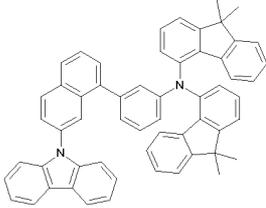
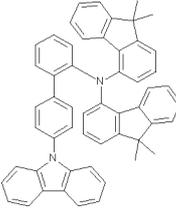
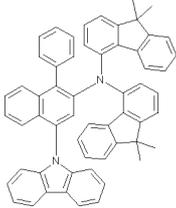
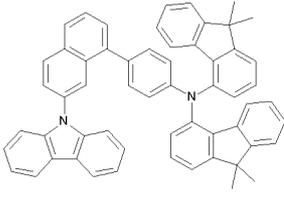
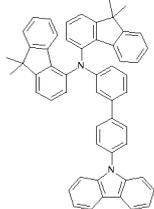
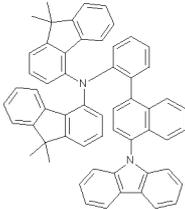
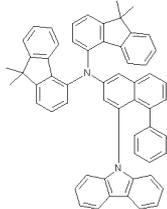
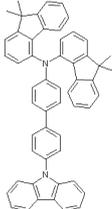
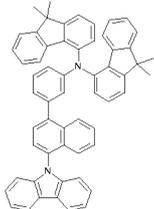
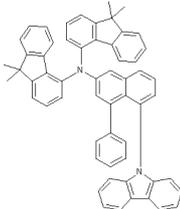
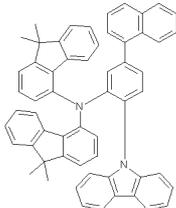
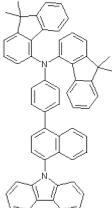
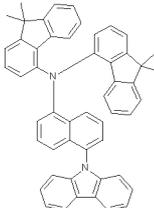
			
5	577	578	579
			
10	580	581	582
			
15	583	584	585
			
20	586	587	588
			
25	589	590	591
			
30	592	593	594

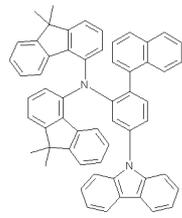
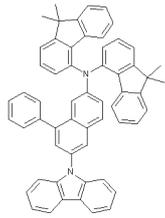
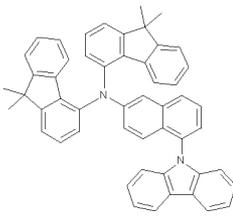
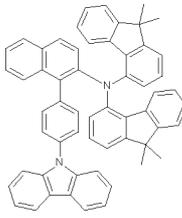
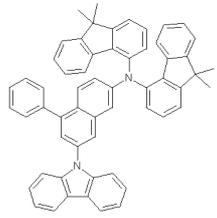
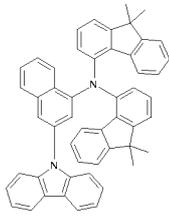
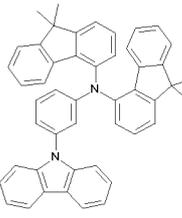
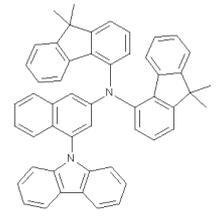
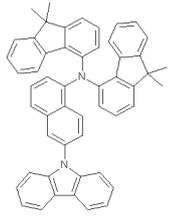
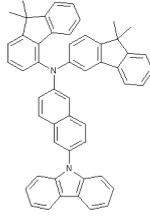
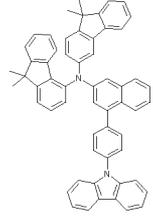
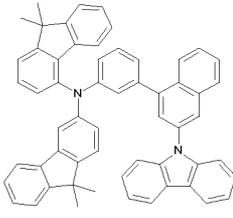
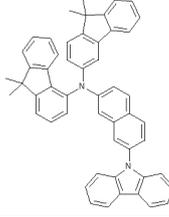
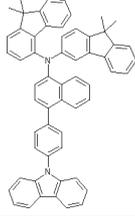
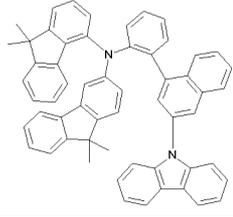
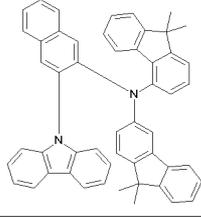
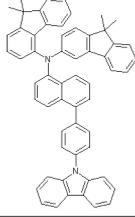
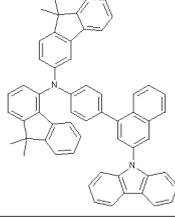
			
	595	596	597
5			
10	598	599	600
15			
	601	602	603
20			
	604	605	606
25			
	607	608	609
30			
	610	611	612

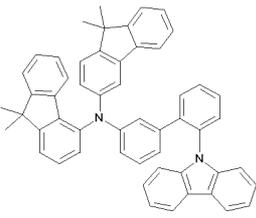
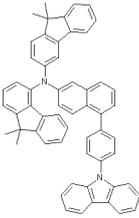
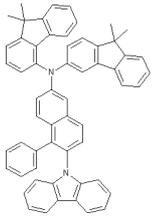
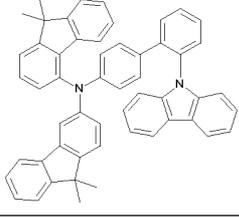
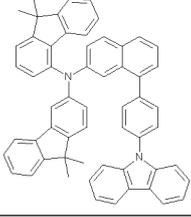
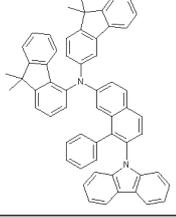
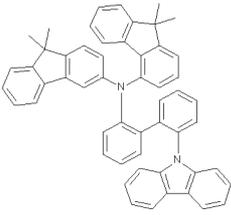
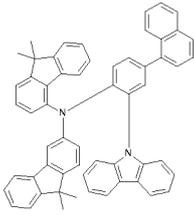
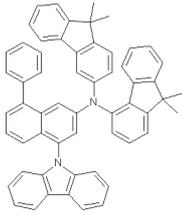
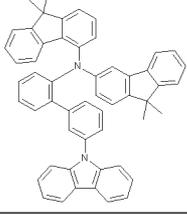
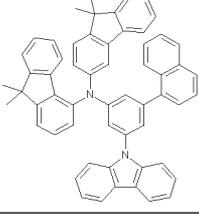
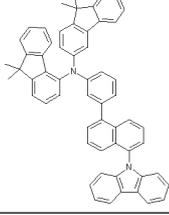
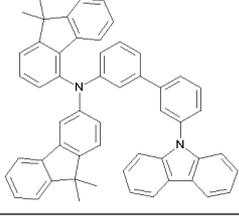
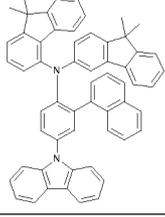
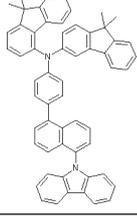
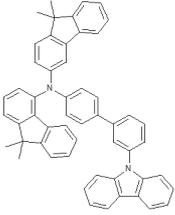
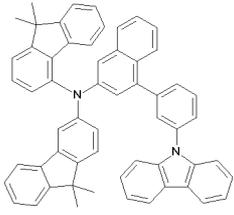
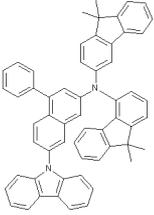
5			
	613	614	615
10			
	616	617	618
15			
	619	620	621
20			
	622	623	624
25			
	625	626	627
30			
35	628	629	630

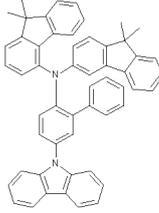
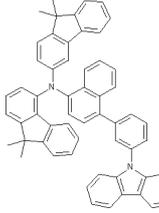
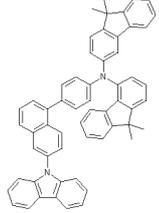
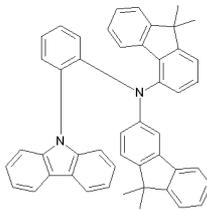
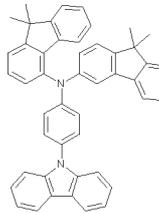
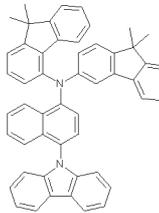
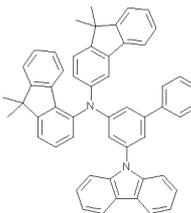
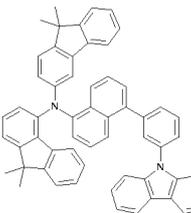
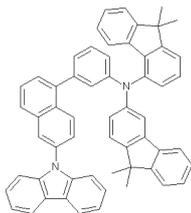
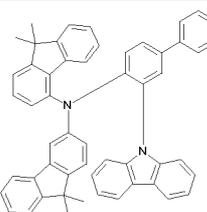
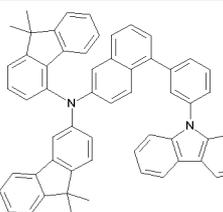
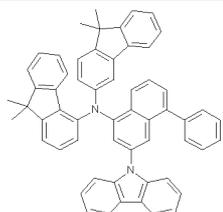
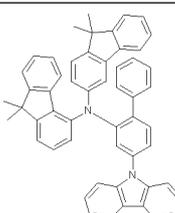
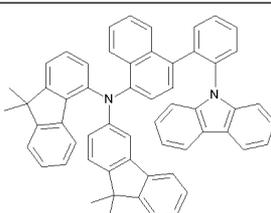
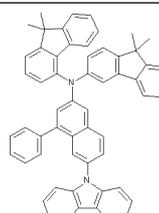
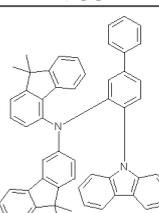
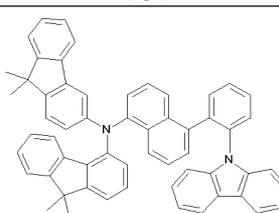
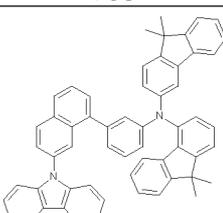
			
5	631	632	633
			
10	634	635	636
			
15	637	638	639
			
20	640	641	642
			
25	643	644	645
			
30	646	647	648

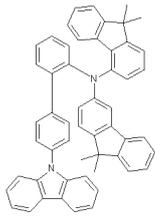
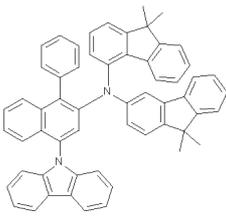
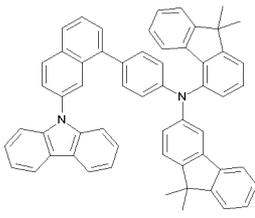
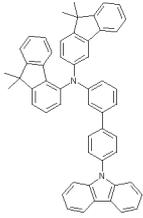
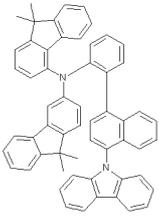
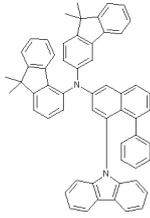
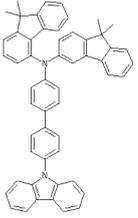
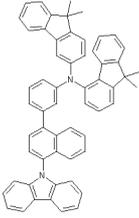
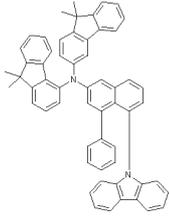
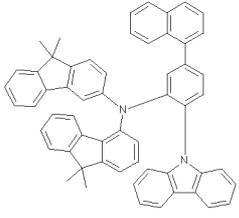
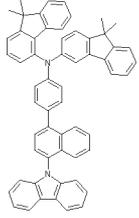
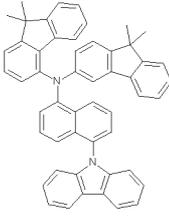
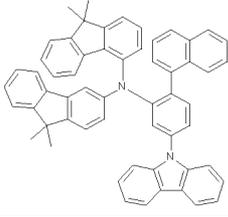
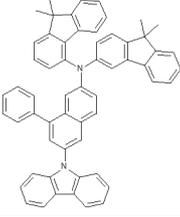
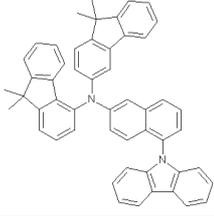
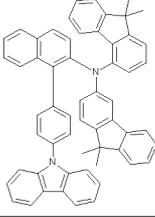
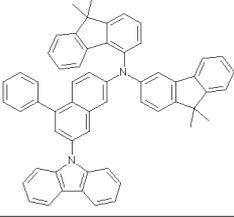
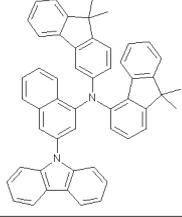
			
5	649	650	651
			
10	652	653	654
			
15	655	656	657
			
20	658	659	660
			
25	661	662	663
			
30	664	665	666

			
5	667	668	669
			
10	670	671	672
			
15	673	674	675
			
20	676	677	678
			
25	679	680	681
			
30	682	683	684

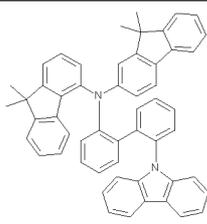
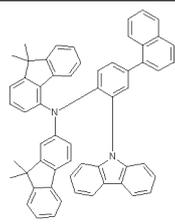
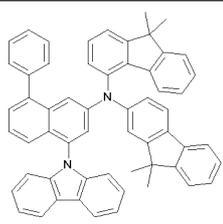
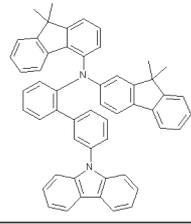
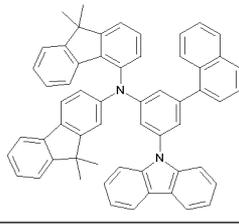
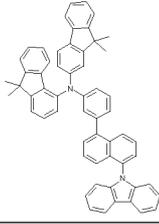
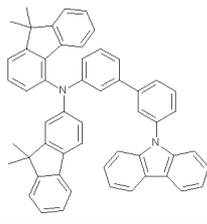
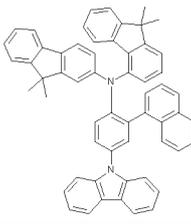
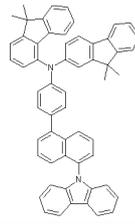
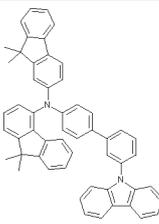
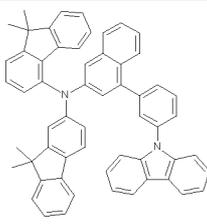
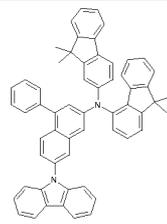
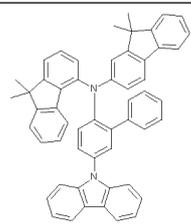
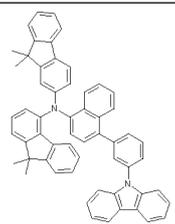
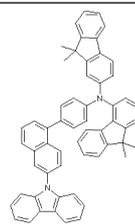
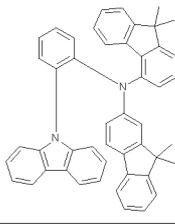
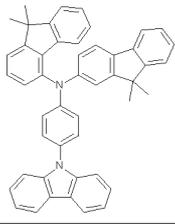
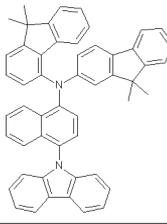
			
5	685	686	687
			
10	688	689	690
			
15	691	692	693
			
20	694	695	696
			
25	697	698	699
			
30	700	701	702

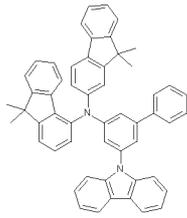
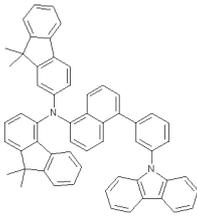
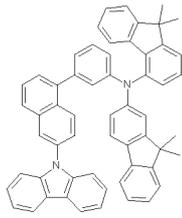
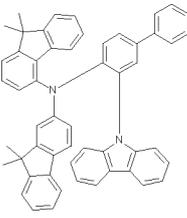
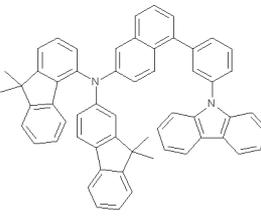
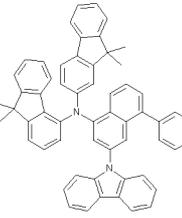
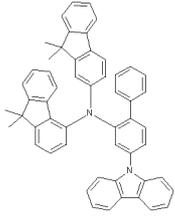
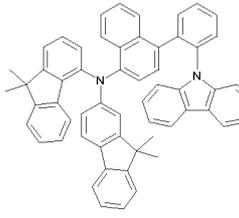
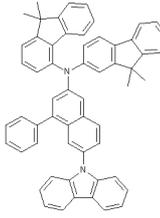
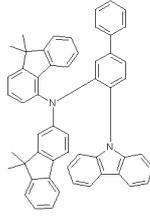
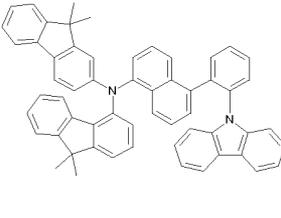
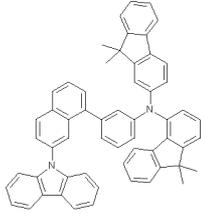
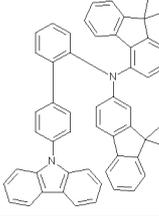
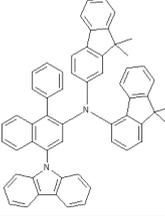
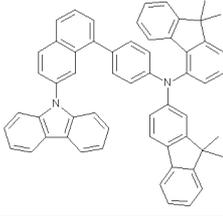
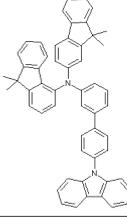
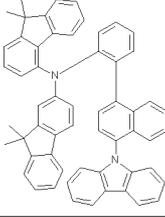
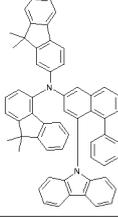
			
5	703	704	705
			
10	706	707	708
			
15	709	710	711
			
20	712	713	714
			
25	715	716	717
			
30	718	719	720

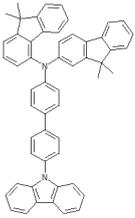
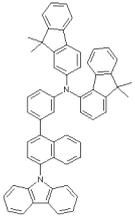
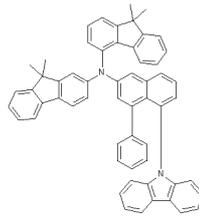
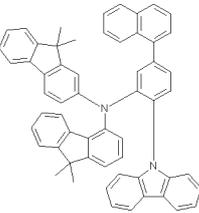
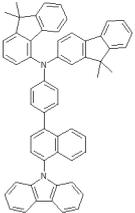
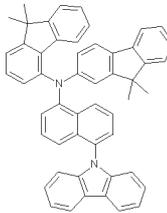
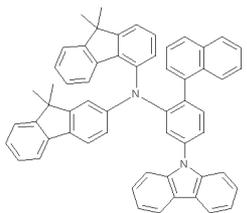
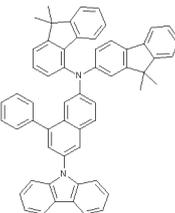
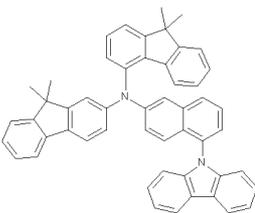
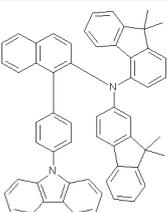
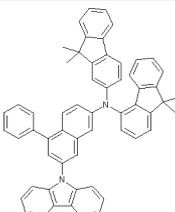
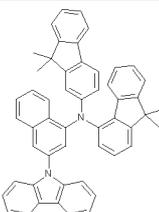
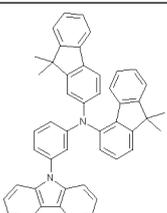
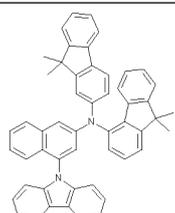
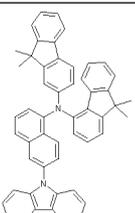
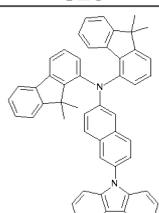
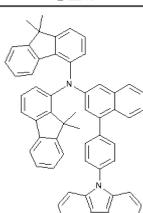
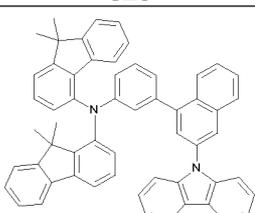
			
5	721	722	723
			
10	724	725	726
			
15	727	728	729
			
20	730	731	732
			
25	733	734	735
			
30	736	737	738

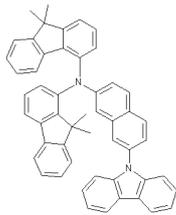
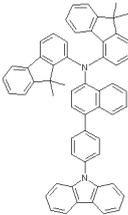
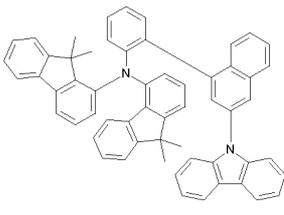
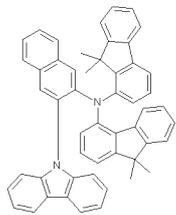
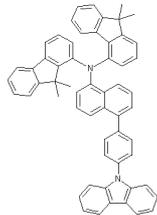
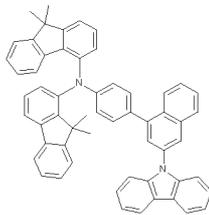
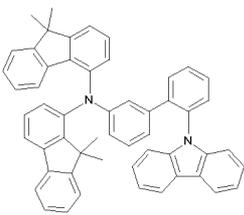
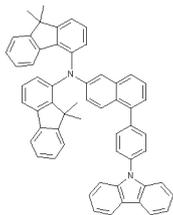
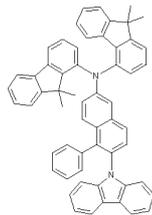
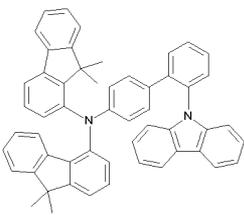
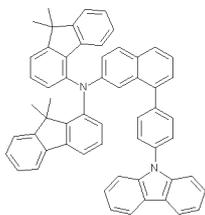
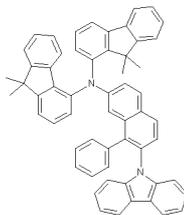
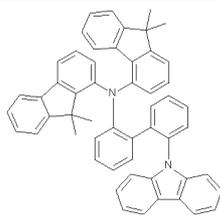
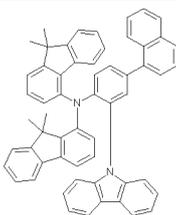
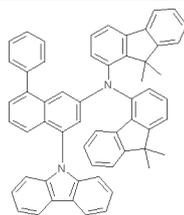
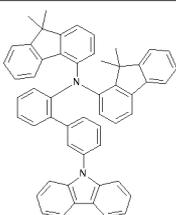
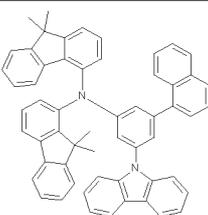
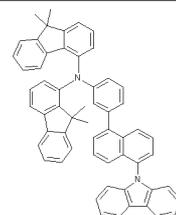
			
5	739	740	741
			
10	742	743	744
			
15	745	746	747
			
20	748	749	750
			
25	751	752	753
			
30	754	755	756

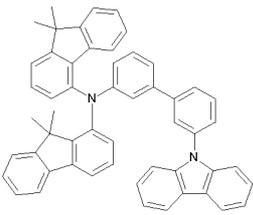
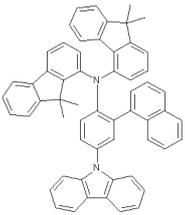
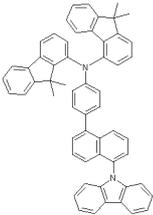
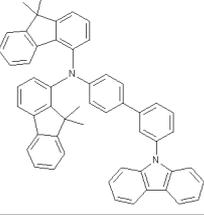
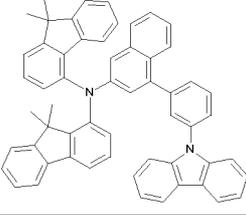
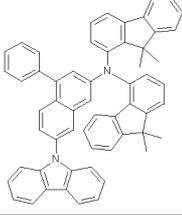
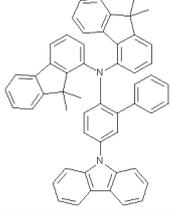
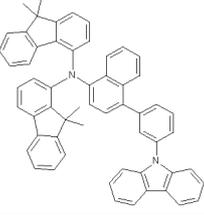
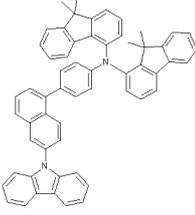
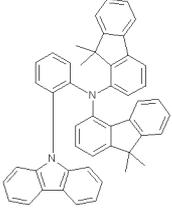
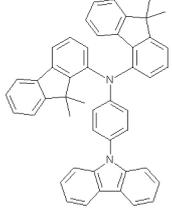
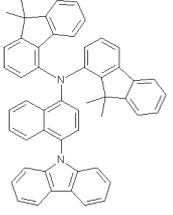
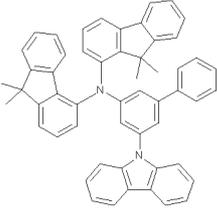
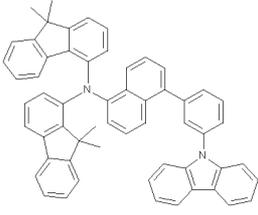
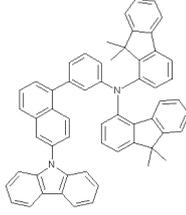
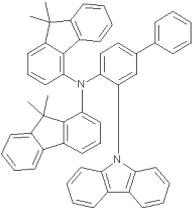
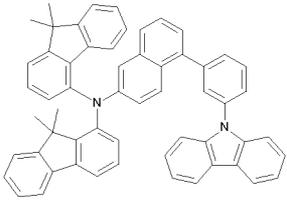
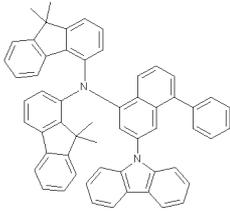
5	757	758	759
10	760	761	762
15	763	764	765
20	766	767	768
25	769	770	771
30	772	773	774

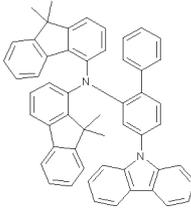
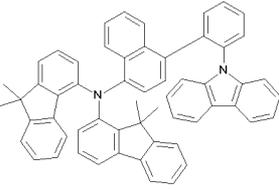
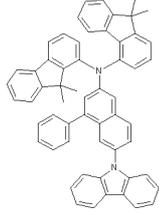
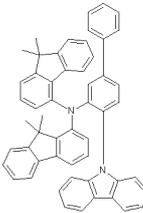
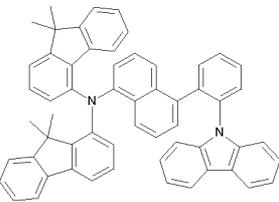
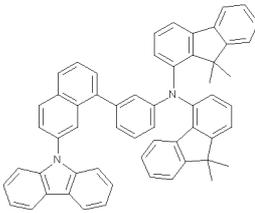
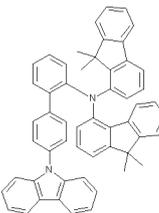
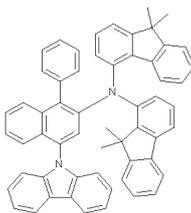
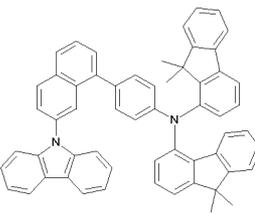
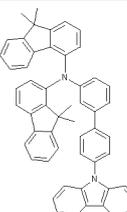
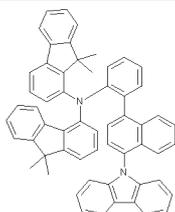
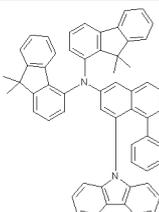
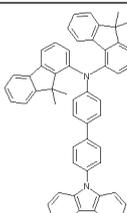
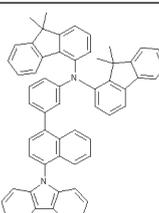
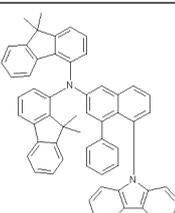
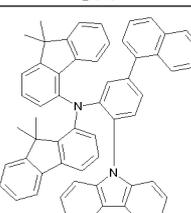
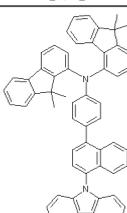
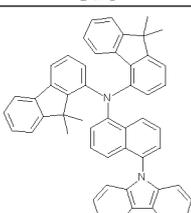
			
5	775	776	777
			
10	778	779	780
			
15	781	782	783
			
20	784	785	786
			
25	787	788	789
			
30	790	791	792

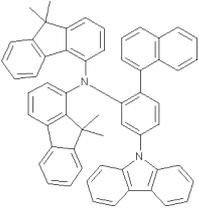
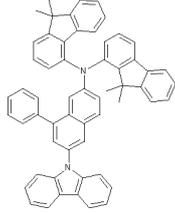
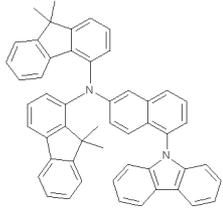
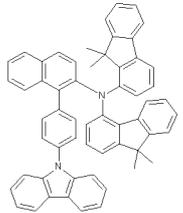
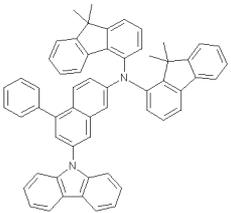
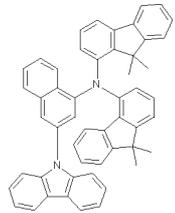
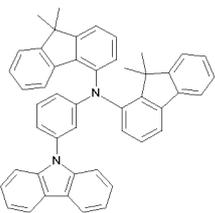
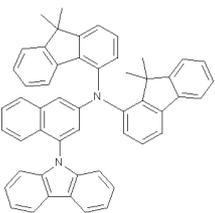
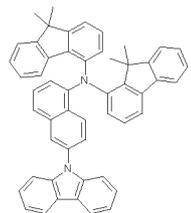
			
5	793	794	795
			
10	796	797	798
			
15	799	800	801
			
20	802	803	804
			
25	805	806	807
			
30	808	809	810

			
5	811	812	813
			
10	814	815	816
			
15	817	818	819
			
20	820	821	822
			
25	823	824	825
			
30	826	827	828

			
5	829	830	831
			
10	832	833	834
			
15	835	836	837
			
20	838	839	840
			
25	841	842	843
			
30	844	845	846

			
5	847	848	849
			
10	850	851	852
			
15	853	854	855
			
20	856	857	858
			
25	859	860	861
			
30	862	863	864

			
5	865	866	867
			
10	868	869	870
			
15	871	872	873
			
20	874	875	876
			
25	877	878	879
			
30	880	881	882

			
5	883	884	885
			
10	886	887	888
			
15	889	890	891

Die Verbindungen der Formel (I) können mittels bekannter Reaktionen der organischen Chemie hergestellt werden, insbesondere mittels Buchwald-Kupplungsreaktionen.

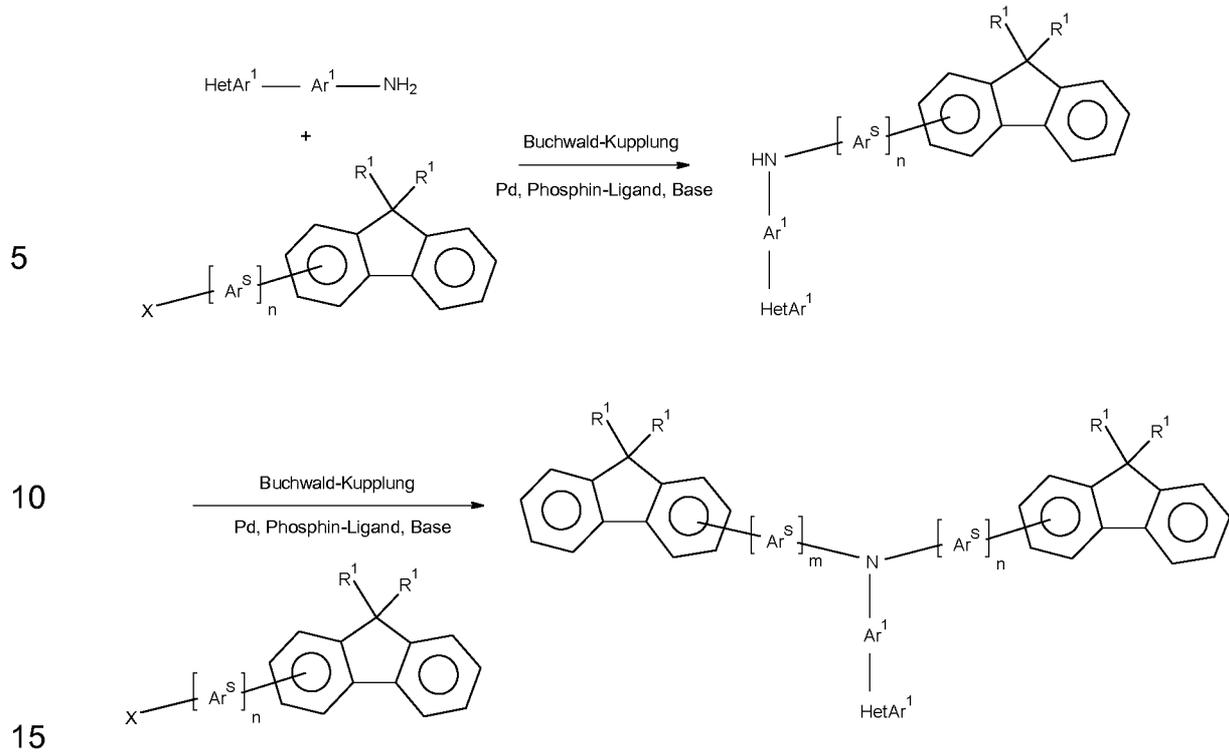
Ein bevorzugter Syntheseweg zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) ist im untenstehenden Schema 1 gezeigt.

Schema 1

30

35

- 76 -



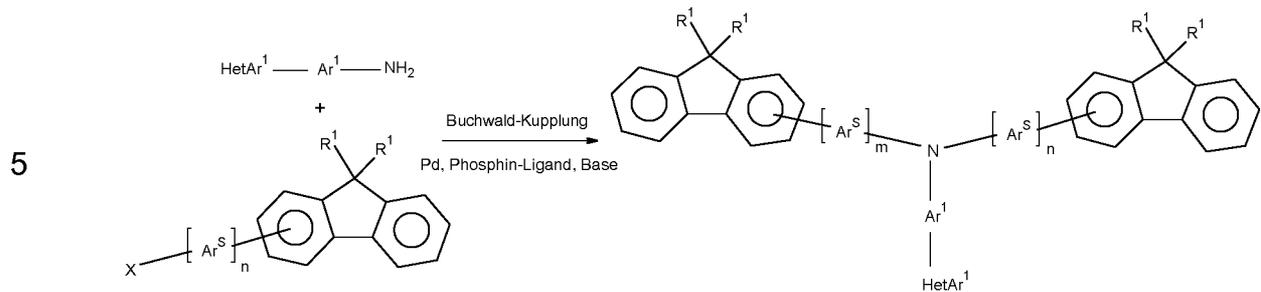
Dabei sind die auftretenden Variablen definiert wie für Formel (I), und X ist gewählt aus reaktiven Gruppen, bevorzugt aus Cl, Br und I.

20 In Schema 1 wird das primäre Amin der Formel $\text{HetAr}^1\text{-Ar}^1\text{-NH}_2$ als Ausgangsmaterial eingesetzt. Dessen Synthese ist in vielen Fällen im Stand der Technik bekannt. In den anderen Fällen kann es mittels bekannter Syntheseverfahren hergestellt werden. Das genannte primäre Amin wird in einer Buchwald-Kupplungsreaktion mit einem Fluorenyl-Derivat umgesetzt, das eine reaktive Gruppe X trägt. Das erhaltene Intermediat, ein sekundäres Amin, wird in einer zweiten Buchwald-Kupplungsreaktion mit einem anderen Fluorenyl-Derivat umgesetzt. Dabei wird die Verbindung der Formel (I) erhalten.

30 Ein alternatives, ebenfalls bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) ist im untenstehenden Schema 2 gezeigt. In diesem Verfahren wird das primäre Amin $\text{HetAr}^1\text{-Ar}^1\text{-NH}_2$ in einer einzigen Buchwald-Kupplungsreaktion zu einer Verbindung der Formel (I) umgesetzt. Dabei werden mehr Äquivalente des Fluorenyl-Derivats, das eine reaktive Gruppe trägt, eingesetzt, so dass in einem Schritt aus dem primären direkt das tertiäre Amin erhalten wird.

35

Schema 2



Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung $\text{HetAr}^1\text{-Ar}^1\text{-NH}_2$, wobei die auftretenden Variablen definiert sind wie für Formel (I), in einer Buchwald-Kupplungsreaktion mit einem Fluoren umgesetzt wird, das eine reaktive Gruppe X aufweist.

Bevorzugt ist die reaktive Gruppe X gewählt aus Cl, Br und I. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Verbindung der Formel (I) aus der Verbindung $\text{HetAr}^1\text{-Ar}^1\text{-NH}_2$ in einem einzigen Schritt erhalten, indem in einem Schritt eine zweifache Kupplungsreaktion erfolgt. Gemäß einer alternativen bevorzugten Ausführungsform wird die Verbindung der Formel (I) in zwei aufeinander folgenden Schritten erhalten, indem zunächst die Verbindung $\text{HetAr}^1\text{-Ar}^1\text{-NH}_2$ an einer der beiden N-H-Bindungen des primären Amins in einer ersten Buchwald-Kupplungsreaktion mit einem Fluoren umgesetzt wird, das eine reaktive Gruppe trägt. Anschließend wird das erhaltene Intermediat, das ein sekundäres Amin ist, an der verbliebenen N-H-Bindung in einer zweiten Buchwald-Kupplungsreaktion mit einem weiteren Fluoren umgesetzt, das eine reaktive Gruppe trägt, wobei die Verbindung der Formel (I) erhalten wird.

Die oben beschriebenen 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 Polymere Verwendung finden. Geeignete reaktive Abgangsgruppen sind beispielsweise Brom, Iod, Chlor, Boronsäuren, Boronsäureester, Amine, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit endständiger C-C-Doppelbindung bzw. C-

- 78 -

C-Dreifachbindung, Oxirane, Oxetane, Gruppen, die eine Cycloaddition, beispielsweise eine 1,3-dipolare Cycloaddition, eingehen, wie beispielsweise Diene oder Azide, Carbonsäurederivate, Alkohole und Silane.

5 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit R^1 , R^2 , R^3 , R^4 oder R^5 substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung ist die Verbindung Bestandteil einer Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder Bestandteil der Hauptkette. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche aus mindestens drei Monomereinheiten aufgebaut ist. Unter einem Polymer im Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die aus mindestens zehn Monomereinheiten aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (I) direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe miteinander verknüpft sein. In verzweigten und dendritischen Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (I) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

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

35 Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus

Fluorenen, Spirobifluorenen, Paraphenylenen, Carbazolen, Thiophenen, Dihydrophenanthrenen, cis- und trans-Indenofluorenen, Ketonen, Phenanthrenen 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 oder phosphoreszierende Metallkomplexe, und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

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 die Suzuki-Polymerisation, die Yamamoto-Polymerisation; die Stille-Polymerisation; und die Hartwig-Buchwald-Polymerisation.

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, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether,

Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-Dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösemittel.

5

Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel. Wie solche

10 Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt.

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Abhängig von der Substitution werden

15 die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten eingesetzt.

15

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der Verbindung gemäß Formel (I) in einer elektronischen Vorrichtung. Dabei ist

20 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), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren,

25 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, wie bereits oben ausgeführt, eine elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I). Dabei ist die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt aus den oben genannten Vorrichtungen.

30

35

Besonders bevorzugt ist sie eine organische Elektrolumineszenz-
vorrichtung (OLED), enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine
emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine
organische Schicht, die eine emittierende Schicht, eine
lochtransportierende Schicht oder eine andere Schicht sein kann,
5 mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält.

Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische
Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese
sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Loch-
10 injektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten,
Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Elektronen-
blockierschichten, Excitonenblockierschichten, Zwischenschichten
(Interlayers), Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers)
und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen.

15 Die Abfolge der Schichten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung
enthaltend die Verbindung der Formel (I) ist bevorzugt die folgende:
Anode-Lochinjektionsschicht-Lochtransportschicht-wahlweise weitere
Lochtransportschicht(en)-wahlweise Elektronenblockierschicht-
20 emittierende Schicht-wahlweise Lochblockierschicht-
Elektronentransportschicht-Elektroneninjectionsschicht-Kathode. Es
können zusätzlich weitere Schichten in der OLED vorhanden sein.

25 Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann
mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen
diese Emissionsschichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissions-
maxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße
Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden
30 verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder
phosphoreszieren können und die blaues, grünes, gelbes, orangefarbenes
oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischicht-
systeme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei
Schichten blaue, grüne und orangefarbene oder rote Emission zeigen. Die
erfindungsgemäßen Verbindungen sind dabei bevorzugt in einer
35 Lochtransportschicht, Lochinjektionsschicht, Elektronenblockierschicht,

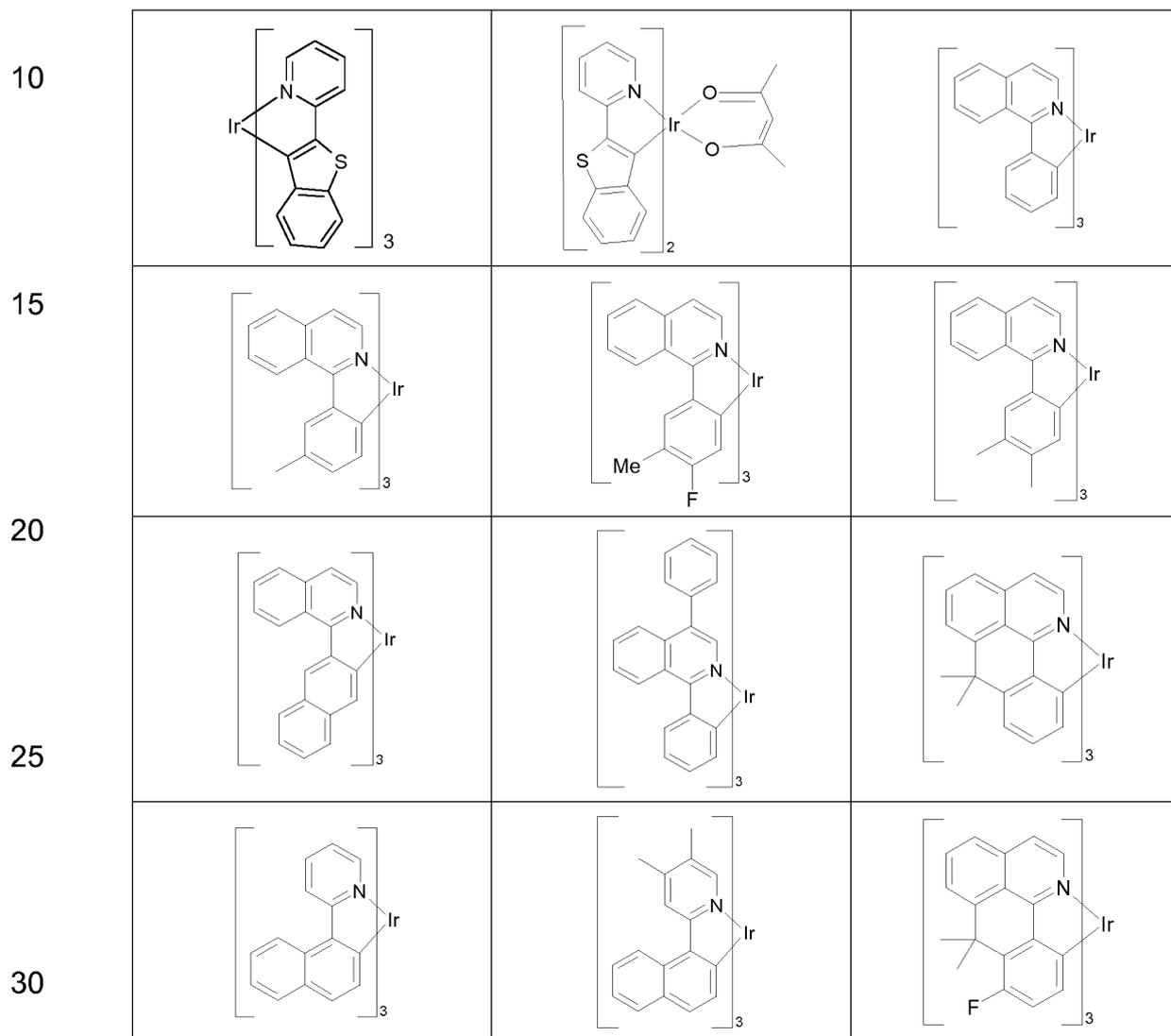
und/oder emittierenden Schicht vorhanden, besonders bevorzugt in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial, und/oder in einer Elektronenblockierschicht.

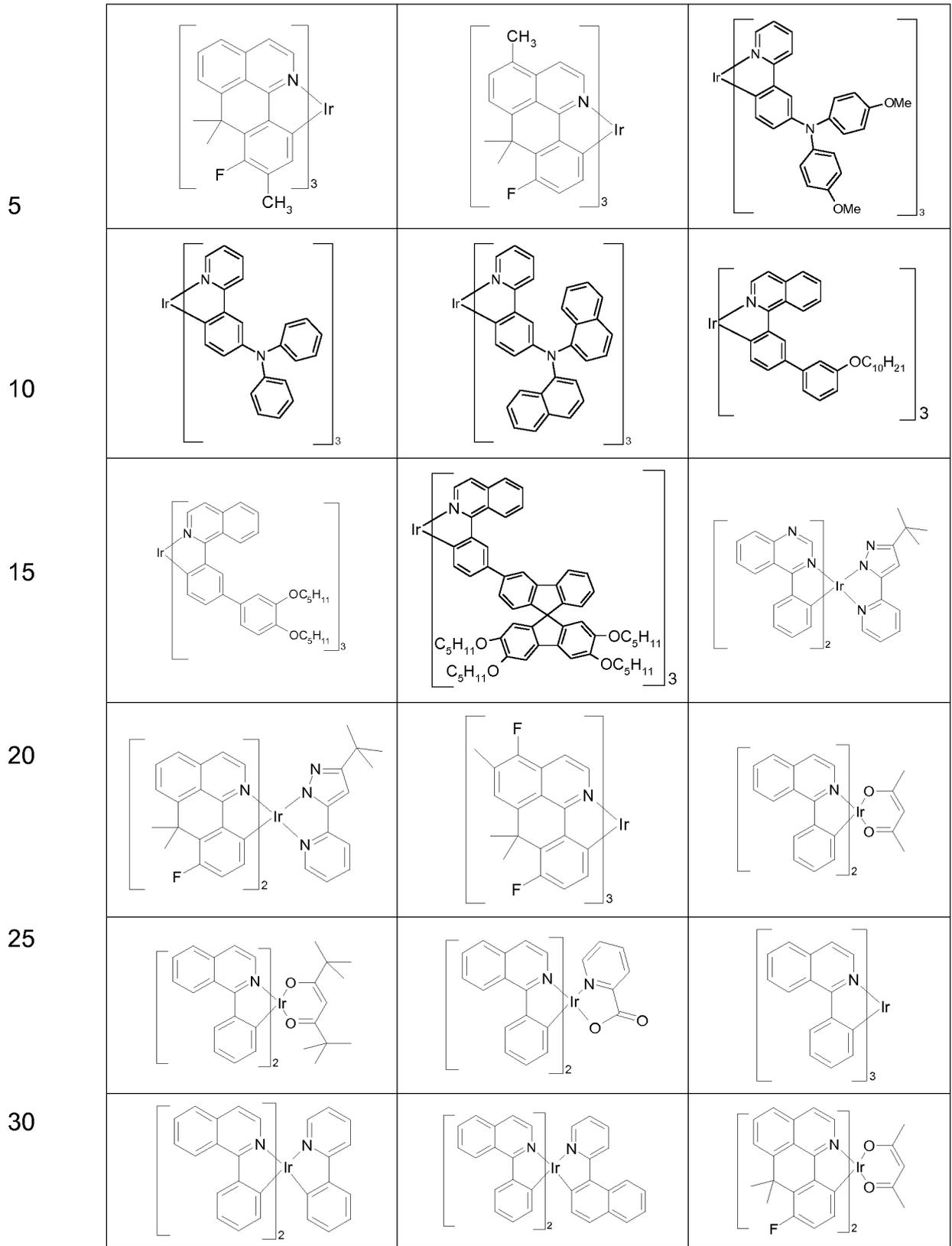
5 Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß Formel (I) in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend einen oder mehrere phosphoreszierende emittierende Verbindungen eingesetzt wird. Dabei kann die Verbindung in unterschiedlichen Schichten, bevorzugt in einer Lochtransportschicht, einer Elektronenblockierschicht, einer Lochinjektionsschicht, und/oder einer emittierenden Schicht enthalten sein.
10 Besonders bevorzugt ist sie in einer Elektronenblockierschicht oder in einer emittierenden Schicht in Kombination mit einer phosphoreszierenden emittierenden Verbindung enthalten. In letzterem Fall ist die phosphoreszierende emittierende Verbindung bevorzugt gewählt aus rot oder grün phosphoreszierenden emittierenden Verbindungen. Ganz
15 besonders bevorzugt ist sie in einer Elektronenblockierschicht enthalten.

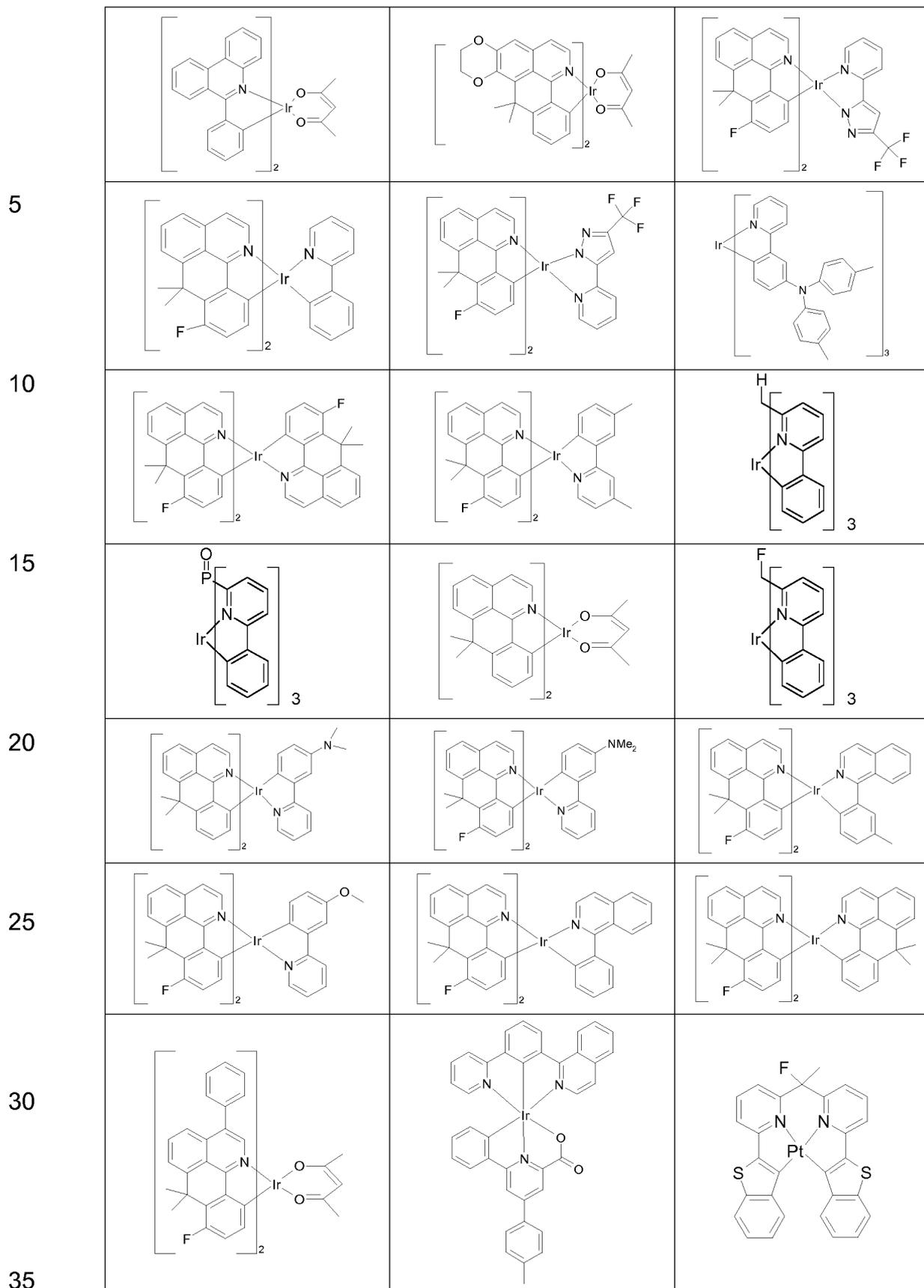
Vom Begriff phosphoreszierende emittierende Verbindungen sind typischerweise Verbindungen umfasst, bei denen die Lichtemission durch einen spin-verbotenen Übergang erfolgt, beispielsweise einen Übergang
20 aus einem angeregten Triplettzustand oder einem Zustand mit einer höheren Spinquantenzahl, beispielsweise einem Quintett-Zustand.

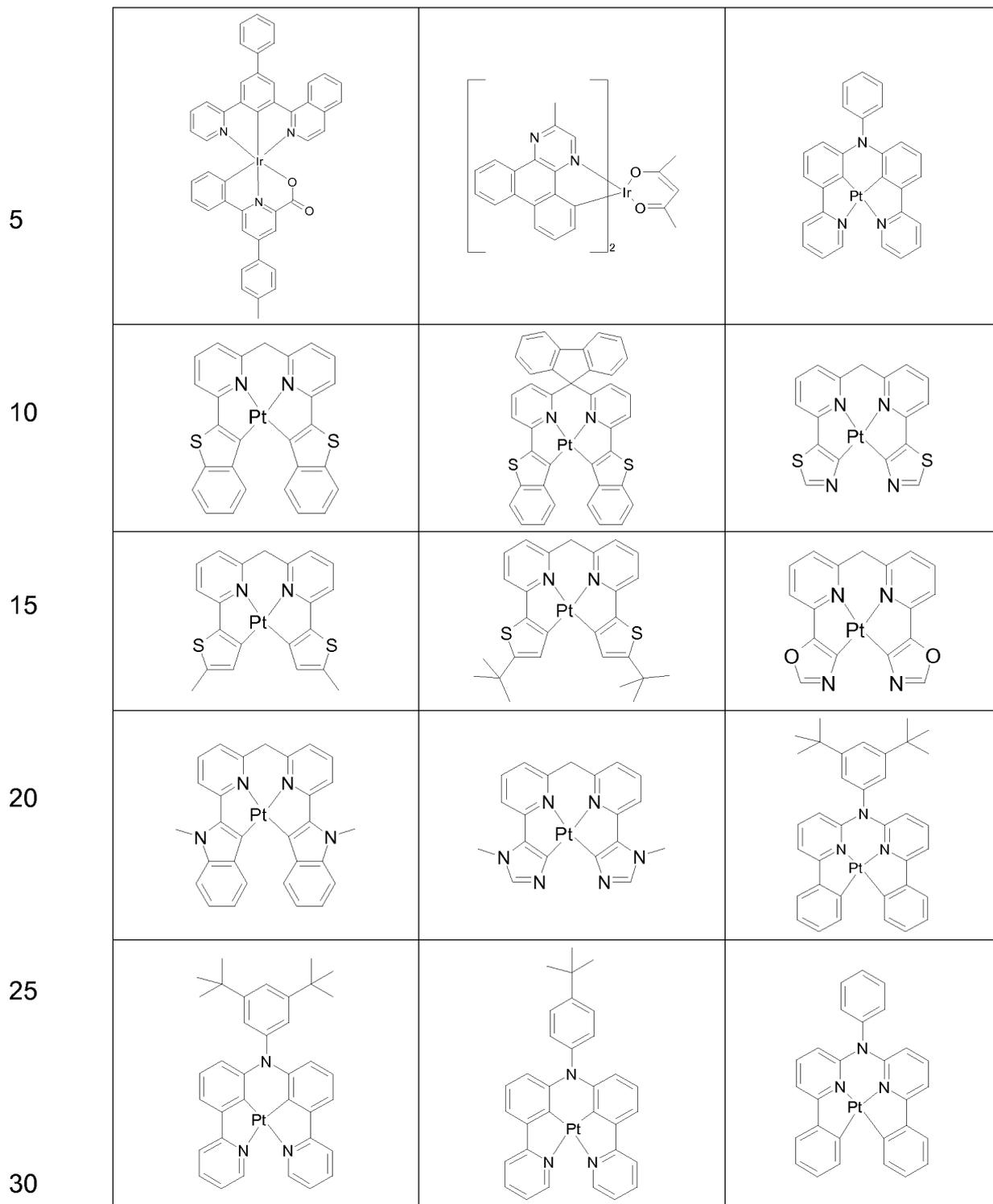
Als phosphoreszierende emittierende Verbindungen (= Triplettmitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung
25 Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als phosphoreszierende emittierende Verbindungen
30 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. Dabei werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als
35 phosphoreszierende emittierende Verbindungen angesehen.

Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (I) in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen einsetzen. Weitere Beispiele sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

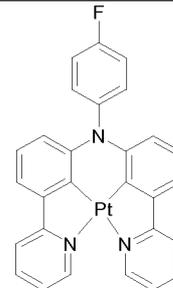
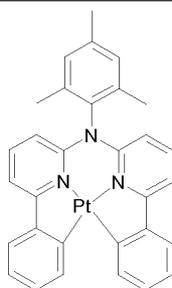
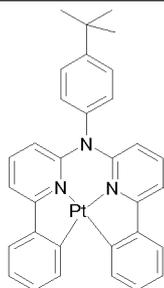




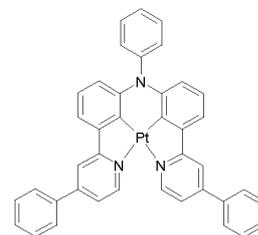
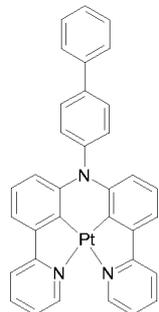
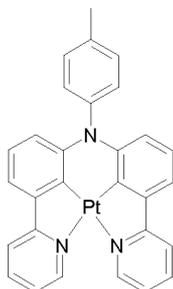




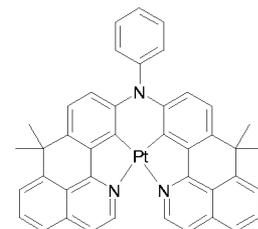
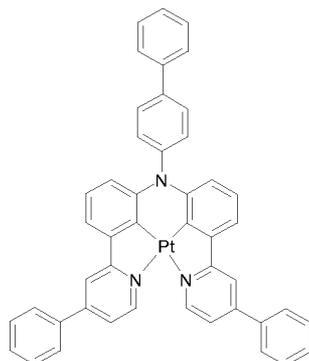
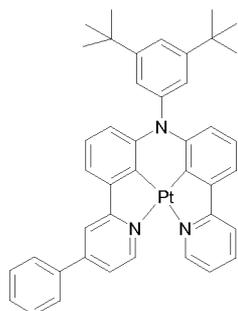
5



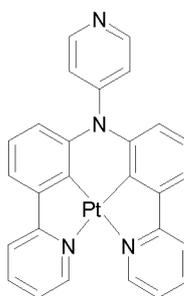
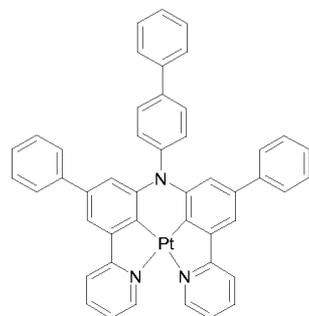
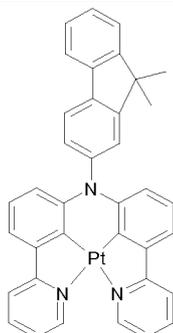
10



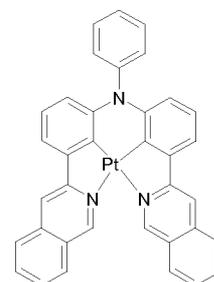
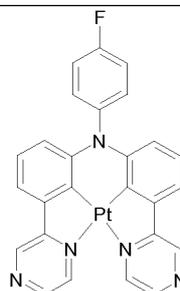
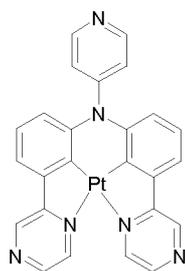
15



20

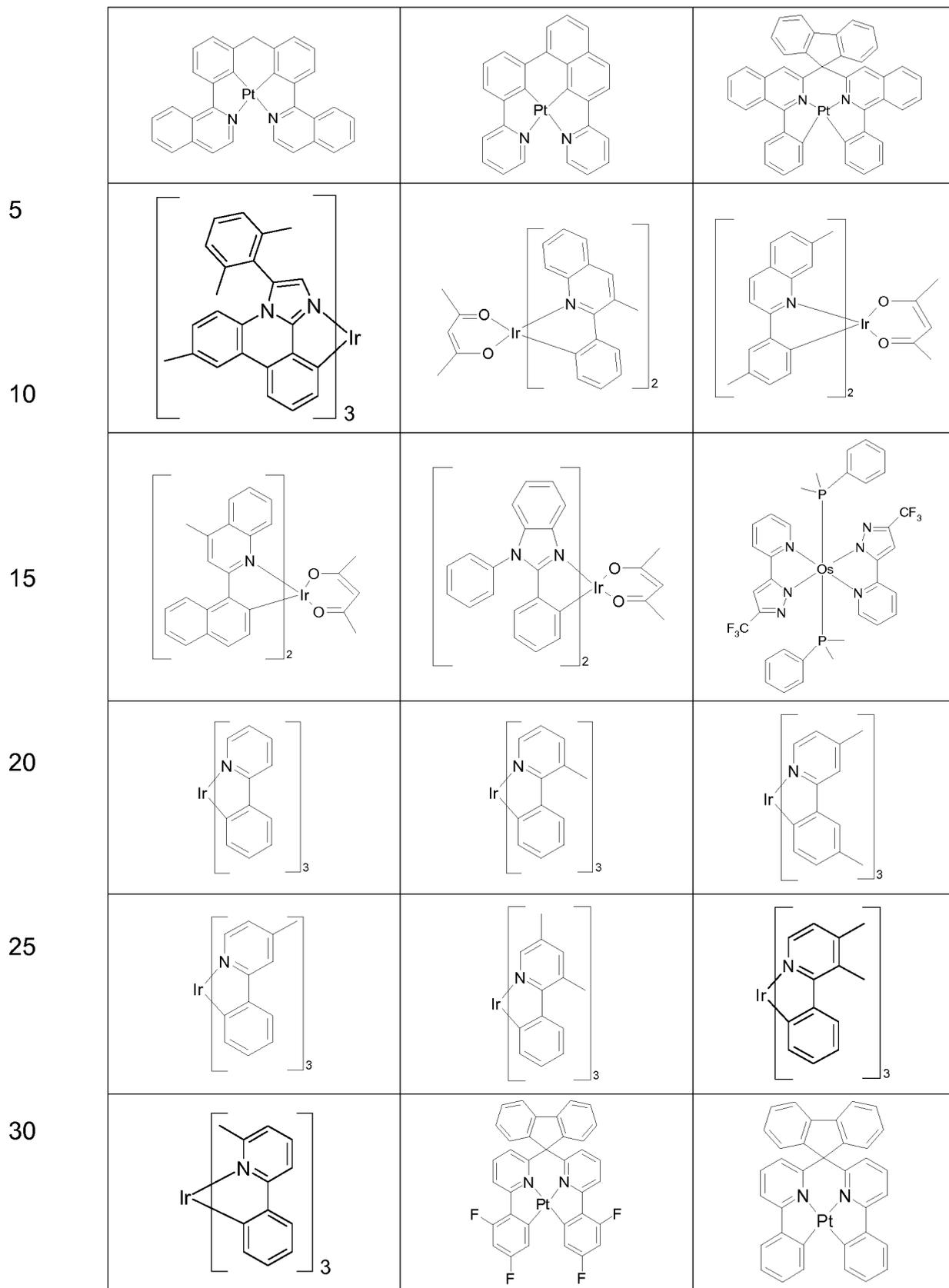


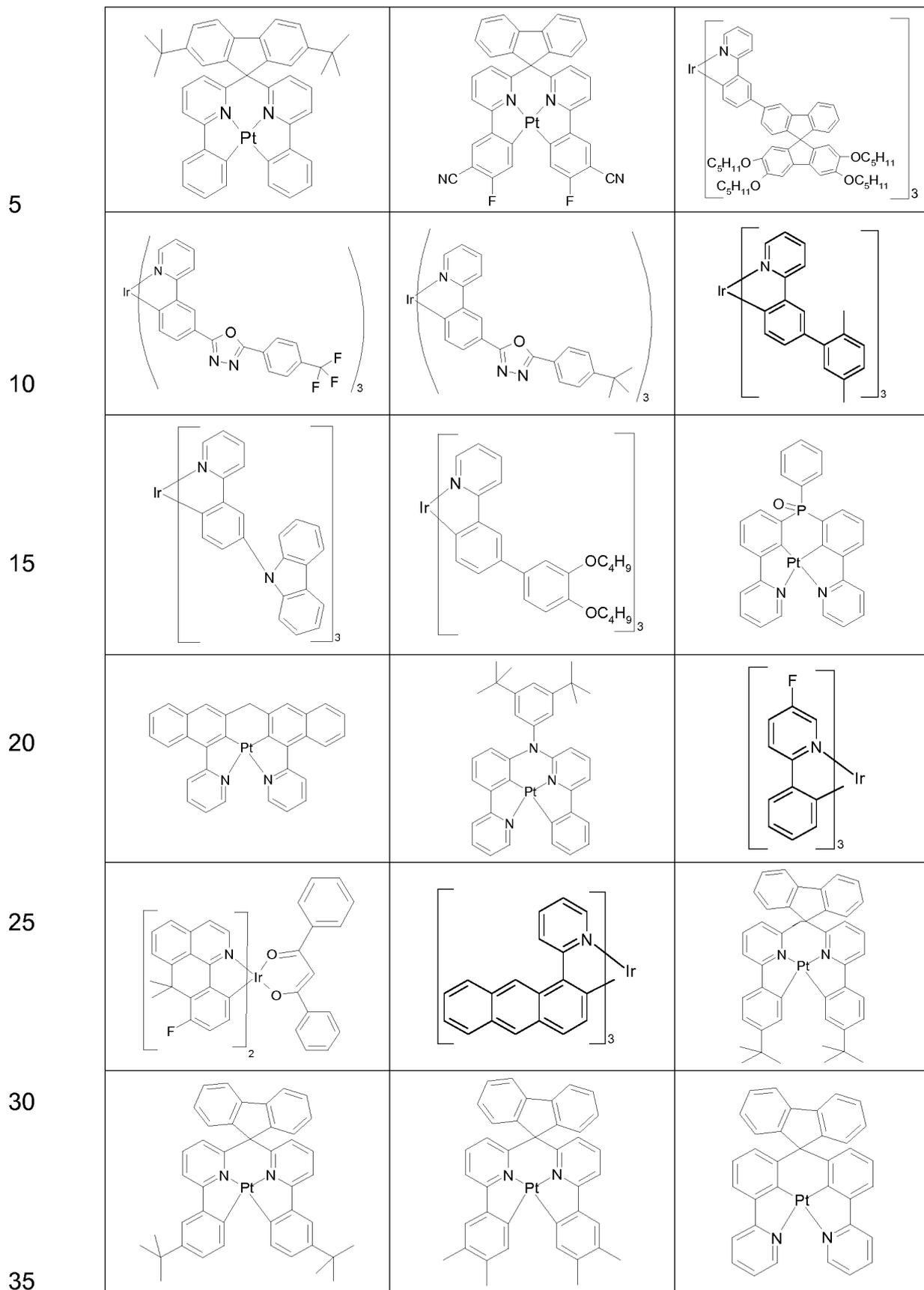
25

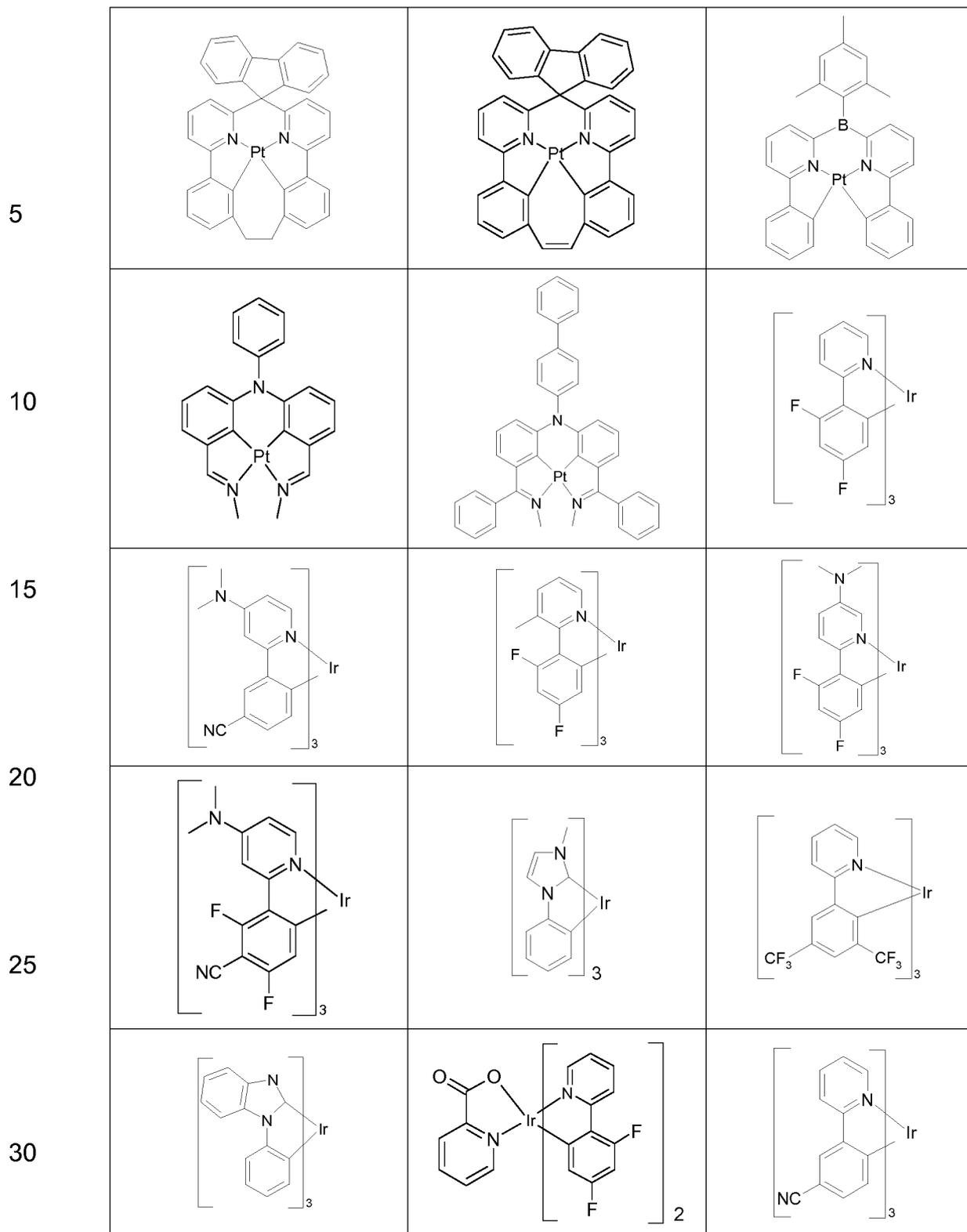


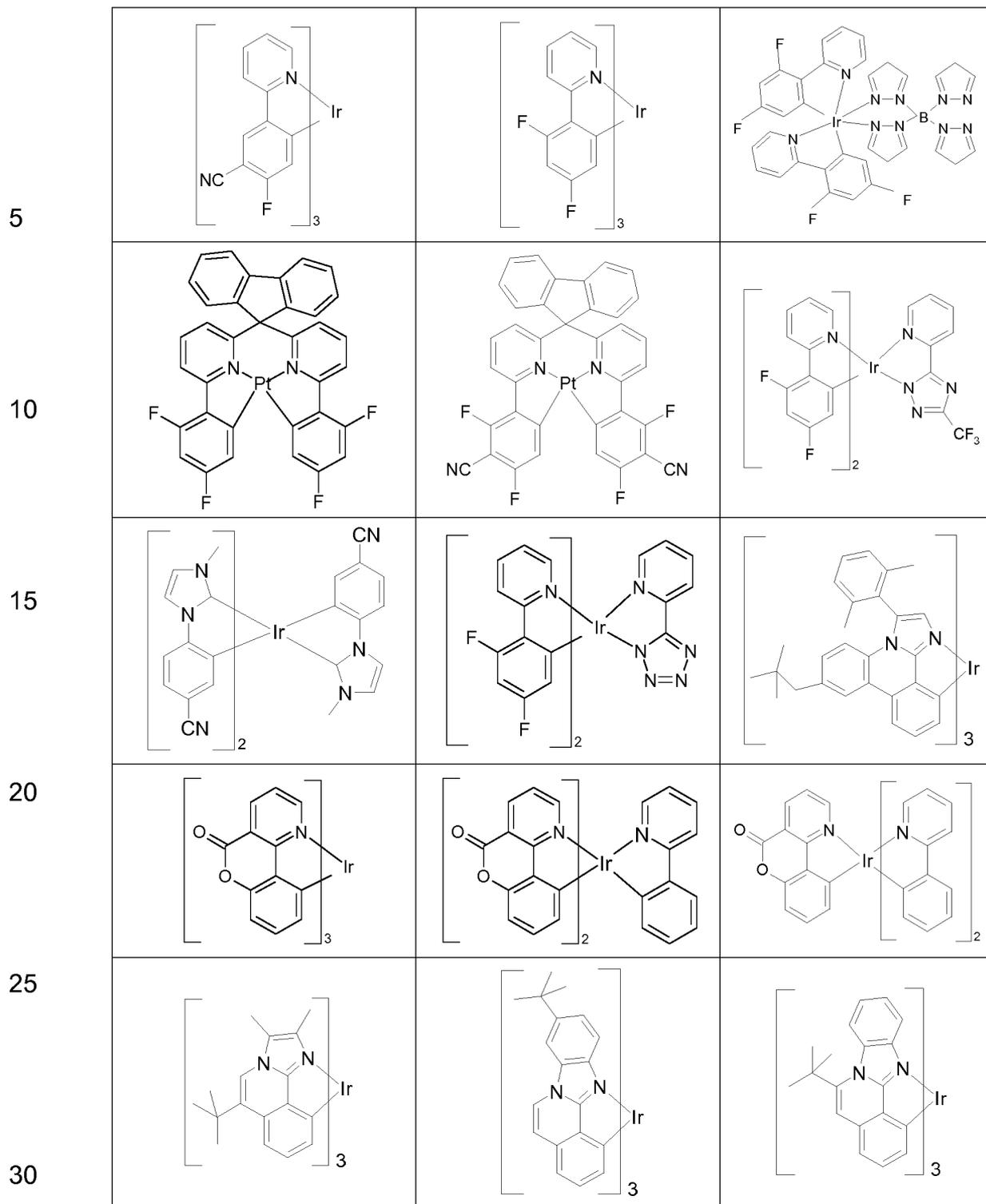
30

35

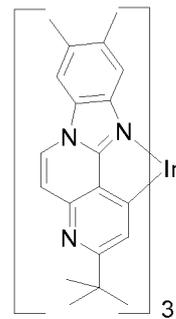
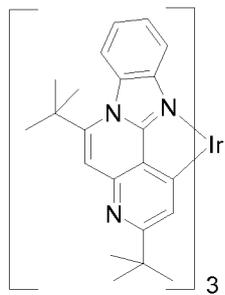
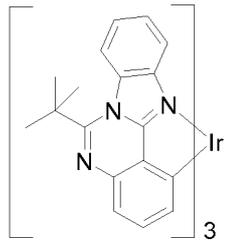




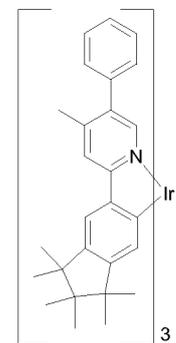
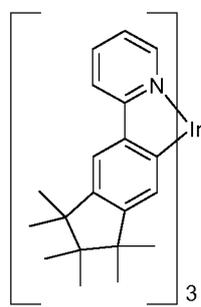
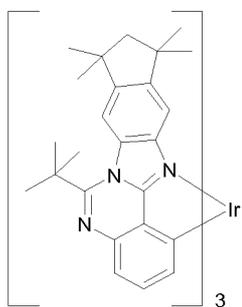




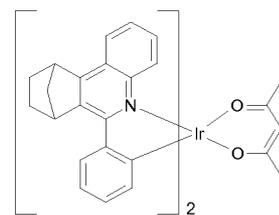
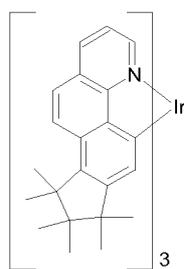
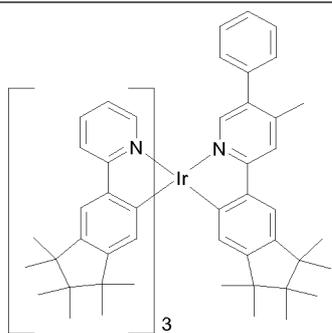
5



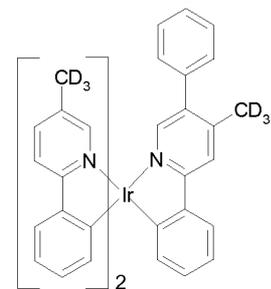
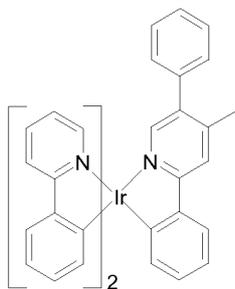
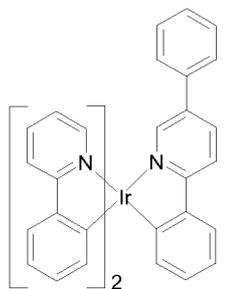
10



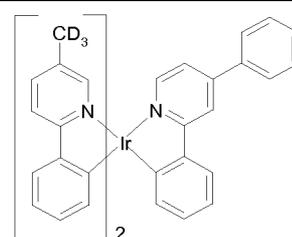
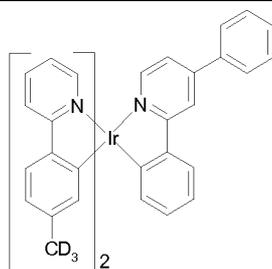
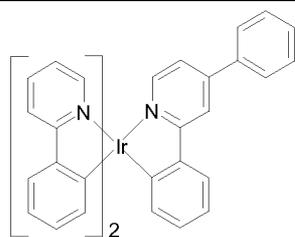
15



20

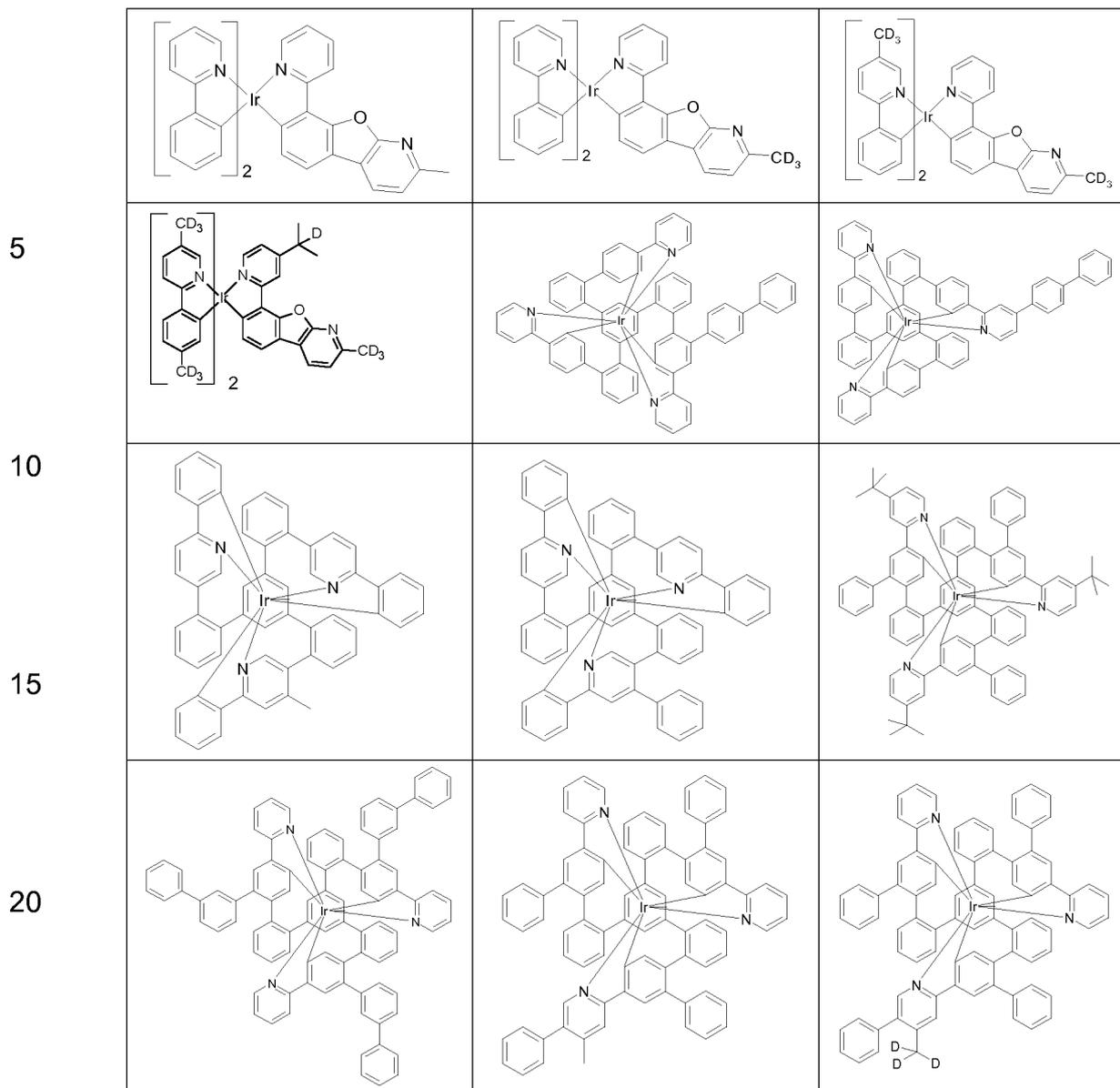


25



30

35



Des Weiteren können verwendet werden:

- | | | | | |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | CAS-1269508-30-6 | CAS-1989601-68-4 | CAS-1989602-19-8 | CAS-1989602-70-1 |
| | CAS-1215692-34-4 | CAS-1989601-69-5 | CAS-1989602-20-1 | CAS-1989602-71-2 |
| | CAS-1370364-40-1 | CAS-1989601-70-8 | CAS-1989602-21-2 | CAS-1989602-72-3 |
| 30 | CAS-1370364-42-3 | CAS-1989601-71-9 | CAS-1989602-22-3 | CAS-1989602-73-4 |
| | CAS-1989600-74-9 | CAS-1989601-72-0 | CAS-1989602-23-4 | CAS-1989602-74-5 |
| | CAS-1989600-75-0 | CAS-1989601-73-1 | CAS-1989602-24-5 | CAS-1989602-75-6 |
| | CAS-1989600-77-2 | CAS-1989601-74-2 | CAS-1989602-25-6 | CAS-1989602-76-7 |
| | CAS-1989600-78-3 | CAS-1989601-75-3 | CAS-1989602-26-7 | CAS-1989602-77-8 |
| | CAS-1989600-79-4 | CAS-1989601-76-4 | CAS-1989602-27-8 | CAS-1989602-78-9 |
| | CAS-1989600-82-9 | CAS-1989601-77-5 | CAS-1989602-28-9 | CAS-1989602-79-0 |
| | CAS-1989600-83-0 | CAS-1989601-78-6 | CAS-1989602-29-0 | CAS-1989602-80-3 |
| 35 | CAS-1989600-84-1 | CAS-1989601-79-7 | CAS-1989602-30-3 | CAS-1989602-82-5 |
| | CAS-1989600-85-2 | CAS-1989601-80-0 | CAS-1989602-31-4 | CAS-1989602-84-7 |

	CAS-1989600-86-3	CAS-1989601-81-1	CAS-1989602-32-5	CAS-1989602-85-8
	CAS-1989600-87-4	CAS-1989601-82-2	CAS-1989602-33-6	CAS-1989602-86-9
	CAS-1989600-88-5	CAS-1989601-83-3	CAS-1989602-34-7	CAS-1989602-87-0
	CAS-1989600-89-6	CAS-1989601-84-4	CAS-1989602-35-8	CAS-1989602-88-1
	CAS-1989601-11-7	CAS-1989601-85-5	CAS-1989602-36-9	CAS-1989604-00-3
	CAS-1989601-23-1	CAS-1989601-86-6	CAS-1989602-37-0	CAS-1989604-01-4
	CAS-1989601-26-4	CAS-1989601-87-7	CAS-1989602-38-1	CAS-1989604-02-5
	CAS-1989601-28-6	CAS-1989601-88-8	CAS-1989602-39-2	CAS-1989604-03-6
5	CAS-1989601-29-7	CAS-1989601-89-9	CAS-1989602-40-5	CAS-1989604-04-7
	CAS-1989601-33-3	CAS-1989601-90-2	CAS-1989602-41-6	CAS-1989604-05-8
	CAS-1989601-40-2	CAS-1989601-91-3	CAS-1989602-42-7	CAS-1989604-06-9
	CAS-1989601-41-3	CAS-1989601-92-4	CAS-1989602-43-8	CAS-1989604-07-0
	CAS-1989601-42-4	CAS-1989601-93-5	CAS-1989602-44-9	CAS-1989604-08-1
	CAS-1989601-43-5	CAS-1989601-94-6	CAS-1989602-45-0	CAS-1989604-09-2
	CAS-1989601-44-6	CAS-1989601-95-7	CAS-1989602-46-1	CAS-1989604-10-5
	CAS-1989601-45-7	CAS-1989601-96-8	CAS-1989602-47-2	CAS-1989604-11-6
10	CAS-1989601-46-8	CAS-1989601-97-9	CAS-1989602-48-3	CAS-1989604-13-8
	CAS-1989601-47-9	CAS-1989601-98-0	CAS-1989602-49-4	CAS-1989604-14-9
	CAS-1989601-48-0	CAS-1989601-99-1	CAS-1989602-50-7	CAS-1989604-15-0
	CAS-1989601-49-1	CAS-1989602-00-7	CAS-1989602-51-8	CAS-1989604-16-1
	CAS-1989601-50-4	CAS-1989602-01-8	CAS-1989602-52-9	CAS-1989604-17-2
	CAS-1989601-51-5	CAS-1989602-02-9	CAS-1989602-53-0	CAS-1989604-18-3
	CAS-1989601-52-6	CAS-1989602-03-0	CAS-1989602-54-1	CAS-1989604-19-4
	CAS-1989601-53-7	CAS-1989602-04-1	CAS-1989602-55-2	CAS-1989604-20-7
15	CAS-1989601-54-8	CAS-1989602-05-2	CAS-1989602-56-3	CAS-1989604-21-8
	CAS-1989601-55-9	CAS-1989602-06-3	CAS-1989602-57-4	CAS-1989604-22-9
	CAS-1989601-56-0	CAS-1989602-07-4	CAS-1989602-58-5	CAS-1989604-23-0
	CAS-1989601-57-1	CAS-1989602-08-5	CAS-1989602-59-6	CAS-1989604-24-1
	CAS-1989601-58-2	CAS-1989602-09-6	CAS-1989602-60-9	CAS-1989604-25-2
	CAS-1989601-59-3	CAS-1989602-10-9	CAS-1989602-61-0	CAS-1989604-26-3
	CAS-1989601-60-6	CAS-1989602-11-0	CAS-1989602-62-1	CAS-1989604-27-4
20	CAS-1989601-61-7	CAS-1989602-12-1	CAS-1989602-63-2	CAS-1989604-28-5
	CAS-1989601-62-8	CAS-1989602-13-2	CAS-1989602-64-3	CAS-1989604-29-6
	CAS-1989601-63-9	CAS-1989602-14-3	CAS-1989602-65-4	CAS-1989604-30-9
	CAS-1989601-64-0	CAS-1989602-15-4	CAS-1989602-66-5	CAS-1989604-31-0
	CAS-1989601-65-1	CAS-1989602-16-5	CAS-1989602-67-6	CAS-1989604-32-1
	CAS-1989601-66-2	CAS-1989602-17-6	CAS-1989602-68-7	CAS-1989604-33-2
	CAS-1989601-67-3	CAS-1989602-18-7	CAS-1989602-69-8	CAS-1989604-34-3
	CAS-1989604-35-4	CAS-1989604-88-7	CAS-1989605-52-8	CAS-1989606-07-6
25	CAS-1989604-36-5	CAS-1989604-89-8	CAS-1989605-53-9	CAS-1989606-08-7
	CAS-1989604-37-6	CAS-1989604-90-1	CAS-1989605-54-0	CAS-1989606-09-8
	CAS-1989604-38-7	CAS-1989604-92-3	CAS-1989605-55-1	CAS-1989606-10-1
	CAS-1989604-39-8	CAS-1989604-93-4	CAS-1989605-56-2	CAS-1989606-11-2
	CAS-1989604-40-1	CAS-1989604-94-5	CAS-1989605-57-3	CAS-1989606-12-3
	CAS-1989604-41-2	CAS-1989604-95-6	CAS-1989605-58-4	CAS-1989606-13-4
	CAS-1989604-42-3	CAS-1989604-96-7	CAS-1989605-59-5	CAS-1989606-14-5
	CAS-1989604-43-4	CAS-1989604-97-8	CAS-1989605-61-9	CAS-1989606-15-6
30	CAS-1989604-45-6	CAS-1989605-09-5	CAS-1989605-62-0	CAS-1989606-16-7
	CAS-1989604-46-7	CAS-1989605-10-8	CAS-1989605-63-1	CAS-1989606-17-8
	CAS-1989604-47-8	CAS-1989605-11-9	CAS-1989605-64-2	CAS-1989606-18-9
	CAS-1989604-48-9	CAS-1989605-13-1	CAS-1989605-65-3	CAS-1989606-19-0
	CAS-1989604-49-0	CAS-1989605-14-2	CAS-1989605-66-4	CAS-1989606-20-3
	CAS-1989604-50-3	CAS-1989605-15-3	CAS-1989605-67-5	CAS-1989606-21-4
	CAS-1989604-52-5	CAS-1989605-16-4	CAS-1989605-68-6	CAS-1989606-22-5
	CAS-1989604-53-6	CAS-1989605-17-5	CAS-1989605-69-7	CAS-1989606-23-6
35	CAS-1989604-54-7	CAS-1989605-18-6	CAS-1989605-70-0	CAS-1989606-24-7
	CAS-1989604-55-8	CAS-1989605-19-7	CAS-1989605-71-1	CAS-1989606-26-9

	CAS-1989604-56-9	CAS-1989605-20-0	CAS-1989605-72-2	CAS-1989606-27-0
	CAS-1989604-57-0	CAS-1989605-21-1	CAS-1989605-73-3	CAS-1989606-28-1
	CAS-1989604-58-1	CAS-1989605-22-2	CAS-1989605-74-4	CAS-1989606-29-2
	CAS-1989604-59-2	CAS-1989605-23-3	CAS-1989605-75-5	CAS-1989606-30-5
	CAS-1989604-60-5	CAS-1989605-24-4	CAS-1989605-76-6	CAS-1989606-31-6
	CAS-1989604-61-6	CAS-1989605-25-5	CAS-1989605-77-7	CAS-1989606-32-7
	CAS-1989604-62-7	CAS-1989605-26-6	CAS-1989605-78-8	CAS-1989606-33-8
	CAS-1989604-63-8	CAS-1989605-27-7	CAS-1989605-79-9	CAS-1989606-34-9
5	CAS-1989604-64-9	CAS-1989605-28-8	CAS-1989605-81-3	CAS-1989606-35-0
	CAS-1989604-65-0	CAS-1989605-29-9	CAS-1989605-82-4	CAS-1989606-36-1
	CAS-1989604-66-1	CAS-1989605-30-2	CAS-1989605-83-5	CAS-1989606-37-2
	CAS-1989604-67-2	CAS-1989605-31-3	CAS-1989605-84-6	CAS-1989606-38-3
	CAS-1989604-68-3	CAS-1989605-32-4	CAS-1989605-85-7	CAS-1989606-39-4
	CAS-1989604-69-4	CAS-1989605-33-5	CAS-1989605-86-8	CAS-1989606-40-7
	CAS-1989604-70-7	CAS-1989605-34-6	CAS-1989605-87-9	CAS-1989606-41-8
	CAS-1989604-71-8	CAS-1989605-35-7	CAS-1989605-88-0	CAS-1989606-42-9
10	CAS-1989604-72-9	CAS-1989605-36-8	CAS-1989605-89-1	CAS-1989606-43-0
	CAS-1989604-73-0	CAS-1989605-37-9	CAS-1989605-90-4	CAS-1989606-44-1
	CAS-1989604-74-1	CAS-1989605-38-0	CAS-1989605-91-5	CAS-1989606-45-2
	CAS-1989604-75-2	CAS-1989605-39-1	CAS-1989605-92-6	CAS-1989606-46-3
	CAS-1989604-76-3	CAS-1989605-40-4	CAS-1989605-93-7	CAS-1989606-48-5
	CAS-1989604-77-4	CAS-1989605-41-5	CAS-1989605-94-8	CAS-1989606-49-6
	CAS-1989604-78-5	CAS-1989605-42-6	CAS-1989605-95-9	CAS-1989606-53-2
	CAS-1989604-79-6	CAS-1989605-43-7	CAS-1989605-96-0	CAS-1989606-55-4
15	CAS-1989604-80-9	CAS-1989605-44-8	CAS-1989605-97-1	CAS-1989606-56-5
	CAS-1989604-81-0	CAS-1989605-45-9	CAS-1989605-98-2	CAS-1989606-61-2
	CAS-1989604-82-1	CAS-1989605-46-0	CAS-1989605-99-3	CAS-1989606-62-3
	CAS-1989604-83-2	CAS-1989605-47-1	CAS-1989606-00-9	CAS-1989606-63-4
	CAS-1989604-84-3	CAS-1989605-48-2	CAS-1989606-01-0	CAS-1989606-67-8
	CAS-1989604-85-4	CAS-1989605-49-3	CAS-1989606-04-3	CAS-1989606-69-0
	CAS-1989604-86-5	CAS-1989605-50-6	CAS-1989606-05-4	CAS-1989606-70-3
20	CAS-1989604-87-6	CAS-1989605-51-7	CAS-1989606-06-5	CAS-1989606-74-7
	CAS-1989658-39-0	CAS-2088184-56-7	CAS-2088185-07-1	CAS-2088185-66-2
	CAS-1989658-41-4	CAS-2088184-57-8	CAS-2088185-08-2	CAS-2088185-67-3
	CAS-1989658-43-6	CAS-2088184-58-9	CAS-2088185-09-3	CAS-2088185-68-4
	CAS-1989658-47-0	CAS-2088184-59-0	CAS-2088185-10-6	CAS-2088185-69-5
	CAS-1989658-49-2	CAS-2088184-60-3	CAS-2088185-11-7	CAS-2088185-70-8
	CAS-2088184-07-8	CAS-2088184-61-4	CAS-2088185-12-8	CAS-2088185-71-9
	CAS-2088184-08-9	CAS-2088184-62-5	CAS-2088185-13-9	CAS-2088185-72-0
25	CAS-2088184-09-0	CAS-2088184-63-6	CAS-2088185-14-0	CAS-2088185-73-1
	CAS-2088184-10-3	CAS-2088184-64-7	CAS-2088185-15-1	CAS-2088185-74-2
	CAS-2088184-11-4	CAS-2088184-65-8	CAS-2088185-16-2	CAS-2088185-75-3
	CAS-2088184-13-6	CAS-2088184-66-9	CAS-2088185-17-3	CAS-2088185-76-4
	CAS-2088184-14-7	CAS-2088184-67-0	CAS-2088185-18-4	CAS-2088185-77-5
	CAS-2088184-15-8	CAS-2088184-68-1	CAS-2088185-19-5	CAS-2088185-78-6
	CAS-2088184-16-9	CAS-2088184-69-2	CAS-2088185-20-8	CAS-2088185-79-7
	CAS-2088184-17-0	CAS-2088184-70-5	CAS-2088185-21-9	CAS-2088185-80-0
30	CAS-2088184-18-1	CAS-2088184-71-6	CAS-2088185-22-0	CAS-2088185-81-1
	CAS-2088184-19-2	CAS-2088184-72-7	CAS-2088185-23-1	CAS-2088185-82-2
	CAS-2088184-20-5	CAS-2088184-73-8	CAS-2088185-32-2	CAS-2088185-83-3
	CAS-2088184-21-6	CAS-2088184-74-9	CAS-2088185-33-3	CAS-2088185-84-4
	CAS-2088184-22-7	CAS-2088184-75-0	CAS-2088185-34-4	CAS-2088185-85-5
	CAS-2088184-23-8	CAS-2088184-76-1	CAS-2088185-35-5	CAS-2088185-86-6
	CAS-2088184-24-9	CAS-2088184-77-2	CAS-2088185-36-6	CAS-2088185-87-7
	CAS-2088184-25-0	CAS-2088184-78-3	CAS-2088185-37-7	CAS-2088185-88-8
35	CAS-2088184-26-1	CAS-2088184-79-4	CAS-2088185-38-8	CAS-2088185-89-9
	CAS-2088184-27-2	CAS-2088184-80-7	CAS-2088185-39-9	CAS-2088185-90-2

	CAS-2088184-28-3	CAS-2088184-81-8	CAS-2088185-40-2	CAS-2088185-91-3
	CAS-2088184-29-4	CAS-2088184-82-9	CAS-2088185-41-3	CAS-2088185-92-4
	CAS-2088184-30-7	CAS-2088184-83-0	CAS-2088185-42-4	CAS-2088185-93-5
	CAS-2088184-32-9	CAS-2088184-84-1	CAS-2088185-43-5	CAS-2088185-94-6
	CAS-2088184-34-1	CAS-2088184-85-2	CAS-2088185-44-6	CAS-2088185-95-7
	CAS-2088184-35-2	CAS-2088184-86-3	CAS-2088185-45-7	CAS-2088185-96-8
	CAS-2088184-36-3	CAS-2088184-87-4	CAS-2088185-46-8	CAS-2088185-97-9
	CAS-2088184-37-4	CAS-2088184-88-5	CAS-2088185-47-9	CAS-2088185-98-0
5	CAS-2088184-38-5	CAS-2088184-89-6	CAS-2088185-48-0	CAS-2088185-99-1
	CAS-2088184-39-6	CAS-2088184-90-9	CAS-2088185-49-1	CAS-2088185-00-7
	CAS-2088184-40-9	CAS-2088184-91-0	CAS-2088185-50-4	CAS-2088186-01-8
	CAS-2088184-41-0	CAS-2088184-92-1	CAS-2088185-51-5	CAS-2088186-02-9
	CAS-2088184-42-1	CAS-2088184-93-2	CAS-2088185-52-6	CAS-2088195-88-2
	CAS-2088184-43-2	CAS-2088184-94-3	CAS-2088185-53-7	CAS-2088195-89-3
	CAS-2088184-44-3	CAS-2088184-95-4	CAS-2088185-54-8	CAS-2088195-90-6
	CAS-2088184-45-4	CAS-2088184-96-5	CAS-2088185-55-9	CAS-2088195-91-7
10	CAS-2088184-46-5	CAS-2088184-97-6	CAS-2088185-56-0	CAS-861806-70-4
	CAS-2088184-47-6	CAS-2088184-98-7	CAS-2088185-57-1	CAS-1269508-30-6
	CAS-2088184-48-7	CAS-2088184-99-8	CAS-2088185-58-2	
	CAS-2088184-49-8	CAS-2088185-00-4	CAS-2088185-59-3	
	CAS-2088184-50-1	CAS-2088185-01-5	CAS-2088185-60-6	
	CAS-2088184-51-2	CAS-2088185-02-6	CAS-2088185-61-7	
	CAS-2088184-52-3	CAS-2088185-03-7	CAS-2088185-62-8	
	CAS-2088184-53-4	CAS-2088185-04-8	CAS-2088185-63-9	
15	CAS-2088184-54-5	CAS-2088185-05-9	CAS-2088185-64-0	
	CAS-2088184-55-6	CAS-2088185-06-0	CAS-2088185-65-1	

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

20 Die Verbindungen liegen dann bevorzugt in einer lochtransportierenden Schicht vor. Bevorzugte Ausführungsformen von lochtransportierenden Schichten sind Lochtransportschichten, Elektronenblockierschichten und Lochinjektionsschichten. Wenn die Verbindung der Formel (I) in einer lochtransportierenden Schicht vorliegt, ist diese bevorzugt eine

25 elektronenblockierende Schicht. Diese grenzt bevorzugt anodenseitig direkt an die emittierende Schicht an.

Eine Lochtransportschicht gemäß der vorliegenden Anmeldung ist eine Schicht mit lochtransportierender Funktion, welche sich zwischen Anode

30 und emittierender Schicht befindet. Insbesondere ist es eine lochtransportierende Schicht, die keine Lochinjektionsschicht und keine Elektronenblockierschicht ist.

Lochinjektionsschichten und Elektronenblockierschichten werden im Sinne

35 der vorliegenden Anmeldung als spezielle Ausführungsformen von

lochtransportierenden Schichten verstanden. Eine Lochinjektionsschicht ist dabei im Fall von mehreren lochtransportierenden Schichten zwischen Anode und emittierender Schicht eine lochtransportierende Schicht, welche sich direkt an die Anode anschließt oder nur durch eine einzelne Beschichtung der Anode von ihr getrennt ist. Eine

5 Elektronenblockierschicht ist im Fall von mehreren lochtransportierenden Schichten zwischen Anode und emittierender Schicht diejenige lochtransportierende Schicht, welche sich direkt anodenseitig an die emittierende Schicht anschließt. Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße OLED zwei, drei oder vier lochtransportierende Schichten zwischen Anode

10 und emittierender Schicht, von denen bevorzugt mindestens eine eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält, besonders bevorzugt genau eine oder zwei eine Verbindung gemäß Formel (I) enthalten.

Wird die Verbindung gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht, einer Lochinjektionsschicht oder einer

15 Elektronenblockierschicht eingesetzt, so kann die Verbindung als Reinmaterial, d.h. in einem Anteil von 100 %, in der Lochtransportschicht eingesetzt werden, oder sie kann in Kombination mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen eingesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten

20 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.

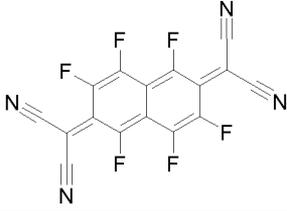
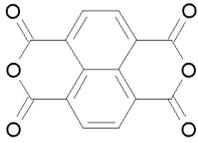
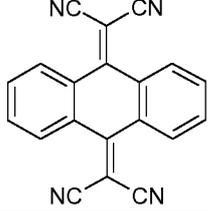
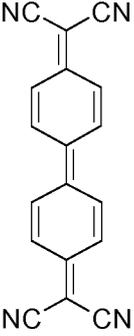
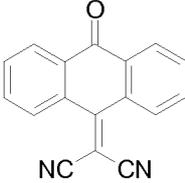
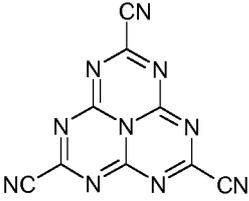
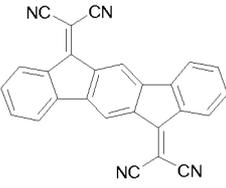
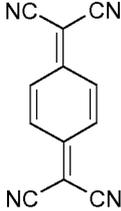
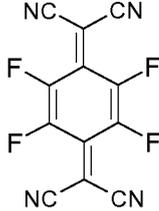
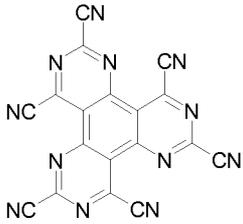
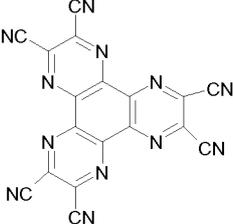
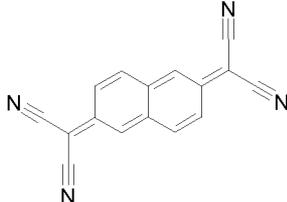
25 Besonders bevorzugt als p-Dotanden sind Chinodimethanverbindungen, Azaindenofluorendione, Azaphenalene, Azatriphenylene, I₂, Metallhalogenide, bevorzugt Übergangsmetallhalogenide, Metalloxide, bevorzugt Metalloxide enthaltend mindestens ein Übergangsmetall oder

30 ein Metall der 3. Hauptgruppe, und Übergangsmetallkomplexe, bevorzugt Komplexe von Cu, Co, Ni, Pd und Pt mit Liganden enthaltend mindestens ein Sauerstoffatom als Bindungsstelle. Bevorzugt sind weiterhin Übergangsmetalloxide als Dotanden, bevorzugt Oxide von Rhenium, Molybdän und Wolfram, besonders bevorzugt Re₂O₇, MoO₃, WO₃ und

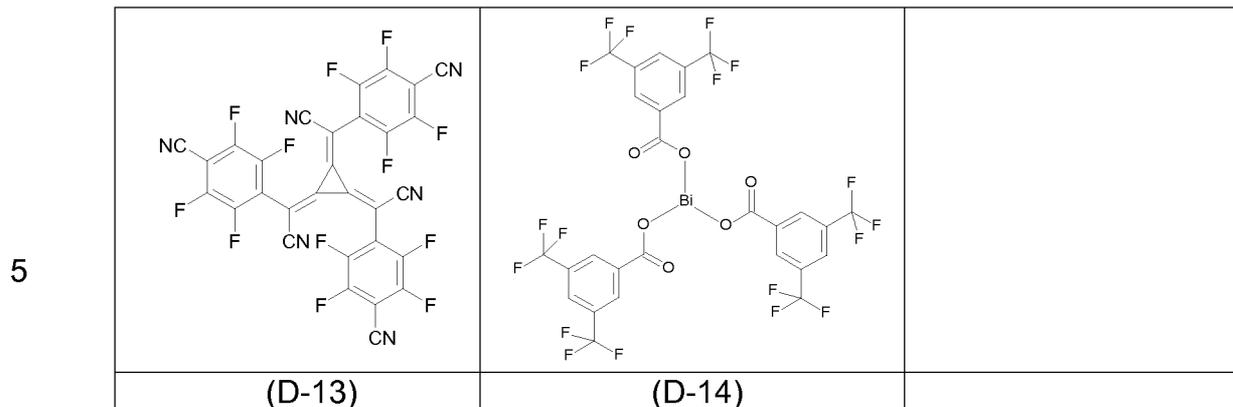
35 ReO₃.

Die p-Dotanden liegen bevorzugt weitgehend gleichmäßig verteilt in den p-dotierten Schichten vor. Dies kann beispielsweise durch Co-Verdampfung des p-Dotanden und der Lochtransportmaterial-Matrix erreicht werden.

5 Bevorzugt sind als p-Dotanden insbesondere die folgenden Verbindungen:

10			
	(D-1)	(D-2)	(D-3)
15			
	(D-4)	(D-5)	(D-6)
20			
	(D-7)	(D-8)	(D-9)
25			
30	(D-10)	(D-11)	(D-12)

- 99 -



10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial in Kombination mit einem Hexaazatriphenylenderivat in einer OLED verwendet. Besonders bevorzugt wird das Hexaazatriphenylenderivat dabei in einer separaten Schicht eingesetzt.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verbindung der Formel (I) in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial in Kombination mit einer oder mehreren emittierenden Verbindungen, vorzugsweise phosphoreszierenden emittierenden Verbindungen,
 20 eingesetzt. Die phosphoreszierenden emittierenden Verbindungen sind dabei bevorzugt gewählt aus rot phosphoreszierenden und grün phosphoreszierenden Verbindungen.

25 Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht beträgt in diesem Fall zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-% und besonders bevorzugt zwischen 85.0 und 97.0 Vol.-%.

30 Entsprechend beträgt der Anteil der emittierenden Verbindung zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-% und besonders bevorzugt zwischen 3.0 und 15.0 Vol.-%.

35 Eine emittierende Schicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch Systeme umfassend mehrere Matrixmaterialien (Mixed-Matrix-Systeme) und/oder mehrere emittierende Verbindungen enthalten. Auch in diesem Fall sind die emittierenden Verbindungen im Allgemeinen diejenigen Verbindungen, deren Anteil im System der kleinere

ist und die Matrixmaterialien sind diejenigen Verbindungen, deren Anteil im System der größere ist. In Einzelfällen kann jedoch der Anteil eines einzelnen Matrixmaterials im System kleiner sein als der Anteil einer einzelnen emittierenden Verbindung.

5 Es ist bevorzugt, dass die Verbindungen gemäß Formel (I) als eine Komponente von Mixed-Matrix-Systemen, bevorzugt für phosphoreszierende Emitter, verwendet werden. Die Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei verschiedene
10 Matrixmaterialien. Bevorzugt stellt dabei eines der beiden Materialien ein Material mit lochtransportierenden Eigenschaften und das andere Material ein Material mit elektronentransportierenden Eigenschaften dar. Die Verbindung der Formel (I) stellt dabei bevorzugt das Matrixmaterial mit lochtransportierenden Eigenschaften dar. Entsprechend ist, wenn die
15 Verbindung der Formel (I) als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in der emittierenden Schicht einer OLED eingesetzt wird, eine zweite Matrixverbindung in der emittierenden Schicht vorhanden, die elektronentransportierende Eigenschaften aufweist. Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können dabei in einem
20 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.

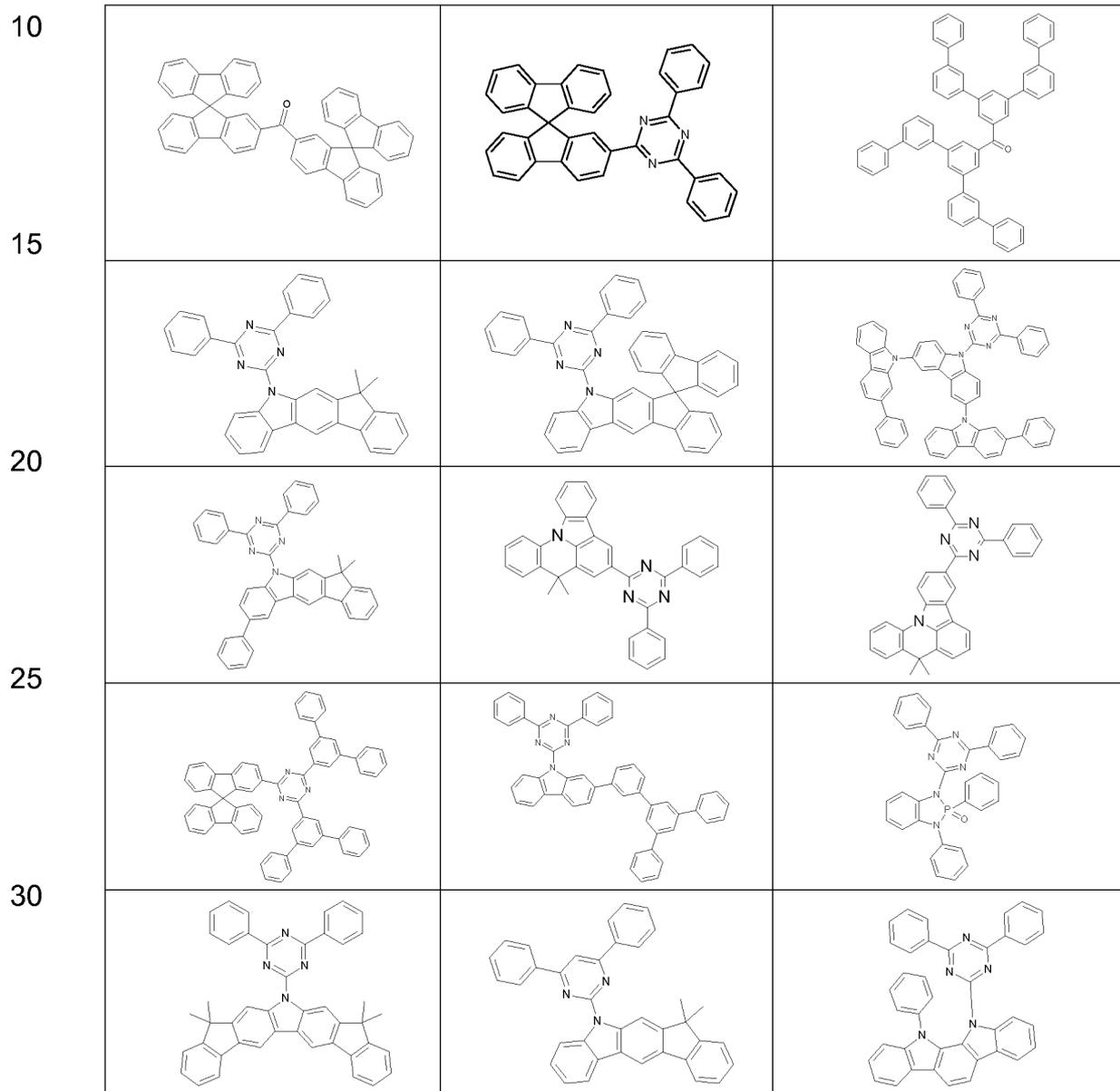
Die gewünschten elektronentransportierenden und lochtransportierenden Eigenschaften der Mixed-Matrix-Komponenten können jedoch auch
25 hauptsächlich oder vollständig in einer einzigen Mixed-Matrix-Komponente vereinigt sein, wobei die weitere bzw. die weiteren Mixed-Matrix-Komponenten andere Funktionen erfüllen.

Die Mixed-Matrix-Systeme können einen oder mehrere emittierende
30 Verbindungen umfassen, bevorzugt eine oder mehrere phosphoreszierende emittierende Verbindungen. Allgemein werden Mixed-Matrix-Systeme bevorzugt in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt.

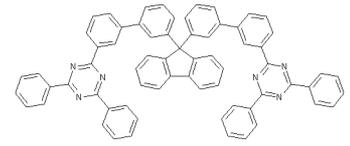
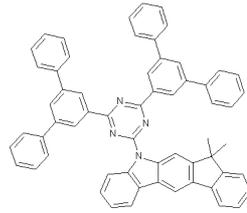
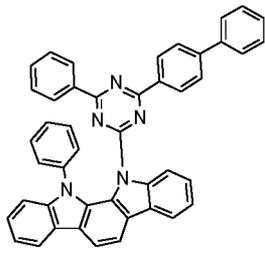
35

- 101 -

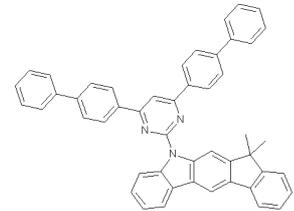
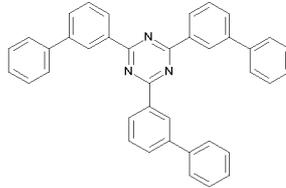
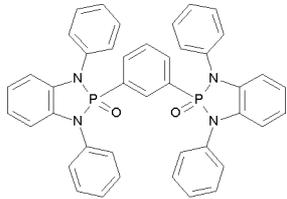
Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixkomponenten eines Mixed-Matrix-Systems verwendet werden können, sind ausgewählt aus den unten angegebenen bevorzugten Matrixmaterialien für phosphoreszierende emittierende Verbindungen, darunter insbesondere aus denjenigen, die elektronentransportierende Eigenschaften aufweisen. Besonders bevorzugte Matrixmaterialien, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixkomponenten eines Mixed-Matrix-Systems verwendet werden können, sind die folgenden Materialien:



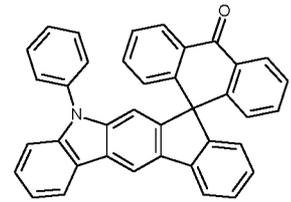
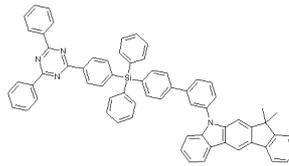
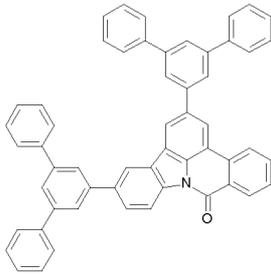
5



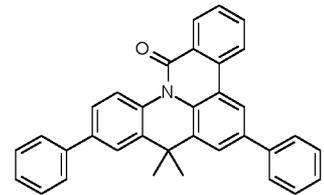
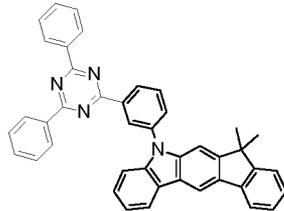
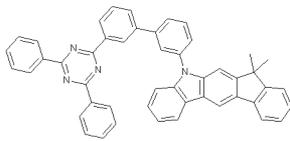
10



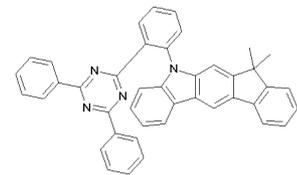
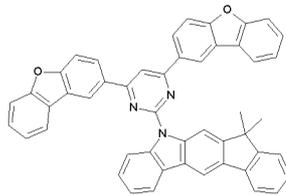
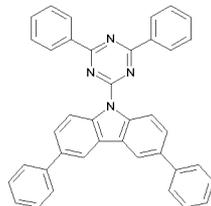
15



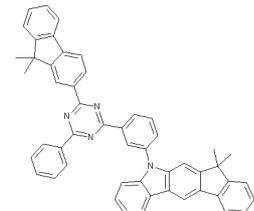
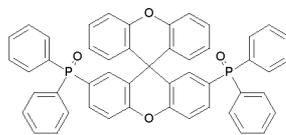
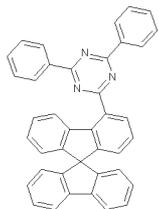
20



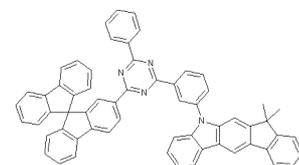
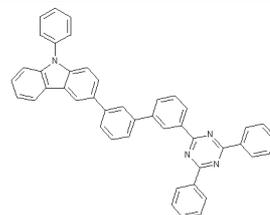
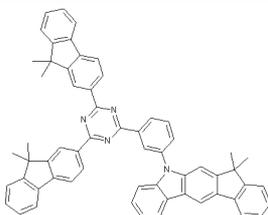
25



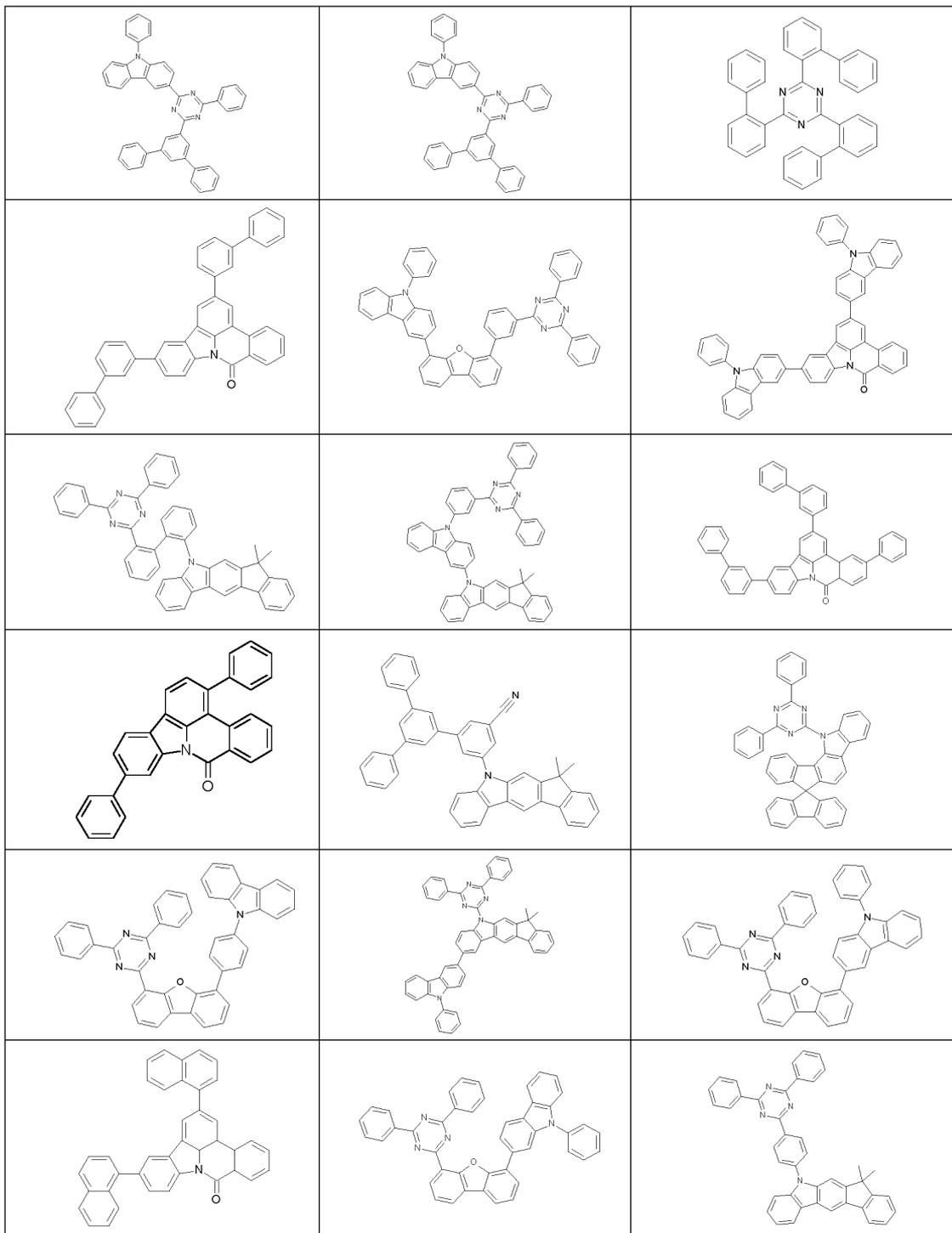
30



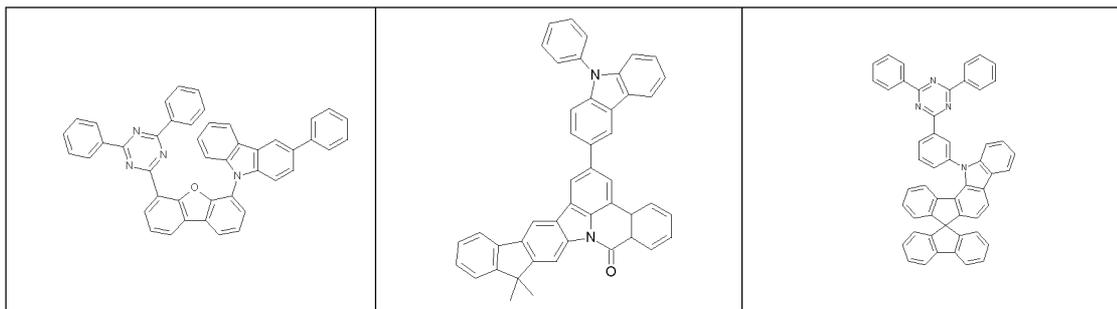
35



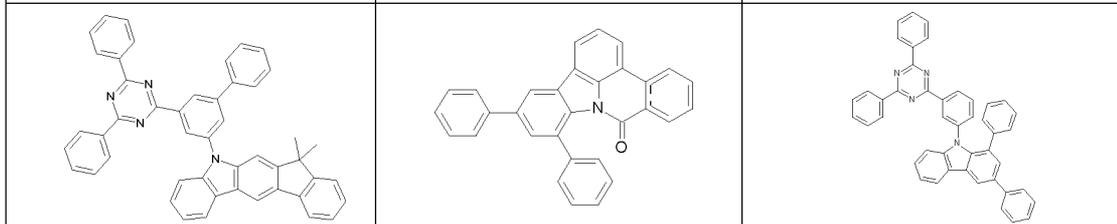
5
10
15
20
25
30
35



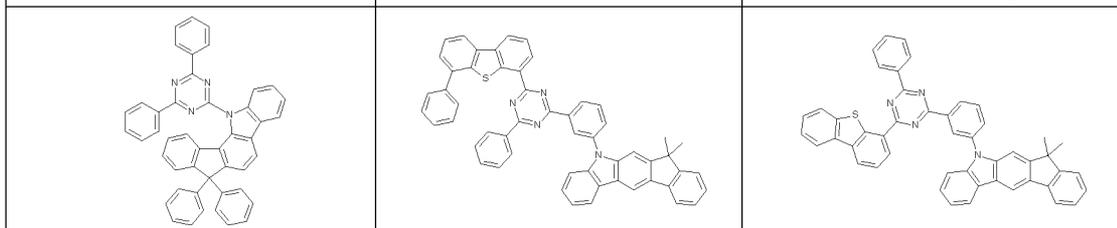
5



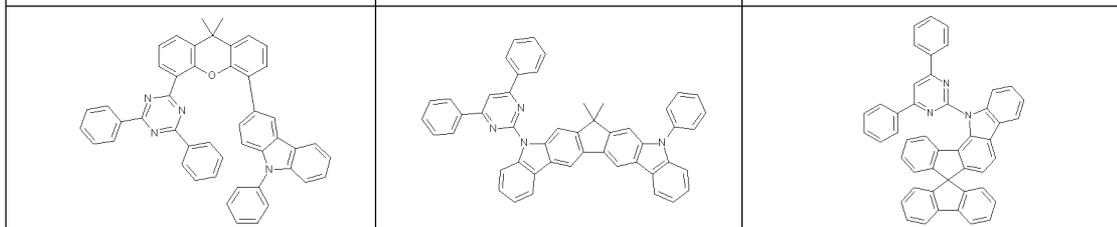
10



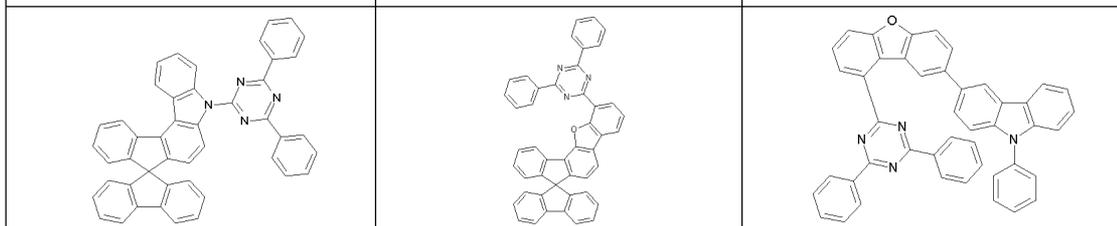
15



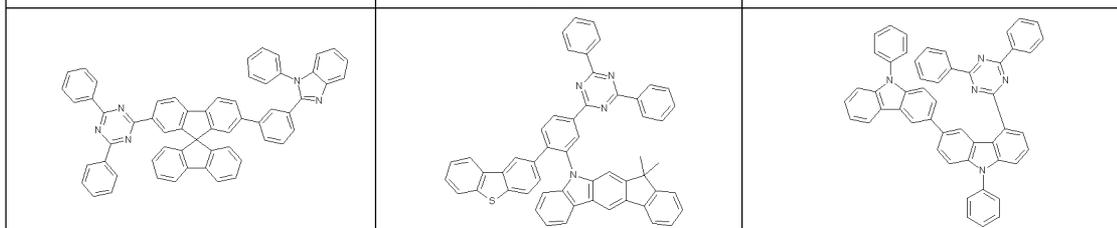
20



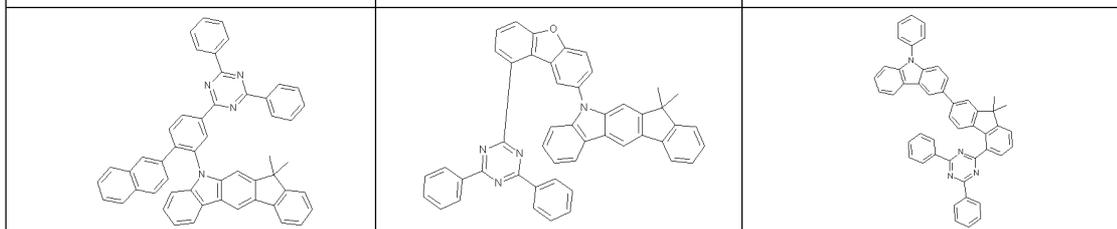
25



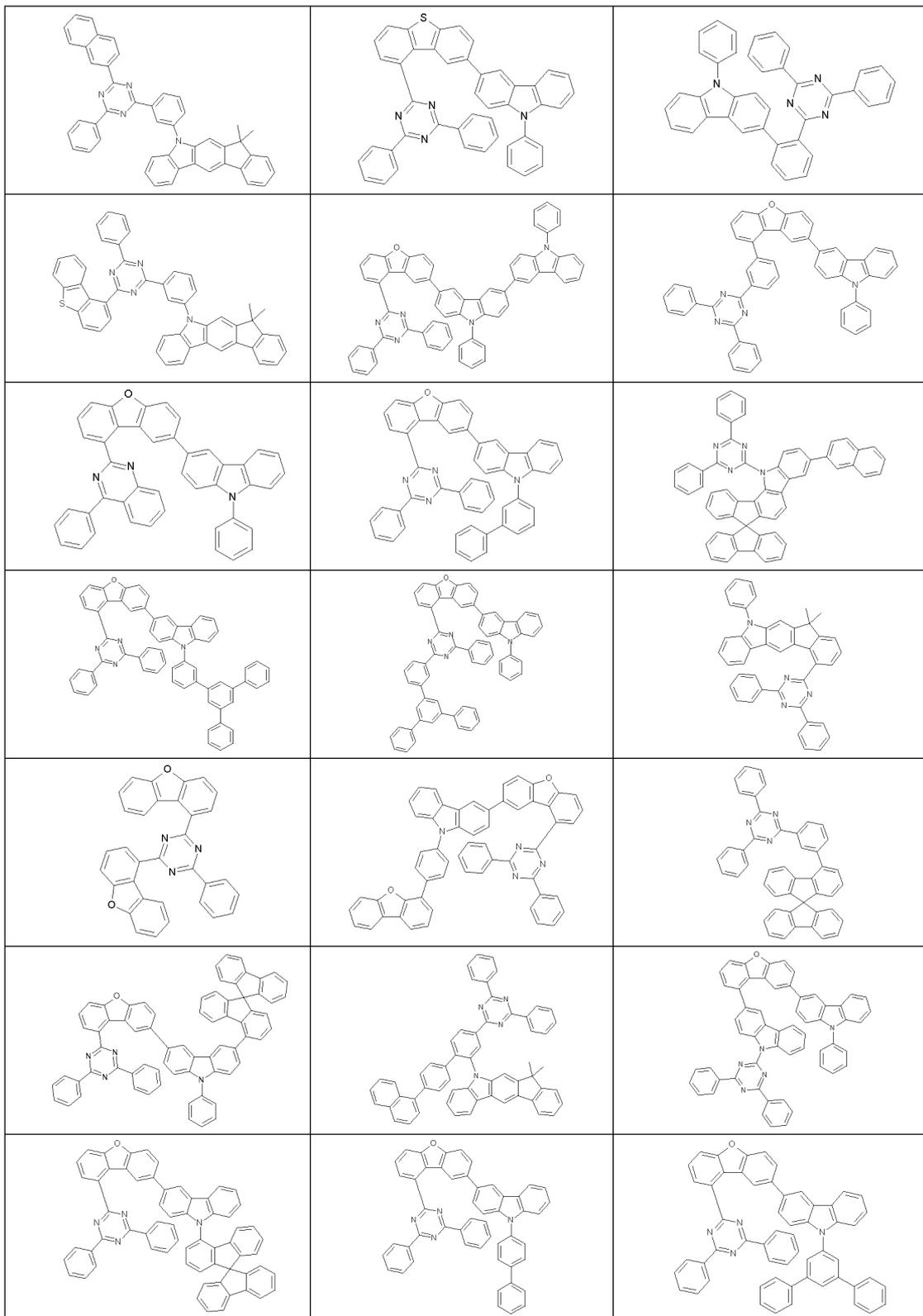
30



35



5



35

5

35

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen für die verschiedenen Funktionsmaterialien der elektronischen Vorrichtung aufgeführt.

5 Bevorzugte fluoreszierende emittierende Verbindungen sind ausgewählt aus der Klasse der Arylamine. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder hetero-

10 aromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter

15 einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position.

20 Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte emittierende Verbindungen sind Indenofluorenamine bzw. -diamine, Benzoidenofluorenamine bzw. -diamine, und Dibenzoidenofluorenamine bzw. -diamine, sowie Indenofluorenderivate mit

25 kondensierten Arylgruppen. Ebenfalls bevorzugt sind Pyren-Arylamine, Benzoidenofluoren-Amine, Benzofluoren-Amine, erweiterte Benzoidenofluorene, Phenoxazine, und Fluoren-Derivate, die mit Furan-Einheiten oder mit Thiophen-Einheiten verbunden sind.

30 Als Matrixmaterialien, bevorzugt für fluoreszierende emittierende Verbindungen, kommen Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren oder

35 Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend

kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi), der polypodalen Metallkomplexe, der lochleitenden Verbindungen, der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide und Sulfoxide, der Atropisomere, der Boronsäure-

5 Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrix-

10 materialien 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.

15 Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende emittierende Verbindungen sind neben den Verbindungen der Formel (I) aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, Triarylamine, Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, Indenocarbazolderivate, Azacarbazolderivate, bipolare Matrixmaterialien,

20 Silane, Azaborole oder Boronester, Triazinderivate, Zinkkomplexe, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, Diazaphosphol-Derivate, überbrückte Carbazol-Derivate, Triphenylenderivate und Lactame.

Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw.

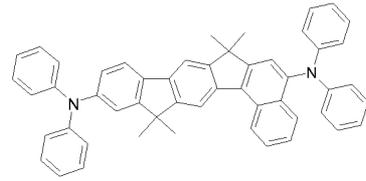
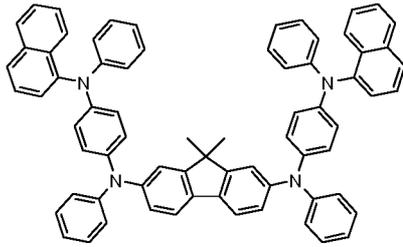
25 Lochtransportschicht bzw. Elektronenblockierschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung verwendet werden können, sind neben den Verbindungen der Formel (I) beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie

30 gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

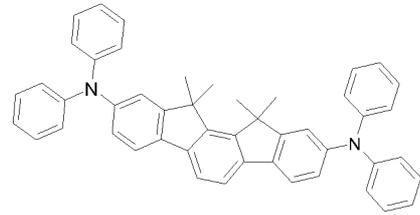
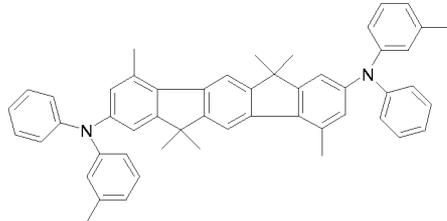
Bevorzugte Materialien für lochtransportierende Schichten der OLEDs sind die folgenden Materialien:

35

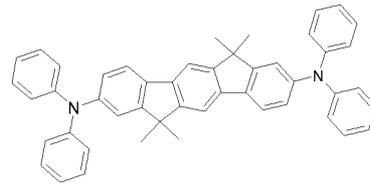
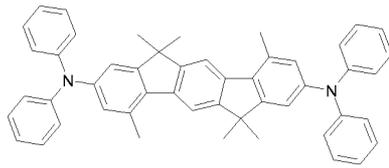
5



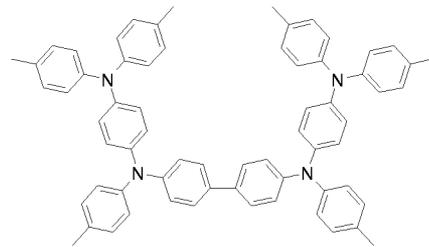
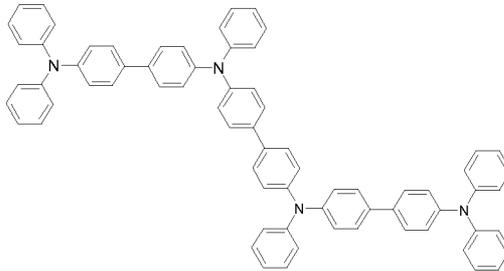
10



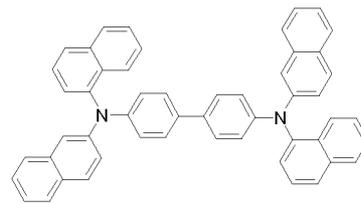
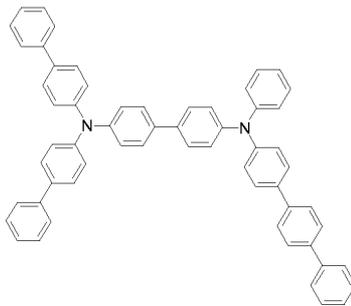
15



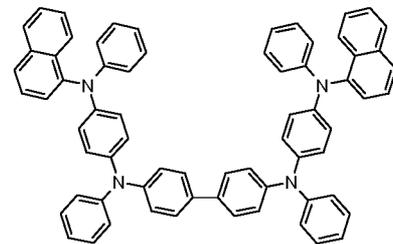
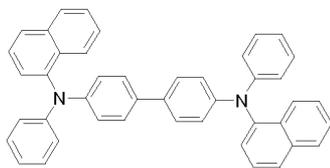
20



25

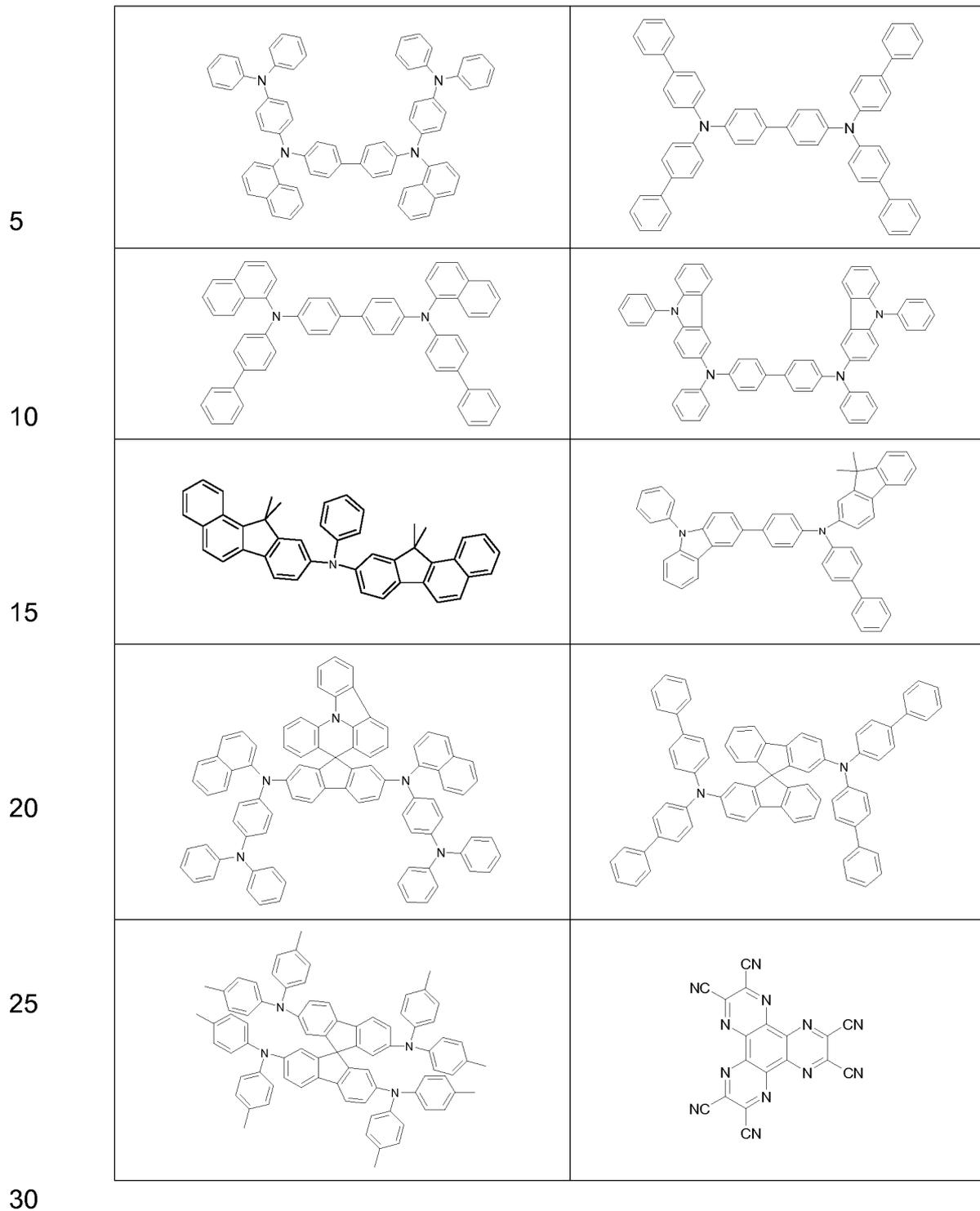


30



35

- 110 -

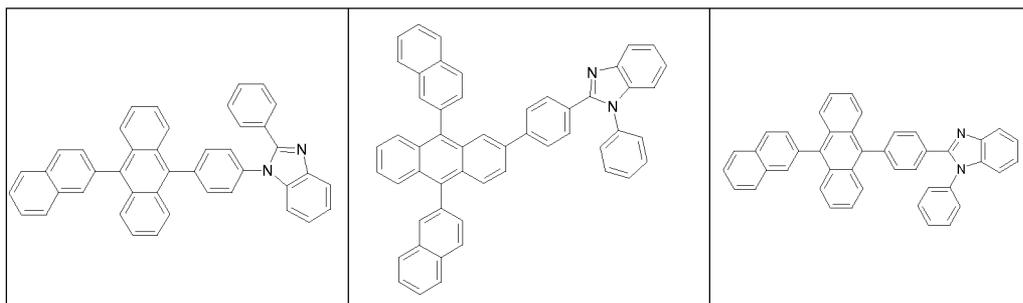


Bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße OLED zwei oder mehr unterschiedliche Lochtransportierende Schichten. Die Verbindung der Formel (I) kann dabei in einer oder in mehreren oder in allen Lochtransportierenden Schichten eingesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Verbindung der Formel (I) in genau

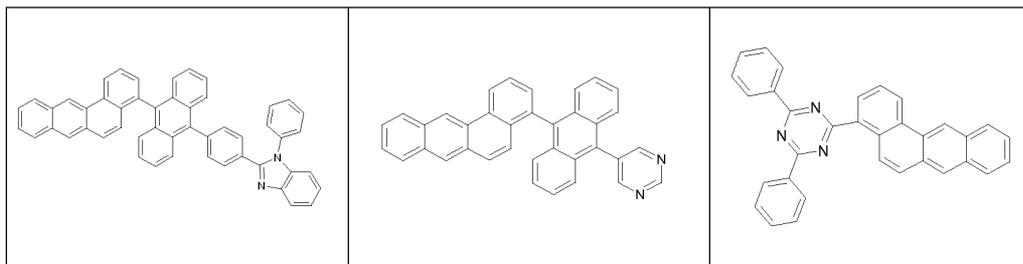
- 111 -

einer oder genau zwei Lochtransportierenden Schichten eingesetzt, und in den weiteren vorhandenen Lochtransportierenden Schichten werden andere Verbindungen eingesetzt, bevorzugt aromatische Aminverbindungen. Weitere Verbindungen, die neben den Verbindungen der Formel (I) bevorzugt in Lochtransportierenden Schichten der erfindungsgemäßen OLEDs eingesetzt werden, sind insbesondere Indenofluorenamin-Derivate, Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate, Aminderivate mit kondensierten Aromaten, Monobenzoindenofluorenamine, Dibenzoindenofluorenamine, Spirobifluoren-Amine, Fluoren-Amine, Spiro-Dibenzopyran-Amine, Dihydroacridin-Derivate, Spirodibenzofurane und Spirodibenzothiophene, Phenanthren-Diarylamine, Spiro-Tribenzotropolone, Spirobifluorene mit meta-Phenyldiamingruppen, Spiro-Bisacridine, Xanthen-Diarylamine, und 9,10-Dihydroanthracen-Spiroverbindungen mit Diarylaminogruppen.

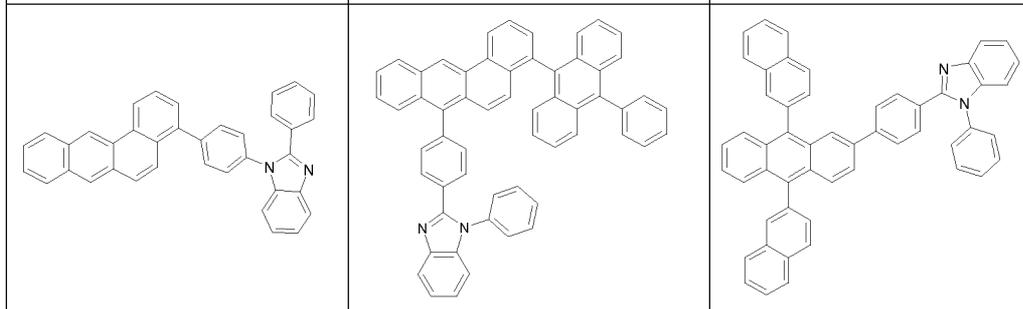
Als Materialien für die Elektronentransportschicht können alle Materialien verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik als Elektronentransportmaterialien in der Elektronentransportschicht verwendet werden. Insbesondere eignen sich Aluminiumkomplexe, beispielsweise Alq_3 , Zirkoniumkomplexe, beispielsweise Zr_q_4 , Lithiumkomplexe, beispielsweise Liq, Benzimidazol-Derivate, Triazinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridinderivate, Pyrazinderivate, Chinoxalinderivate, Chinolinderivate, Oxadiazolderivate, aromatische Ketone, Lactame, Borane, Diazaphospholderivate und Phosphinoxid-Derivate. Besonders bevorzugt sind die in der folgenden Tabelle gezeigten Verbindungen:



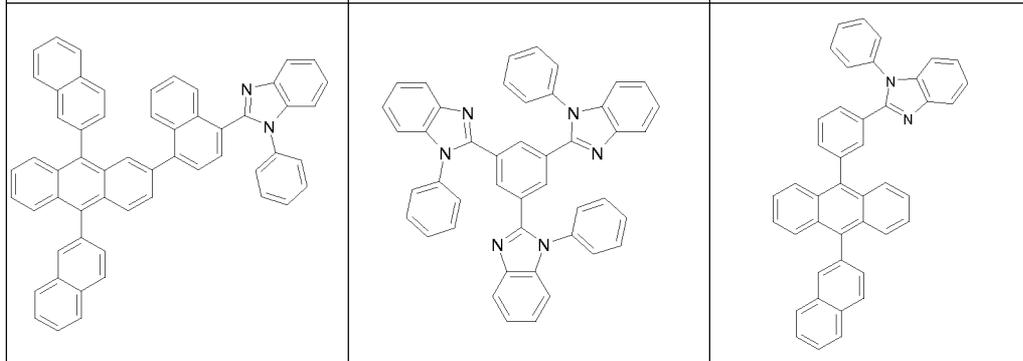
5



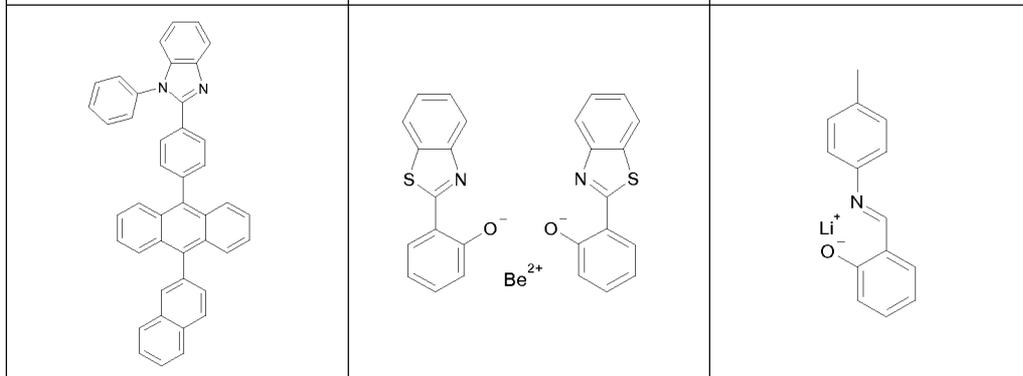
10



15

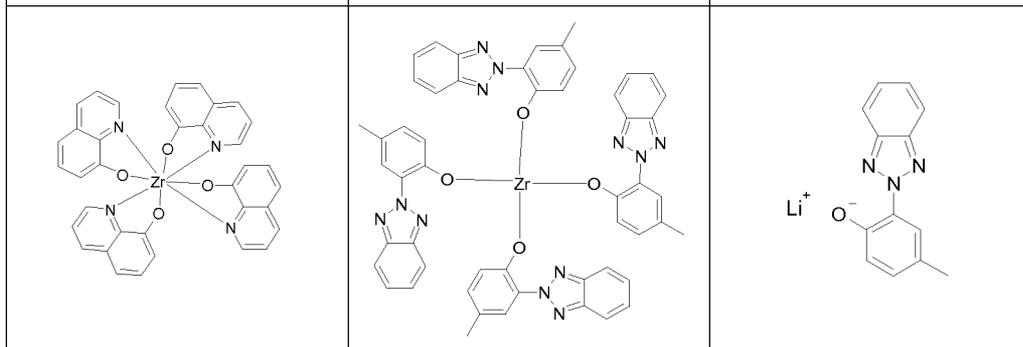


20



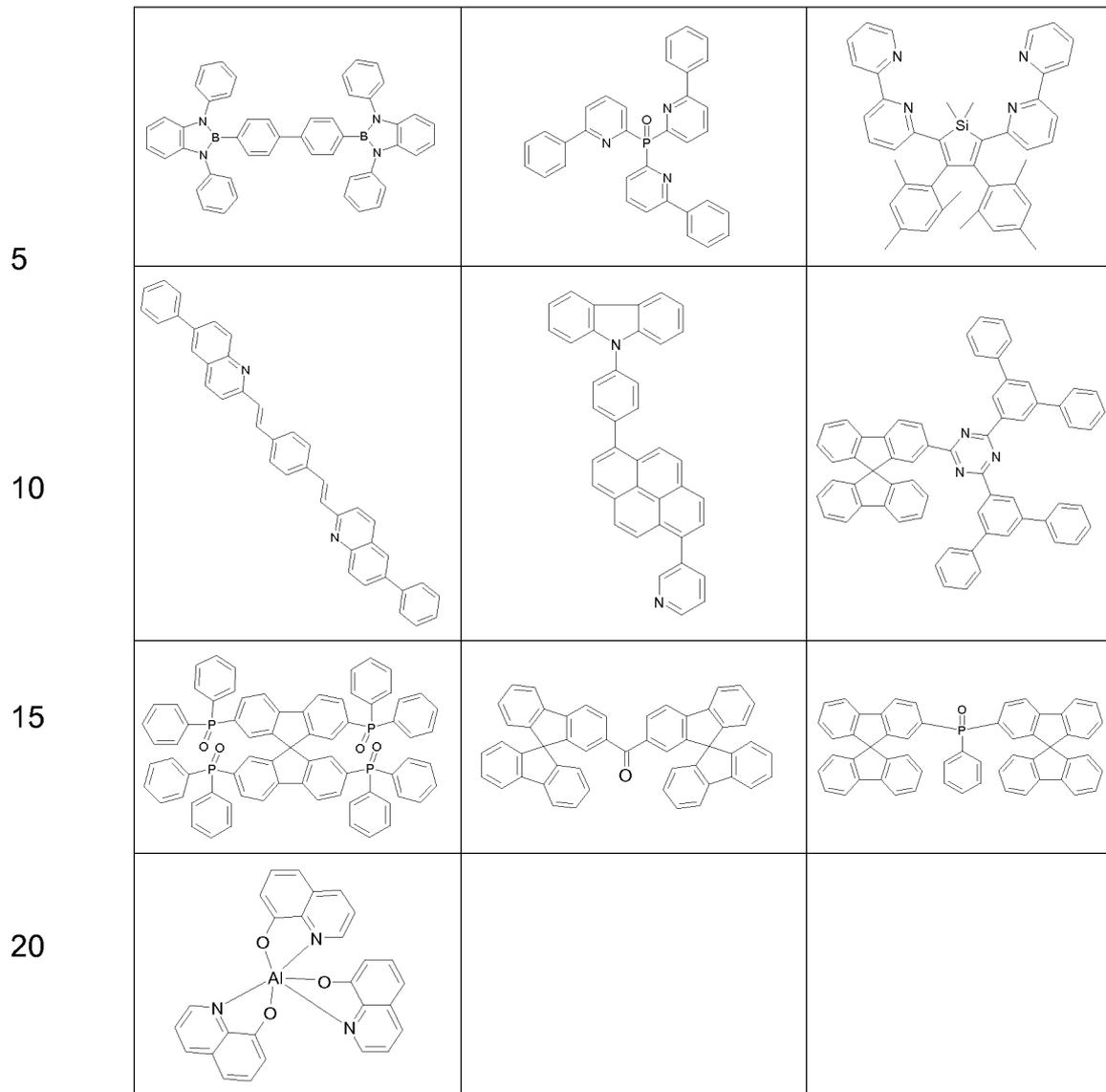
25

30



35

- 113 -



25 Als Kathode der elektronischen Vorrichtung 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

30 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

35 oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen

- 114 -

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.).
5 Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür
10 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
15 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-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte
20 Polymere. Weiterhin kann die Anode auch aus mehreren Schichten bestehen, beispielsweise aus einer inneren Schicht aus ITO und einer äußeren Schicht aus einem Metalloxid, bevorzugt Wolframoxid, Molybdänoxid oder Vanadiumoxid.

25 Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich versiegelt, um schädigende Effekte von Wasser und Luft auszuschließen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die elektronische Vorrichtung
30 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 noch geringer ist, beispielsweise
35 kleiner 10⁻⁷ mbar.

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

10

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

20

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

25

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

30

Beispiele

A) Synthesebeispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben,

35

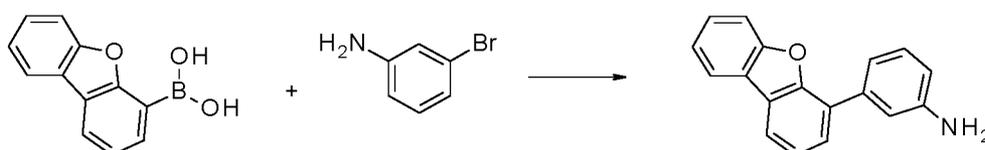
- 116 -

unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die jeweiligen Angaben in eckigen Klammern bzw. die zu einzelnen Verbindungen angegebenen Nummern beziehen sich auf die CAS-Nummern der literaturbekannten Verbindungen.

5

A-1) Darstellung der Synthese:**S1:**

10



15

4-Dibenzofuranboronsäure [CAS-100124-06-9] (70.10 g; 330.7 mmol), 3-Bromanilin [CAS-591-19-5] (52.00 g; 302.2 mmol) und Natronlauge 20%ig w/w (180 mL; 1.37 mol) werden in Tetrahydrofuran (750 mL) und Wasser (100 mL) vorgelegt und 45 min mit Argon gesättigt. Danach werden Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0) [CAS-51364-51-3], (276 mg; 0.30 mmol) und Tri-*o*-tolylphosphin (920 mg; 3.02 mmol) eingetragen und die Reaktionsmischung 10 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen des Ansatzes wird dieser mit Eisessig auf pH-Wert 7 gestellt, die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt und isoliert. Anschließend wird die organische Phase über eine Fritte mit vorgeschlämmt Kieselgel in Ethylacetat filtriert. Es wird zweimal mit Ethylacetat (je 150 mL) nachgewaschen, das Filtrat wird über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wird aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 66.5 g (244 mmol), 81%; Reinheit: > 95 %ig nach ¹H-NMR.

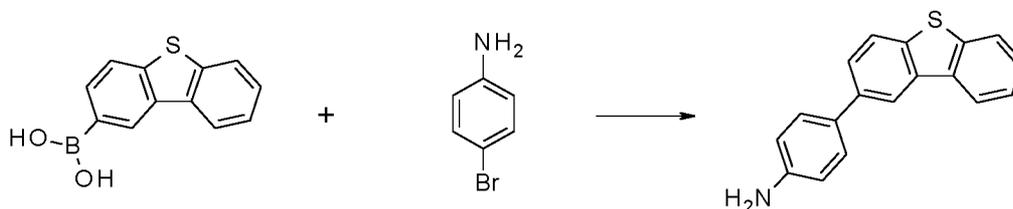
20

25

30

S15:

35



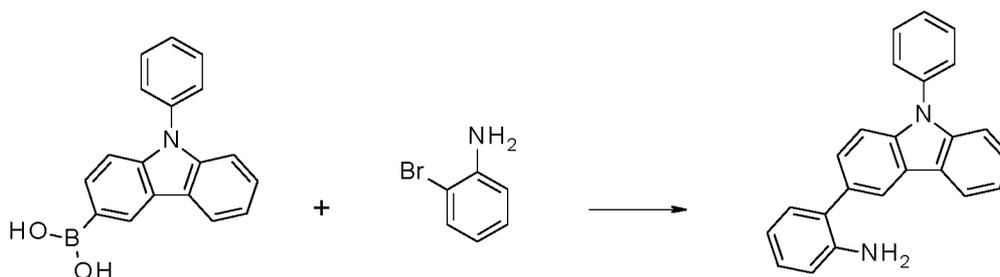
- 117 -

Durchführung analog der Versuchsbeschreibung zu S1, nur dass statt 4-Dibenzofuranboronsäure 2-Dibenzothiophenboronsäure [CAS-668983-97-9] und statt 3-Bromanilin 4-Bromanilin [CAS-106-40-1] verwendet wird. Die Aufarbeitung erfolgt analog. Das Rohprodukt wird aus n-Butanol umkristallisiert. Ausbeute 73.5 g (267 mmol, 88%); Reinheit > 97 %ig nach ¹H-NMR.

5

S23:

10



15

Durchführung analog der Versuchsbeschreibung zu S1, nur dass statt 4-Dibenzofuranboronsäure 3-N-Phenylcarbazolboronsäure [CAS-854952-58-2] und statt 3-Bromanilin 2-Bromanilin [CAS-615-36-1] verwendet wird. Die Aufarbeitung erfolgt analog. Das Rohprodukt wird über Säulenchromatographie aufgereinigt. Ausbeute 48.0 g (144 mmol, 47%); Reinheit > 95 %ig nach ¹H-NMR.

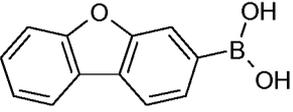
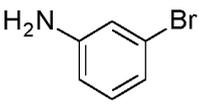
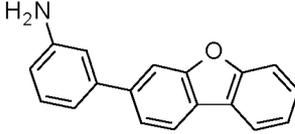
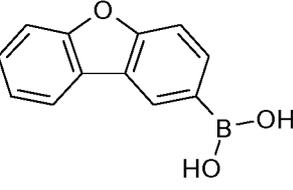
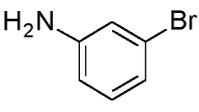
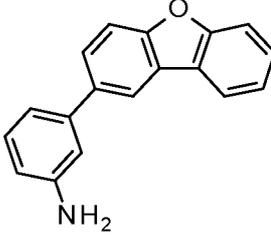
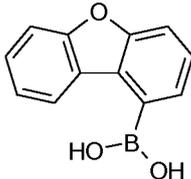
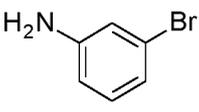
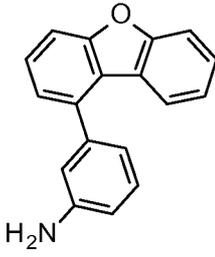
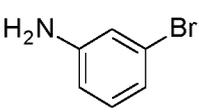
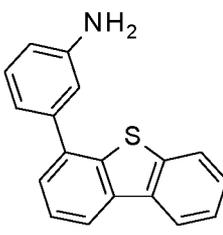
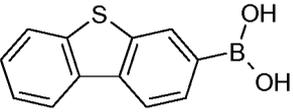
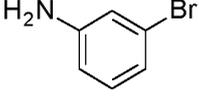
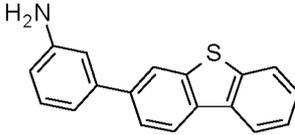
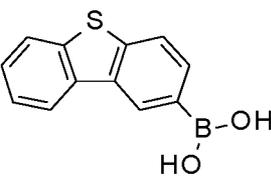
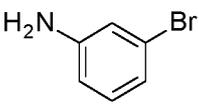
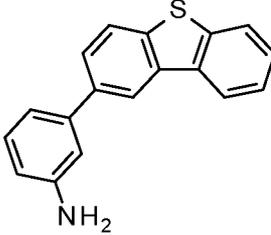
20

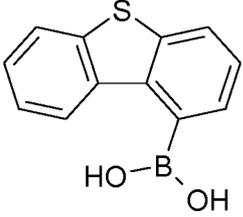
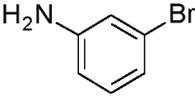
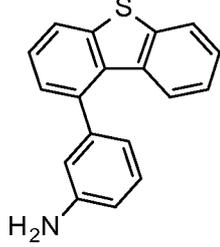
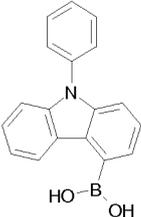
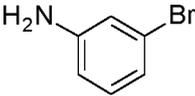
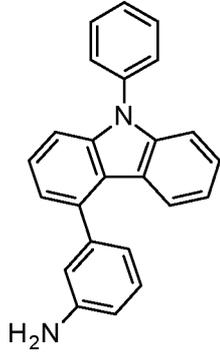
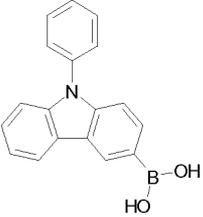
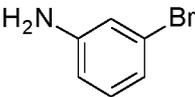
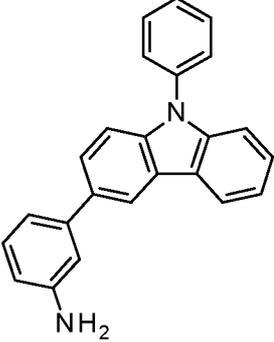
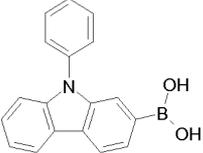
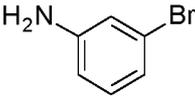
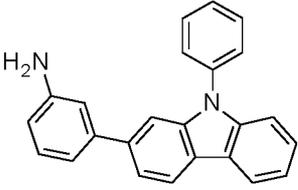
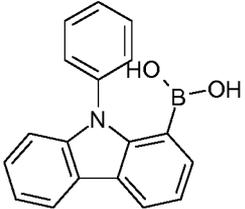
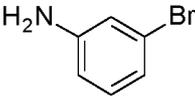
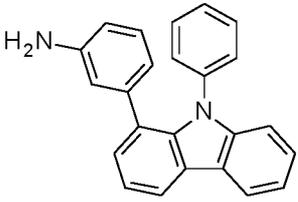
Analog können die folgende Verbindungen dargestellt werden. Hierbei kann zur Aufreinigung auch Säulenchromatographie verwendet werden, oder zur Umkristallisation oder Heißextraktion andere gängige Lösungsmittel wie Ethanol, Butanol, Aceton, Ethylacetat, Acetonitril, Toluol, Xylol, Dichlormethan, Methanol, Tetrahydrofuran, n-Butylacetat, 1,4-Dioxan oder zur Umkristallisation Hochsieder wie Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid; N-Methylpyrrolidon etc. verwendet werden. Die Ausbeuten liegen typischerweise im Bereich zwischen 40% und 90%.

30

Edukt 1	Edukt 2	Produkt
---------	---------	---------

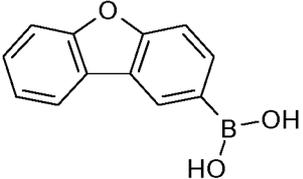
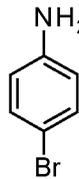
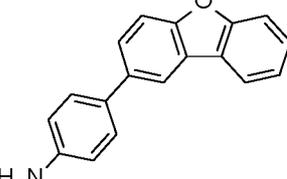
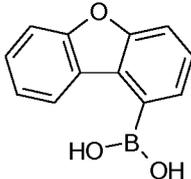
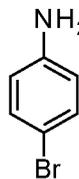
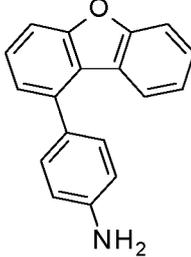
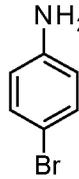
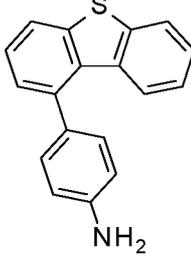
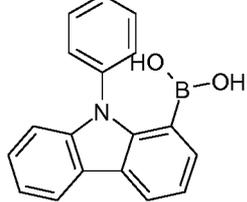
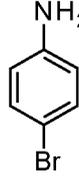
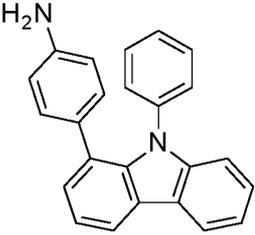
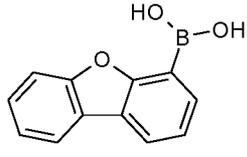
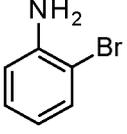
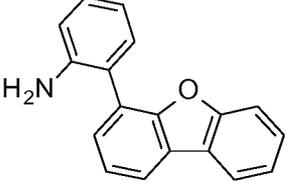
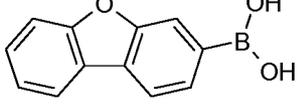
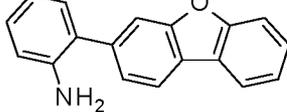
35

	 CAS-395087-89-5	 CAS-591-19-5	 S2
5	 CAS-402936-15-6	 CAS-591-19-5	 S3
10	 CAS-162607-19-4	 CAS-591-19-5	 S4
15	 CAS-108847-20-7	 CAS-591-19-5	 S5
20	 CAS-108847-24-1	 CAS-591-19-5	 S6
25	 CAS-668983-97-9	 CAS-591-19-5	 S7
30			
35			

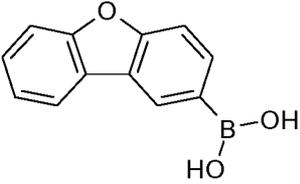
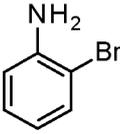
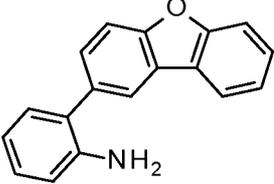
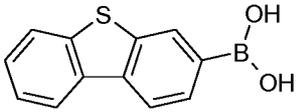
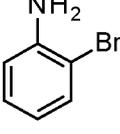
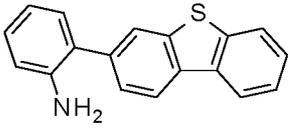
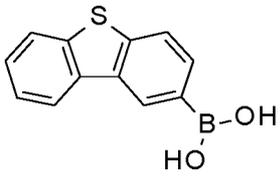
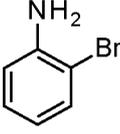
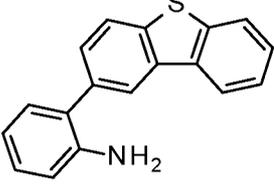
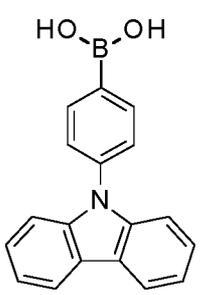
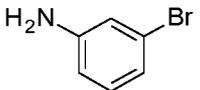
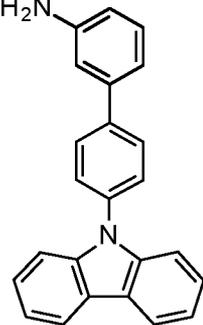
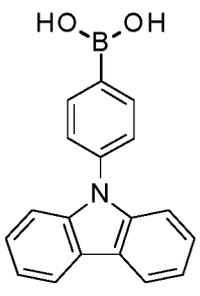
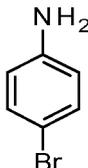
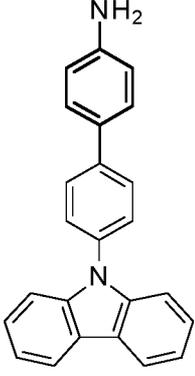
5	 <p>CAS-1245943-60-5</p>	 <p>CAS-591-19-5</p>	 <p>S8</p>
10	 <p>CAS-1370555-65-9</p>	 <p>CAS-591-19-5</p>	 <p>S9</p>
15	 <p>CAS-854952-58-2</p>	 <p>CAS-591-19-5</p>	 <p>S10</p>
25	 <p>CAS-1001911-63-2</p>	 <p>CAS-591-19-5</p>	 <p>S11</p>
30	 <p>CAS-1333002-41-7</p>	 <p>CAS-591-19-5</p>	 <p>S12</p>

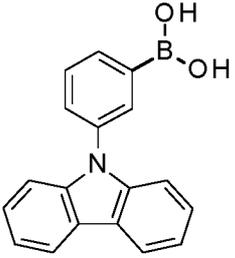
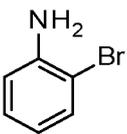
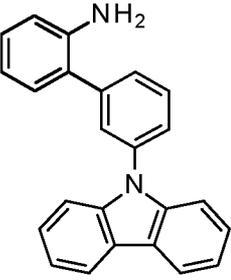
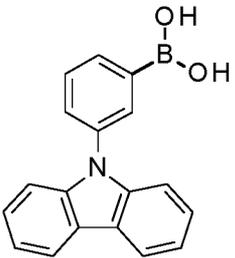
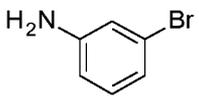
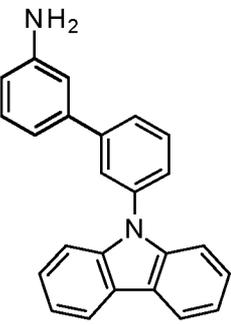
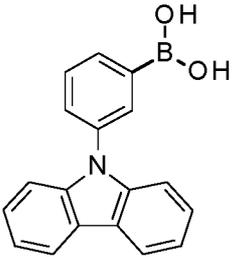
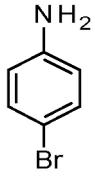
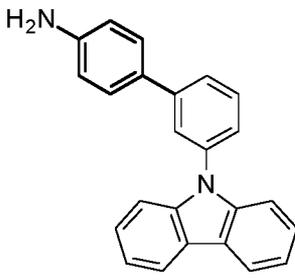
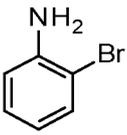
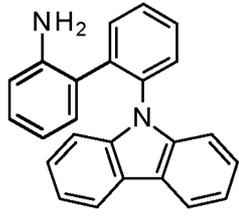
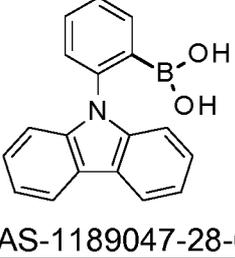
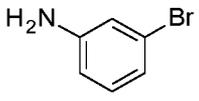
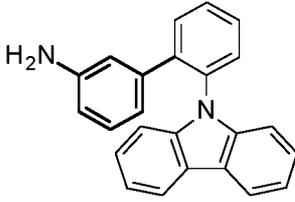
35

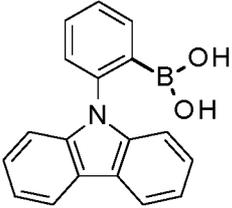
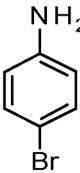
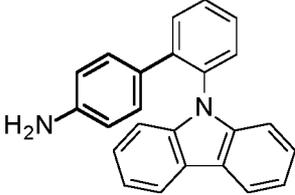
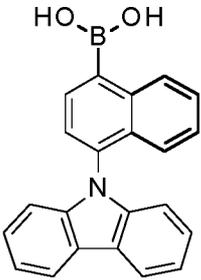
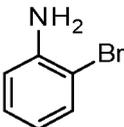
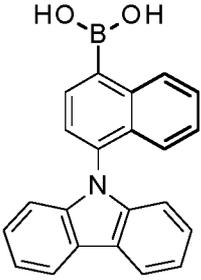
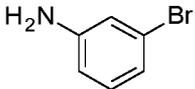
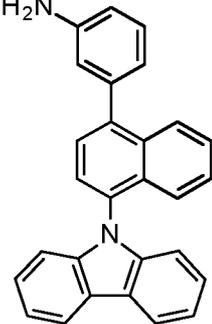
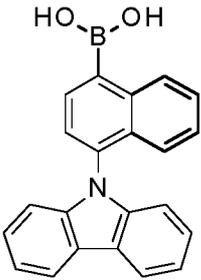
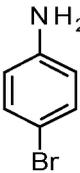
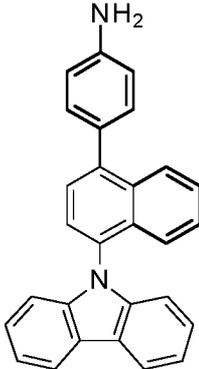
5

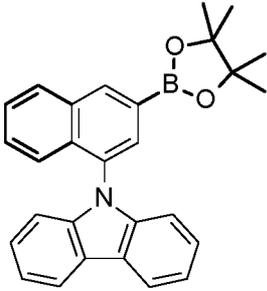
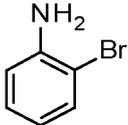
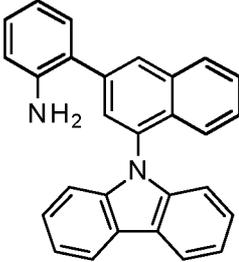
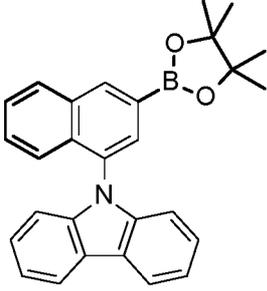
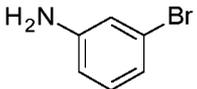
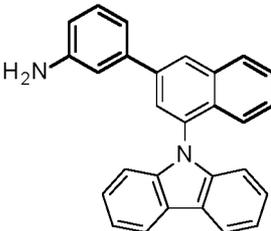
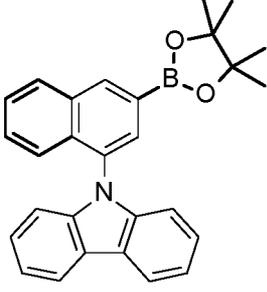
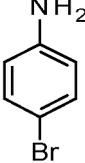
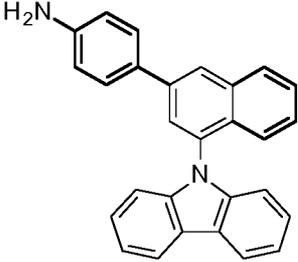
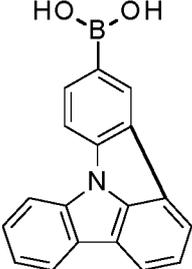
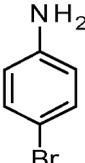
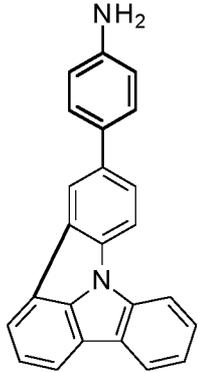
 <p>CAS-402936-15-6</p>	 <p>CAS-106-40-1</p>	 <p>S13</p>
 <p>CAS-162607-19-4</p>	 <p>CAS-106-40-1</p>	 <p>S14</p>
 <p>CAS-1245943-60-5</p>	 <p>CAS-106-40-1</p>	 <p>S16</p>
 <p>CAS-1333002-41-7</p>	 <p>CAS-106-40-1</p>	 <p>S17</p>
 <p>CAS-100124-06-9</p>	 <p>CAS-615-36-1</p>	 <p>S18</p>
 <p>CAS-395087-89-5</p>	 <p>CAS-615-36-1</p>	 <p>S19</p>

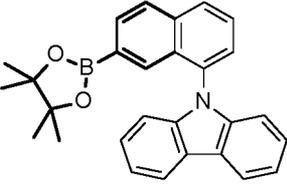
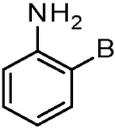
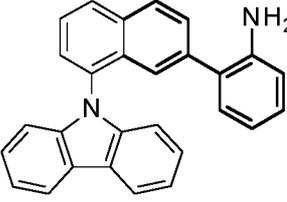
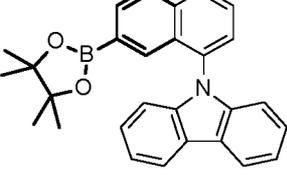
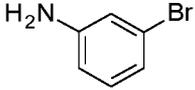
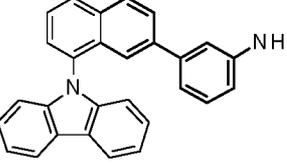
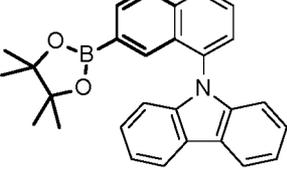
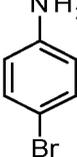
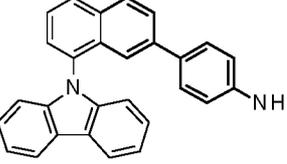
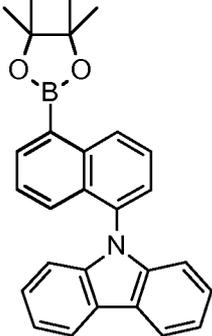
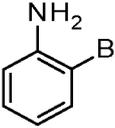
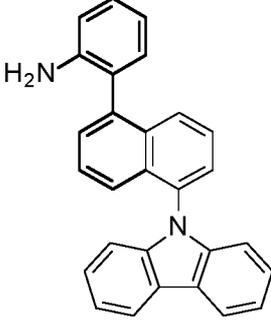
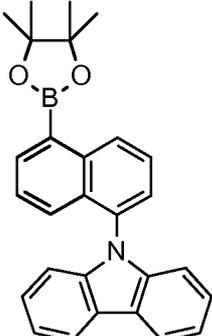
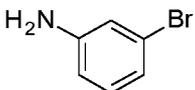
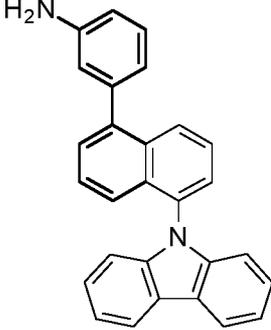
35

5	 <p>CAS-402936-15-6</p>	 <p>CAS-615-36-1</p>	 <p>S20</p>
10	 <p>CAS-108847-24-1</p>	 <p>CAS-615-36-1</p>	 <p>S21</p>
15	 <p>CAS-668983-97-9</p>	 <p>CAS-615-36-1</p>	 <p>S22</p>
20	 <p>CAS-419536-33-7</p>	 <p>CAS-591-19-5</p>	 <p>S24</p>
25	 <p>CAS-419536-33-7</p>	 <p>CAS-106-40-1</p>	 <p>S25</p>

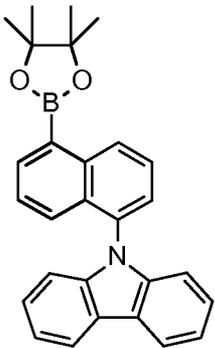
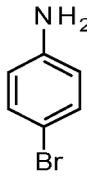
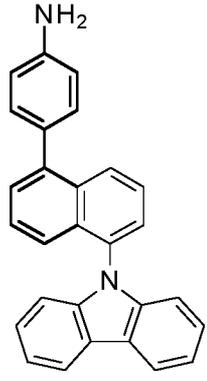
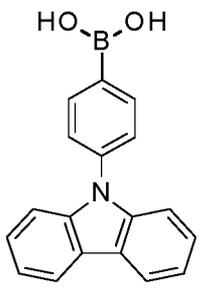
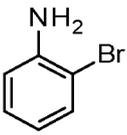
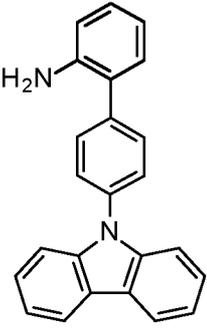
<p>5</p>	 <p>CAS-864377-33-3</p>	 <p>CAS-615-36-1</p>	 <p>S26</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-864377-33-3</p>	 <p>CAS-591-19-5</p>	 <p>S27</p>
<p>15</p>	 <p>CAS-864377-33-3</p>	 <p>CAS-106-40-1</p>	 <p>S28</p>
<p>25</p>	 <p>CAS-1189047-28-6</p>	 <p>CAS-615-36-1</p>	 <p>S29</p>
<p>30</p>	 <p>CAS-1189047-28-6</p>	 <p>CAS-591-19-5</p>	 <p>S30</p>

5	 <p>CAS-1189047-28-6</p>	 <p>CAS-106-40-1</p>	 <p>S31</p>
10	 <p>CAS-1246021-50-0</p>	 <p>CAS-615-36-1</p>	 <p>S32</p>
15	 <p>CAS-1246021-50-0</p>	 <p>CAS-591-19-5</p>	 <p>S33</p>
25	 <p>CAS-1246021-50-0</p>	 <p>CAS-106-40-1</p>	 <p>S34</p>
35			

<p>5</p>	 <p>CAS-1819346-26-3</p>	 <p>CAS-615-36-1</p>	 <p>S35</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-1819346-26-3</p>	 <p>CAS-591-19-5</p>	 <p>S36</p>
<p>15</p> <p>20</p>	 <p>CAS-1819346-26-3</p>	 <p>CAS-106-40-1</p>	 <p>S37</p>
<p>25</p> <p>30</p>	 <p>CAS-1174032-92-8</p>	 <p>CAS-106-40-1</p>	 <p>S38</p>

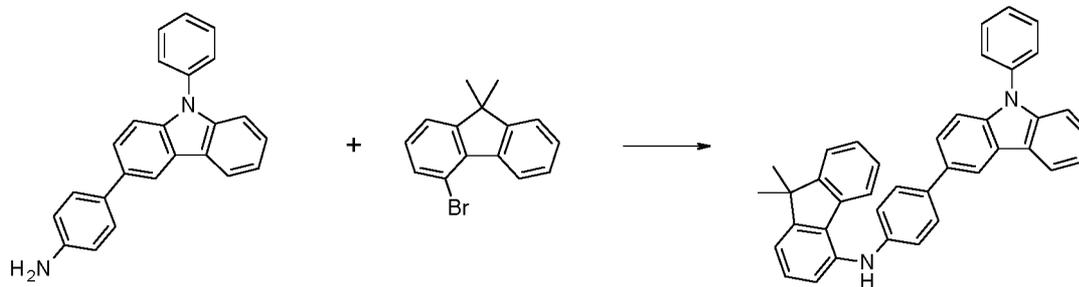
5	 <p>CAS-1221685-92-2</p>	 <p>CAS-615-36-1</p>	 <p>S39</p>
10	 <p>CAS-1221685-92-2</p>	 <p>CAS-591-19-5</p>	 <p>S40</p>
15	 <p>CAS-1221685-92-2</p>	 <p>CAS-106-40-1</p>	 <p>S41</p>
20	 <p>CAS-1820789-13-6</p>	 <p>CAS-615-36-1</p>	 <p>S42</p>
30	 <p>CAS-1820789-13-6</p>	 <p>CAS-591-19-5</p>	 <p>S43</p>

- 126 -

<p>5</p> 	 <p>CAS-106-40-1</p>	 <p>S44</p>
<p>10</p>  <p>CAS-419536-33-7</p>	 <p>CAS-615-36-1</p>	 <p>S45</p>

S100

20



25

4-(9-Phenylcarbazol-3-yl)anilin [CAS-1370034-59-5] (16.72 g; 50.0 mmol),
 4-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren [CAS-942615-32-9] (14.34 g; 52.5 mmol)
 und Caesiumcarbonat (32.58 g; 100.0 mmol) werden in o-Xylol (300 mL)
 vorgelegt und 45 min mit Argon gesättigt. Danach wird 1,1-
 Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) Komplex mit DCM
 [CAS-95464-05-4] (1.22 g; 1.5 mmol) eingetragen und die
 Reaktionsmischung 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen des
 Ansatzes wird dieser mit 400 ml Toluol erweitert, und die organische
 Phase mit Wasser (2 x 400 mL) gewaschen. Die organische Phase wird
 über ein Celitebett vorgeschlämmt, mit Toluol filtriert, das Filtrat über

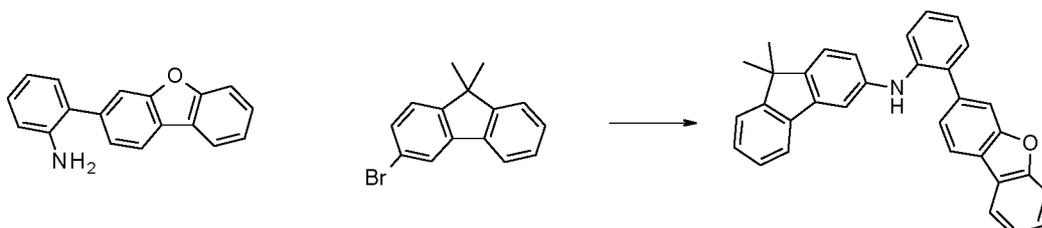
35

- 127 -

Na_2SO_4 getrocknet und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute: 20.4 g (38.7 mmol), 77%; Reinheit: > 98 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

S101:

5



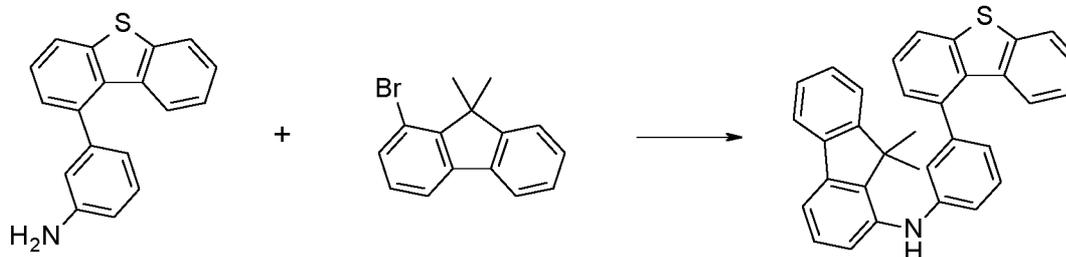
10

Durchführung analog der Versuchsbeschreibung zu S100, nur dass statt 4-(9-Phenylcarbazol-3-yl)anilin S19 und statt 4-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren 3-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren [CAS-1190360-23-6] verwendet wird. Das Rohprodukt wird über Säulenchromatographie aufgereinigt. Ausbeute: 10.9 g (24.2 mmol), 48%; Reinheit: > 97 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

15

S102

20



25

Durchführung analog der Versuchsbeschreibung zu S100, nur dass statt 4-(9-Phenylcarbazol-3-yl)anilin S8 und statt 4-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren 1-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren [CAS-1225053-54-2] verwendet wird. Das Rohprodukt wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 15.9 g (33.9 mmol), 68%; Reinheit: > 97 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

30

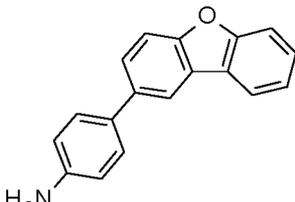
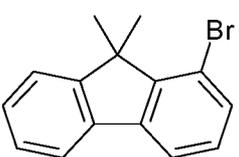
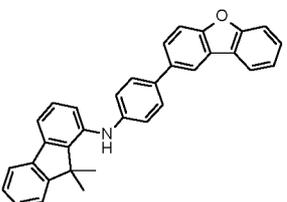
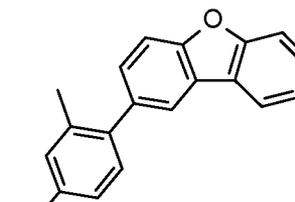
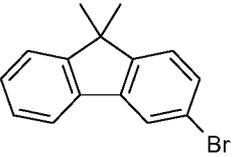
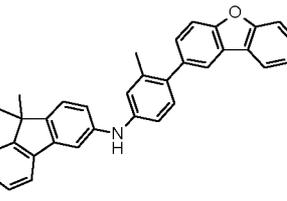
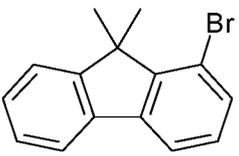
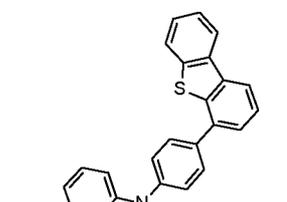
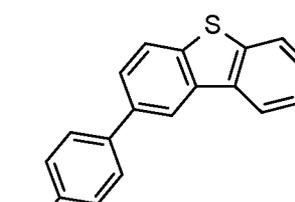
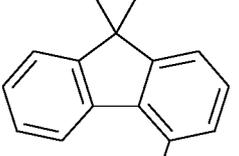
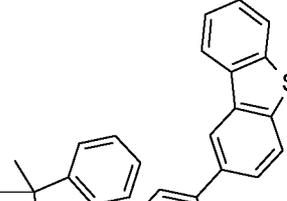
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden. Hierbei kann als Katalysatorsystem statt 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) Komplex mit DCM [CAS-95464-05-4] auch Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) [CAS-51364-51-3], (0.02 equiv.) und S-Phos [CAS- 657408-07-6] (0.04 equiv) verwendet werden. Hierbei kann zur Aufreinigung auch Säulenchromatographie verwendet werden, oder zur Umkristallisation oder Heißextraktion andere gängige

35

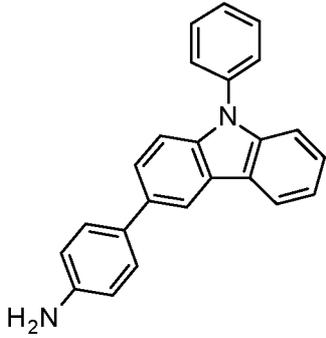
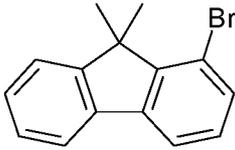
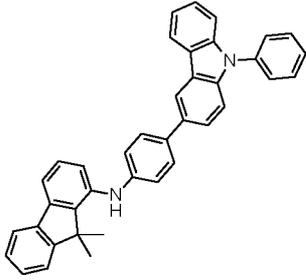
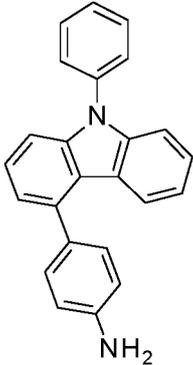
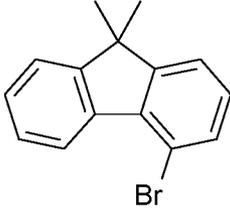
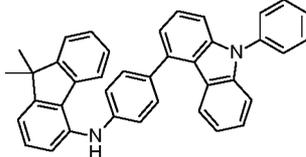
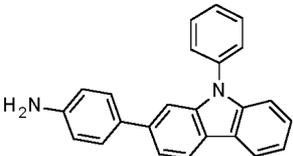
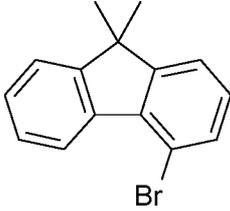
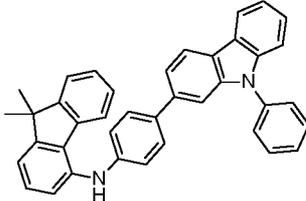
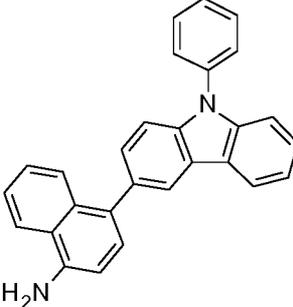
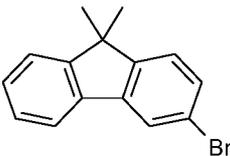
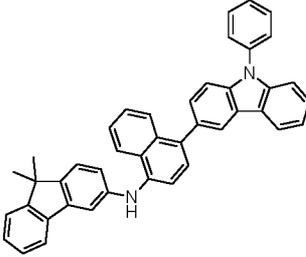
- 128 -

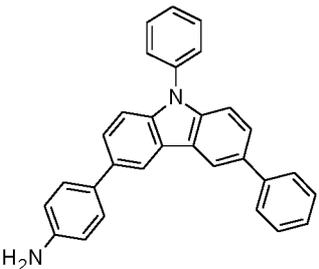
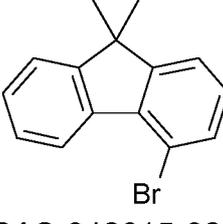
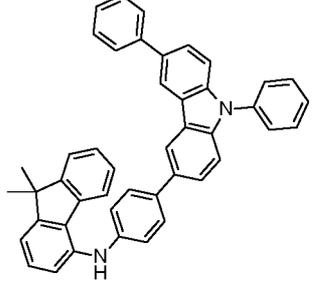
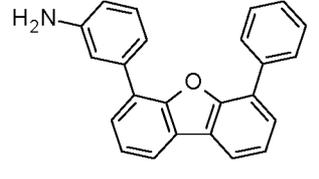
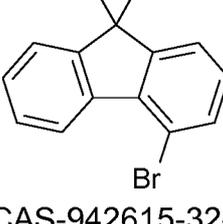
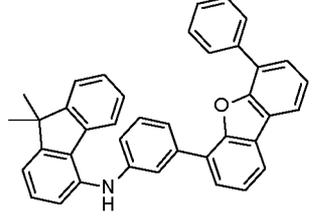
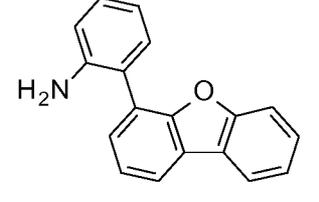
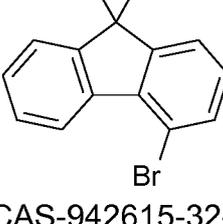
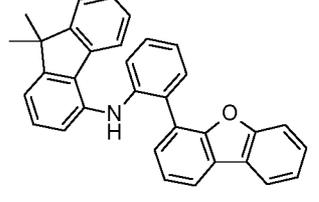
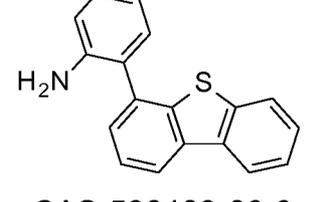
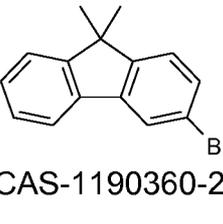
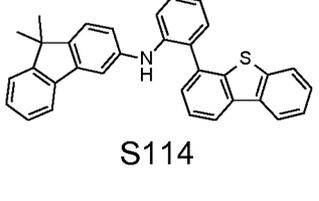
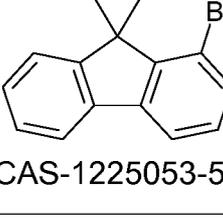
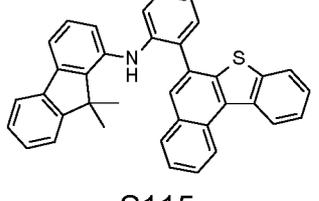
Lösungsmittel wie Ethanol, Butanol, Aceton, Ethylacetat, Acetonitril, Toluol, Xylol, Dichlormethan, Methanol, Tetrahydrofuran, n-Butylacetat, 1,4-Dioxan oder zur Umkristallisation Hochsieder wie Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid; N-Methylpyrrolidon etc. verwendet werden. Die Ausbeuten liegen typischerweise im Bereich

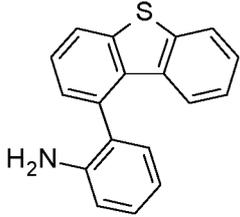
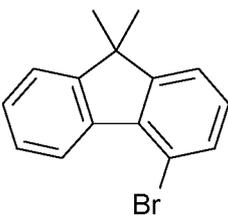
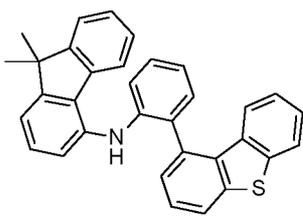
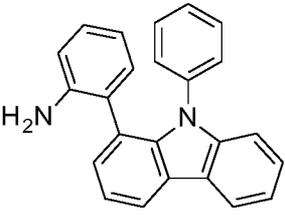
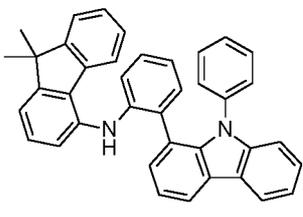
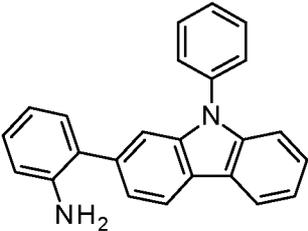
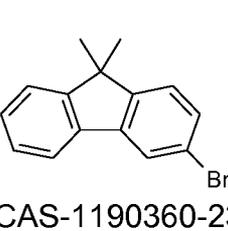
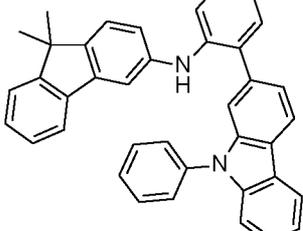
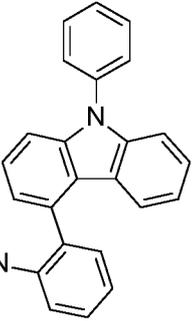
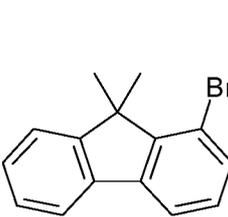
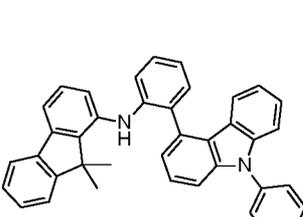
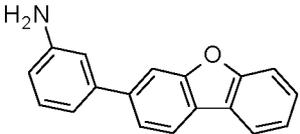
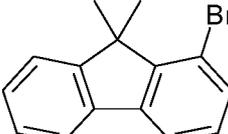
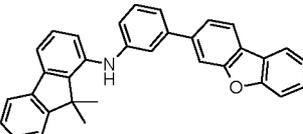
5

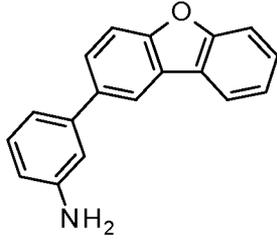
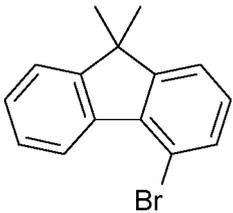
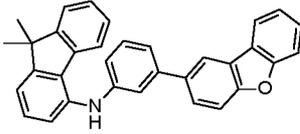
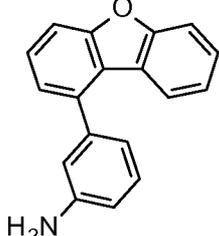
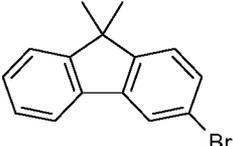
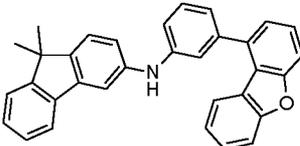
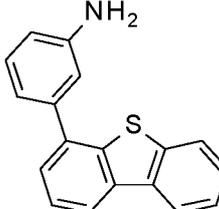
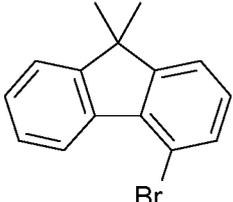
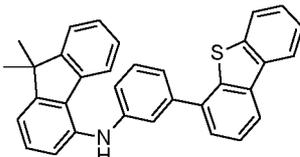
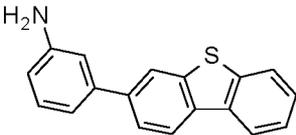
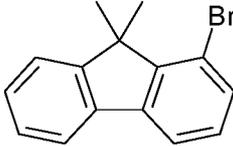
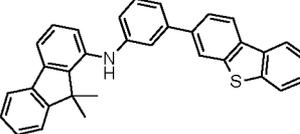
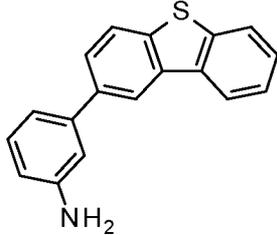
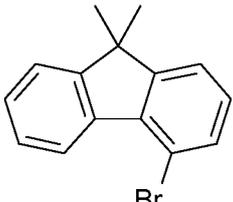
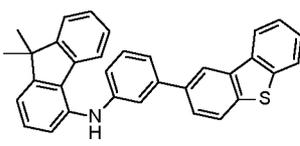
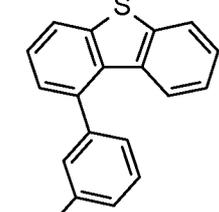
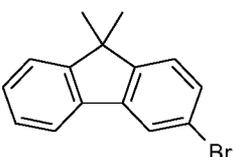
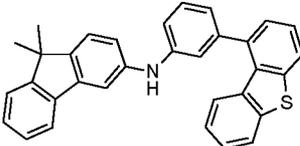
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt
10	 CAS- 1178274-17-3	 CAS-1225053-54-2	 S103
15	 CAS-1184428-04-3	 CAS-1190360-23-6	 S104
20	 CAS-1370034-50-6	 CAS-1225053-54-2	 S105
25	 CAS-1574121-68-8	 CAS-942615-32-9	 S106

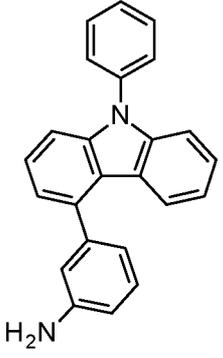
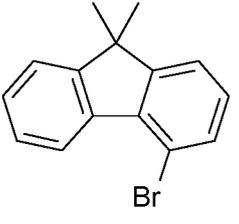
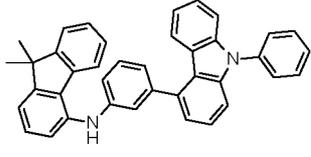
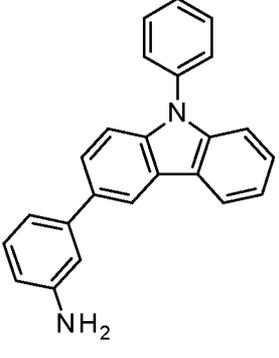
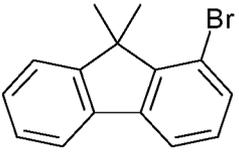
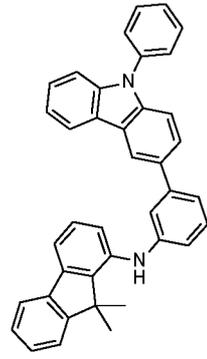
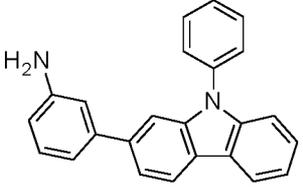
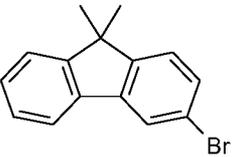
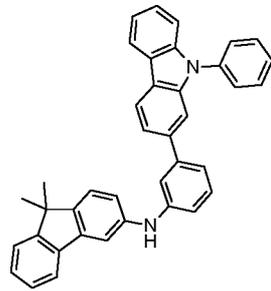
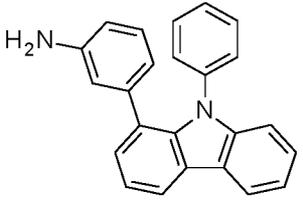
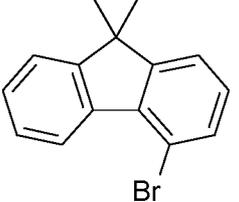
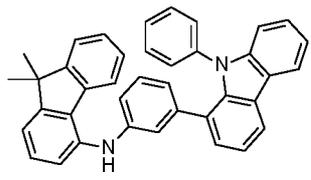
35

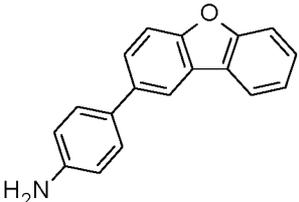
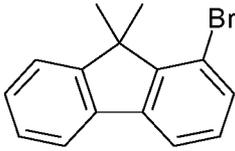
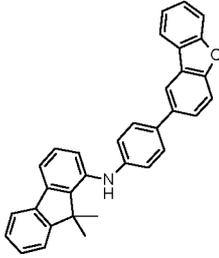
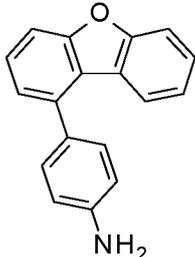
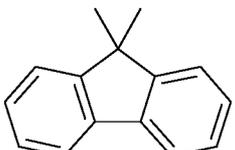
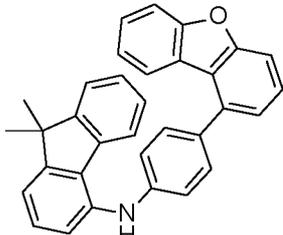
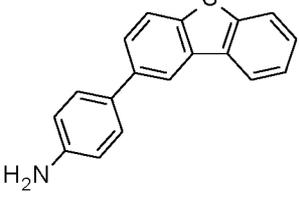
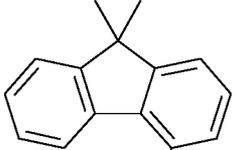
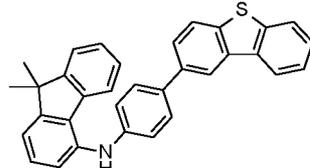
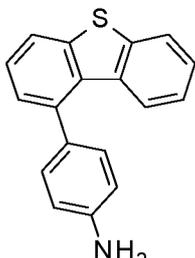
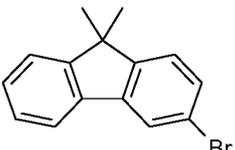
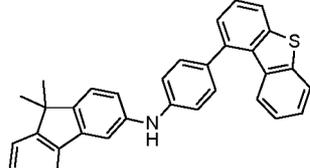
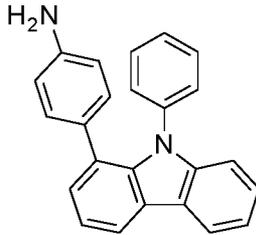
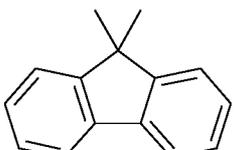
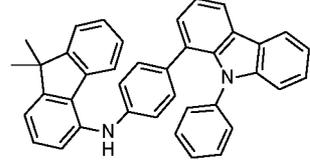
<p>5</p>	 <p>CAS-1370034-59-5</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>S107</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-1629995-08-9</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>S108</p>
<p>20</p>	 <p>CAS-1911626-45-3</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>S109</p>
<p>25</p>	 <p>CAS-1699765-82-6</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>S110</p>

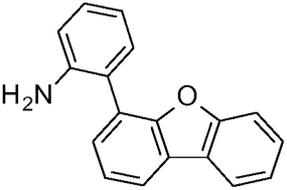
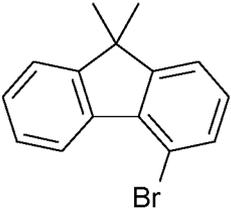
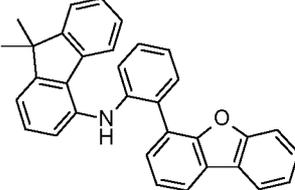
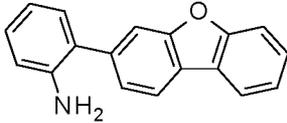
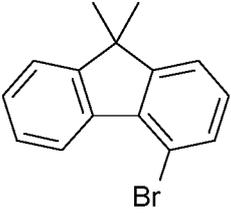
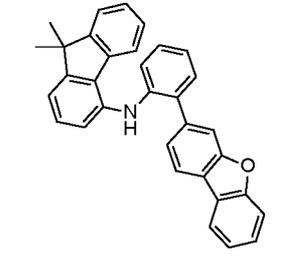
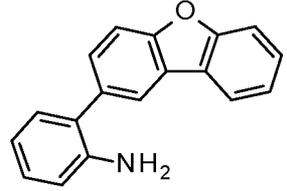
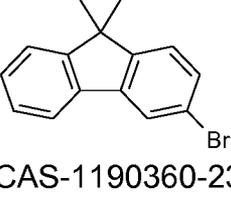
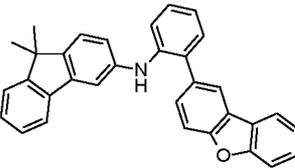
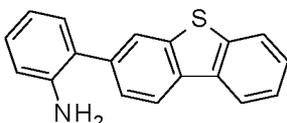
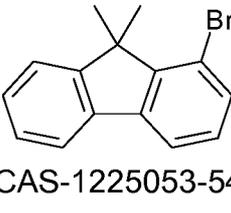
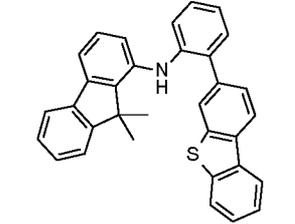
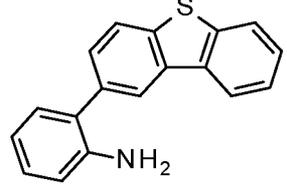
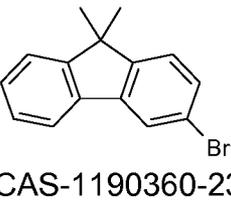
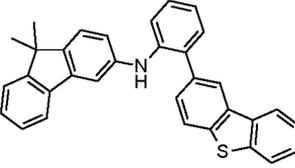
5	 <p>CAS-1458611-14-7</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>S111</p>
10	 <p>CAS-2101611-03-2</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>S112</p>
15	 <p>CAS-1559070-70-0</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>S113</p>
20	 <p>CAS-530403-06-6</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>S114</p>
25	 <p>CAS-2044846-62-8</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>S115</p>

5	 <p>CAS-1850406-53-9</p>	 <p>CAS-942615-32-</p>	 <p>S116</p>
10	 <p>CAS-1850406-99-3</p>	 <p>CAS-942615-32-</p>	 <p>S117</p>
15	 <p>CAS1850406-91-5</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>S118</p>
20	 <p>CAS-1850406-35-7</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>S119</p>
25	 <p>S2</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>S120</p>
30			
35			

<p>5</p>	 <p>S3</p>	 <p>Br</p> <p>CAS-942615-32-</p>	 <p>S121</p>
<p>10</p>	 <p>S4</p>	 <p>Br</p> <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>S122</p>
<p>15</p>	 <p>S5</p>	 <p>Br</p> <p>CAS-942615-32</p>	 <p>S123</p>
<p>20</p>	 <p>S6</p>	 <p>Br</p> <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>S124</p>
<p>25</p>	 <p>S7</p>	 <p>Br</p> <p>CAS-942615-32</p>	 <p>S125</p>
<p>30</p>	 <p>S8</p>	 <p>Br</p> <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>S126</p>
<p>35</p>			

<p>5</p>	 <p>S9</p>	 <p>Br CAS-942615-32</p>	 <p>S127</p>
<p>10</p>	 <p>S10</p>	 <p>Br CAS-1225053-54-2</p>	 <p>S128</p>
<p>20</p>	 <p>S11</p>	 <p>Br CAS-1190360-23-6</p>	 <p>S129</p>
<p>25</p>	 <p>S12</p>	 <p>Br CAS-942615-32</p>	 <p>S130</p>

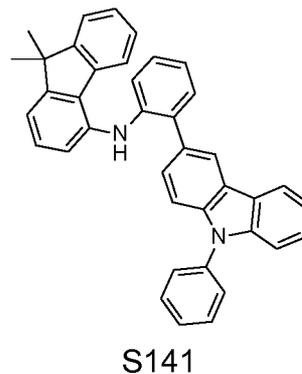
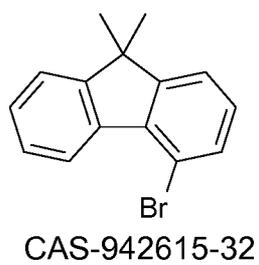
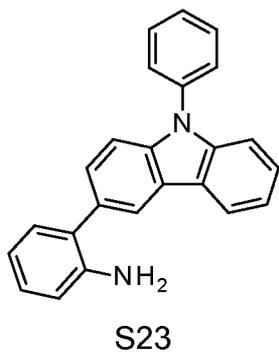
5	 <p>S13</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>S131</p>
10	 <p>S14</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>S132</p>
15	 <p>S15</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>S133</p>
20	 <p>S16</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>S134</p>
25	 <p>S17</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>S135</p>
35			

5	 <p>S18</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>S136</p>
10	 <p>S19</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>S137</p>
15	 <p>S20</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>S138</p>
20	 <p>S21</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>S139</p>
25	 <p>S22</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>S140</p>

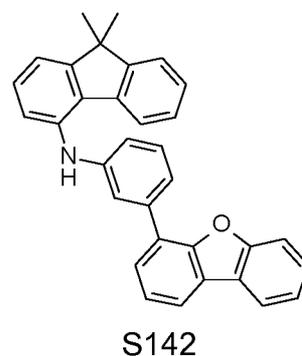
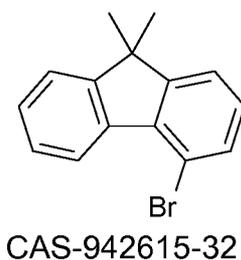
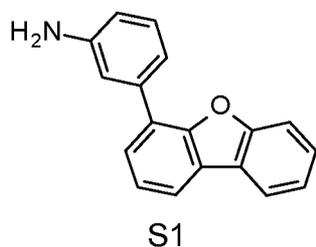
30

35

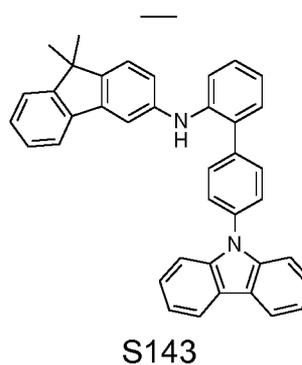
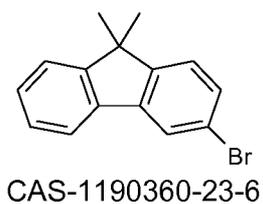
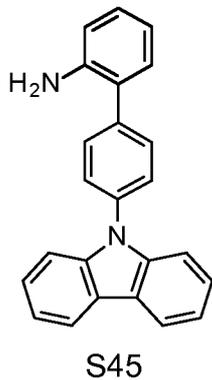
5



10

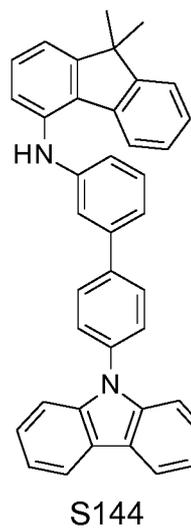
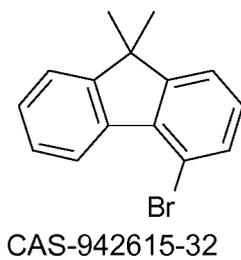
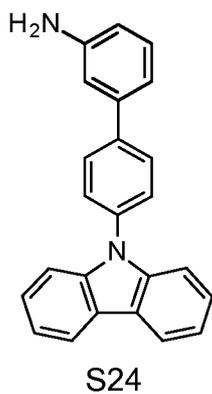


15



20

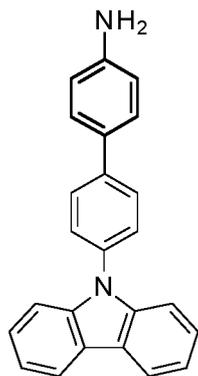
25



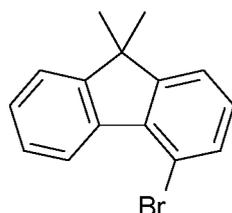
30

35

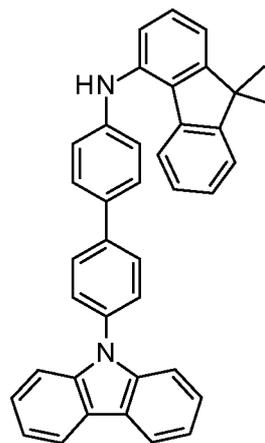
5



S25

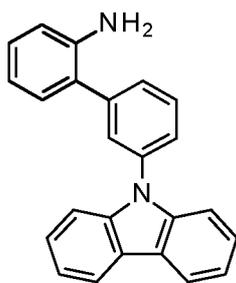


CAS-942615-32

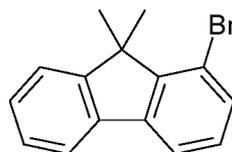


S145

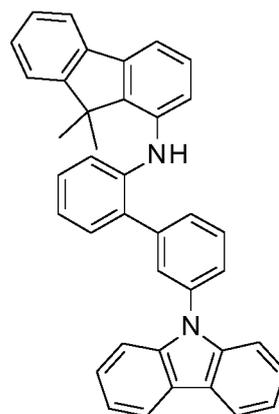
10



S26

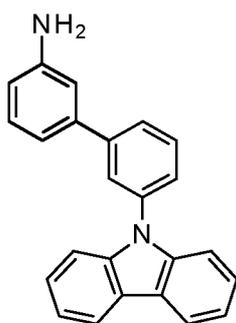


CAS-1225053-54-2

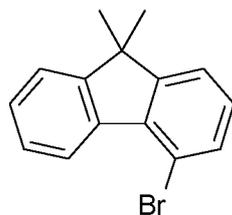


S146

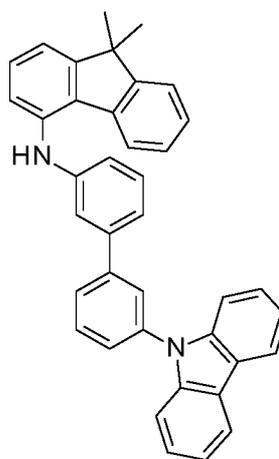
20



S27



CAS-942615-32

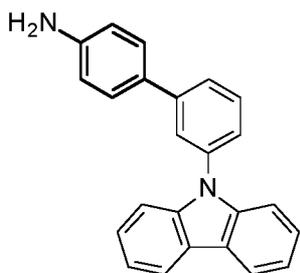


S147

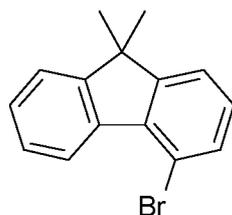
30

35

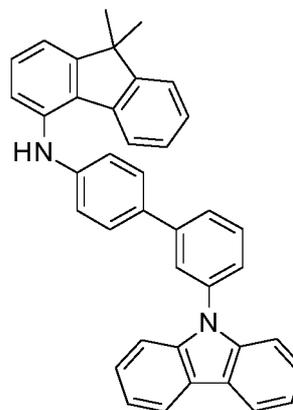
5



S28

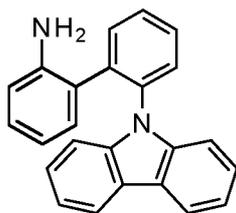


CAS-942615-32

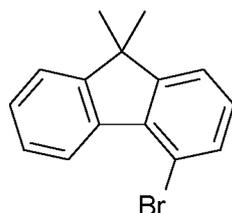


S148

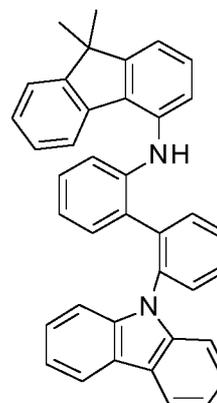
10



S29

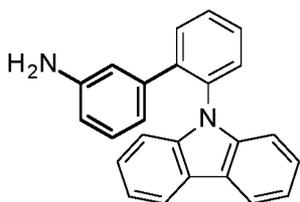


CAS-942615-32

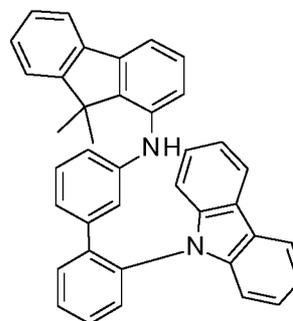
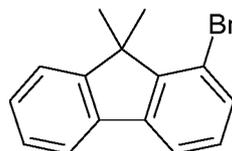


S149

20



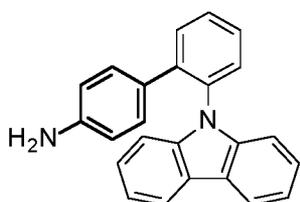
S30



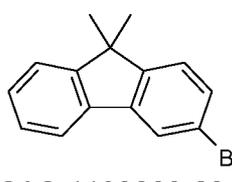
S150

25

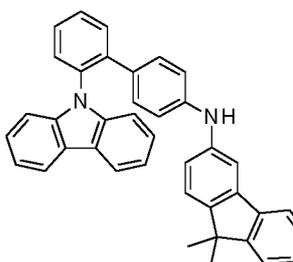
30



S31



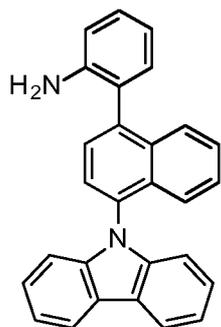
CAS-1190360-23-6



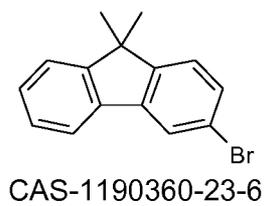
S151

35

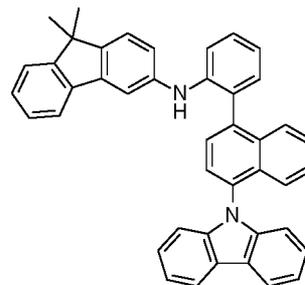
5



S32

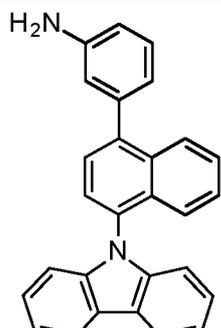


CAS-1190360-23-6



S152

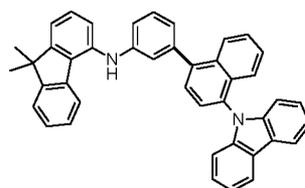
10



S33



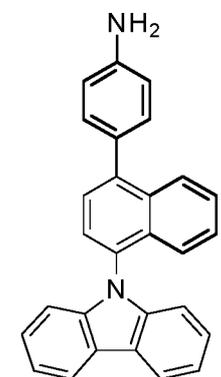
CAS-942615-32



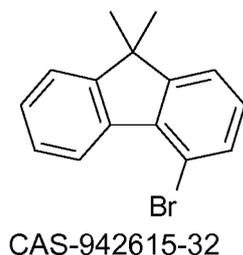
S153

15

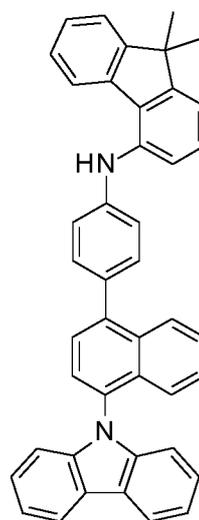
20



S34



CAS-942615-32



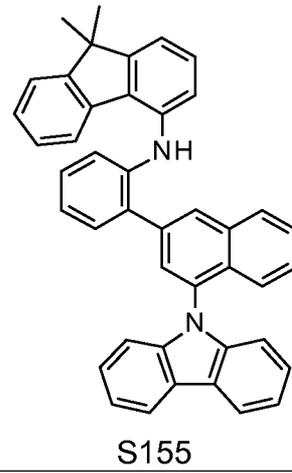
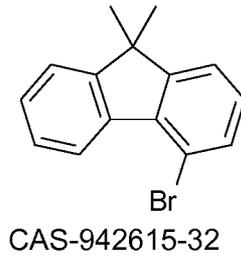
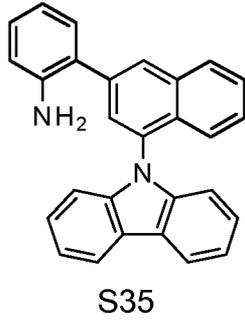
S154

25

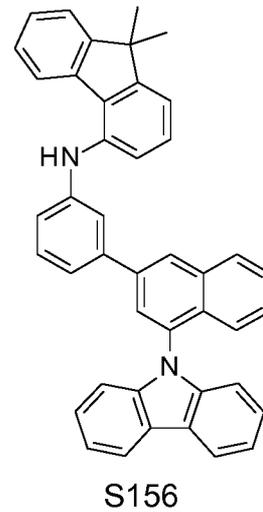
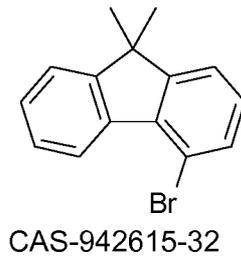
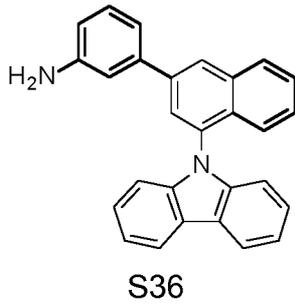
30

35

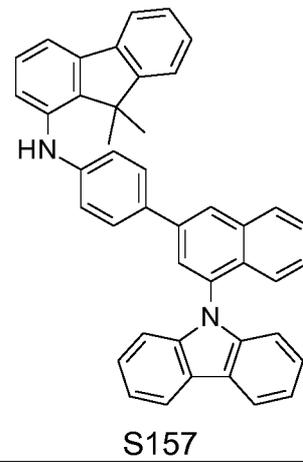
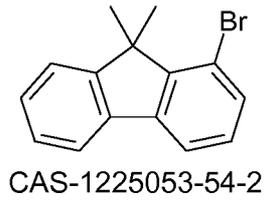
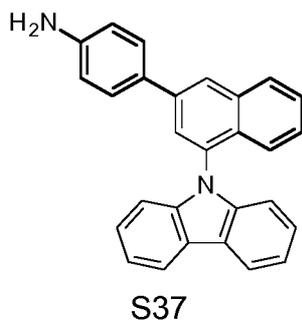
5



10

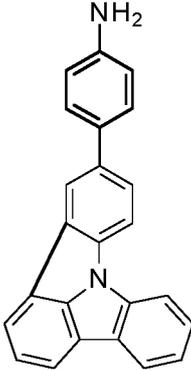
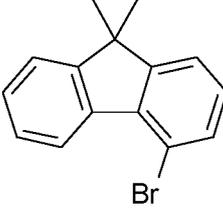
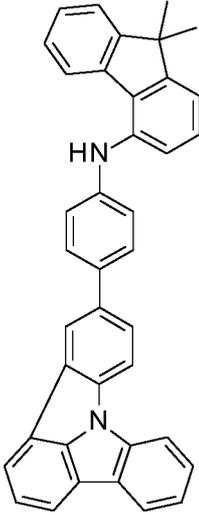
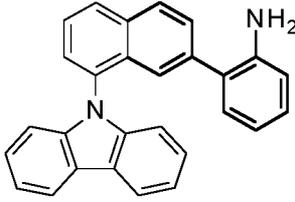
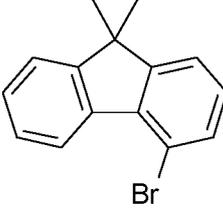
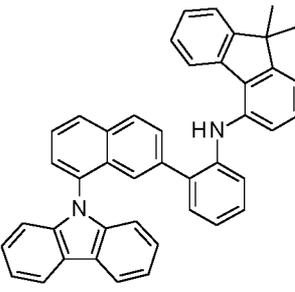
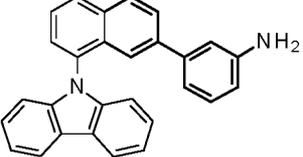
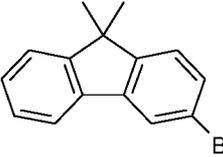
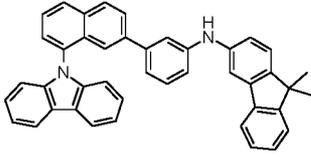
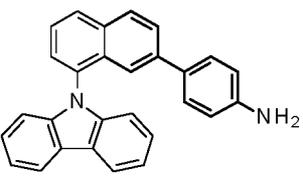
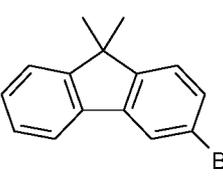
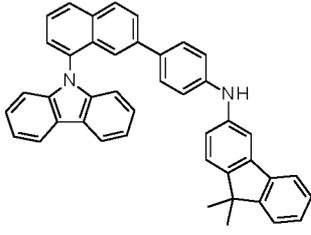


20

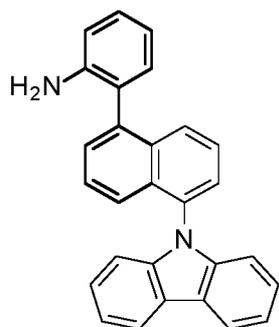


30

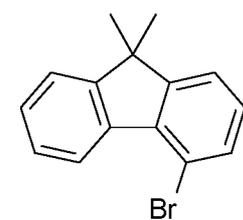
35

<p>5</p> <p>10</p>	 <p>S38</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>S158</p>
<p>15</p>	 <p>S39</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>S159</p>
<p>20</p>	 <p>S40</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>S160</p>
<p>25</p> <p>30</p>	 <p>S41</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>S161</p>

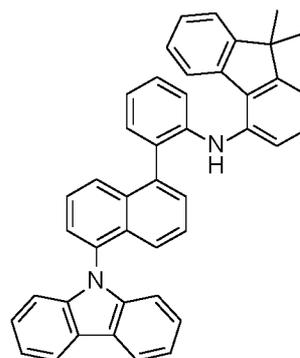
5



S42

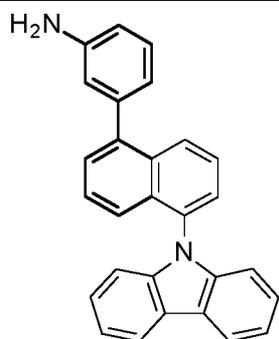


CAS-942615-32

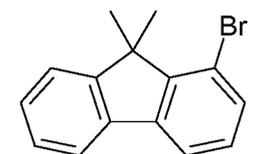


S162

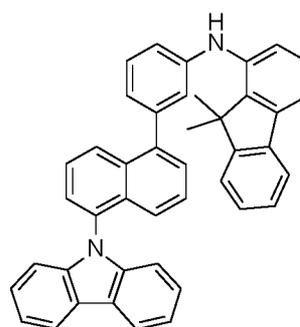
10



S43

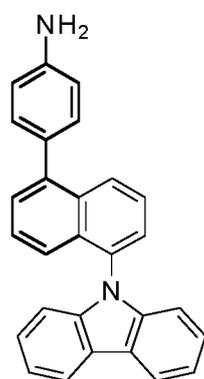


CAS-1225053-54-2

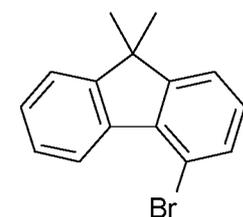


S163

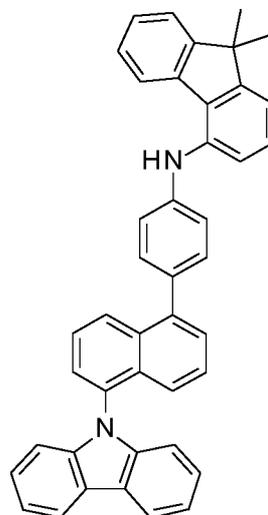
20



S44



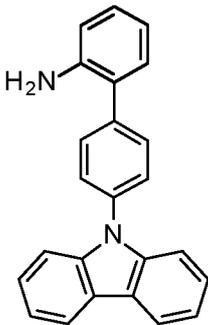
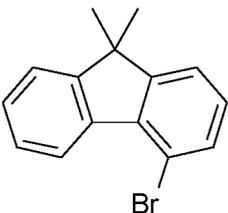
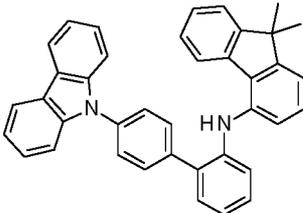
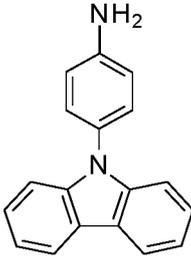
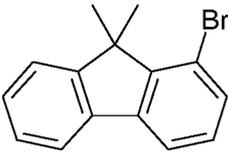
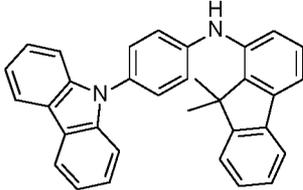
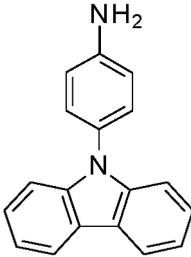
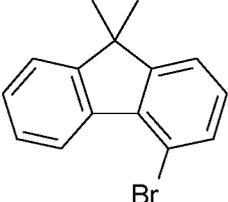
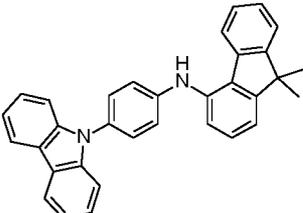
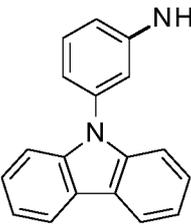
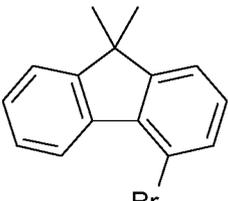
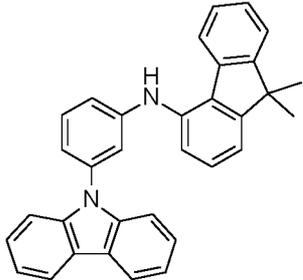
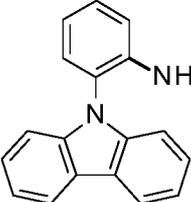
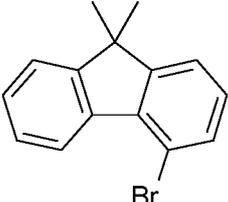
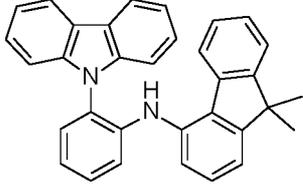
CAS-942615-32



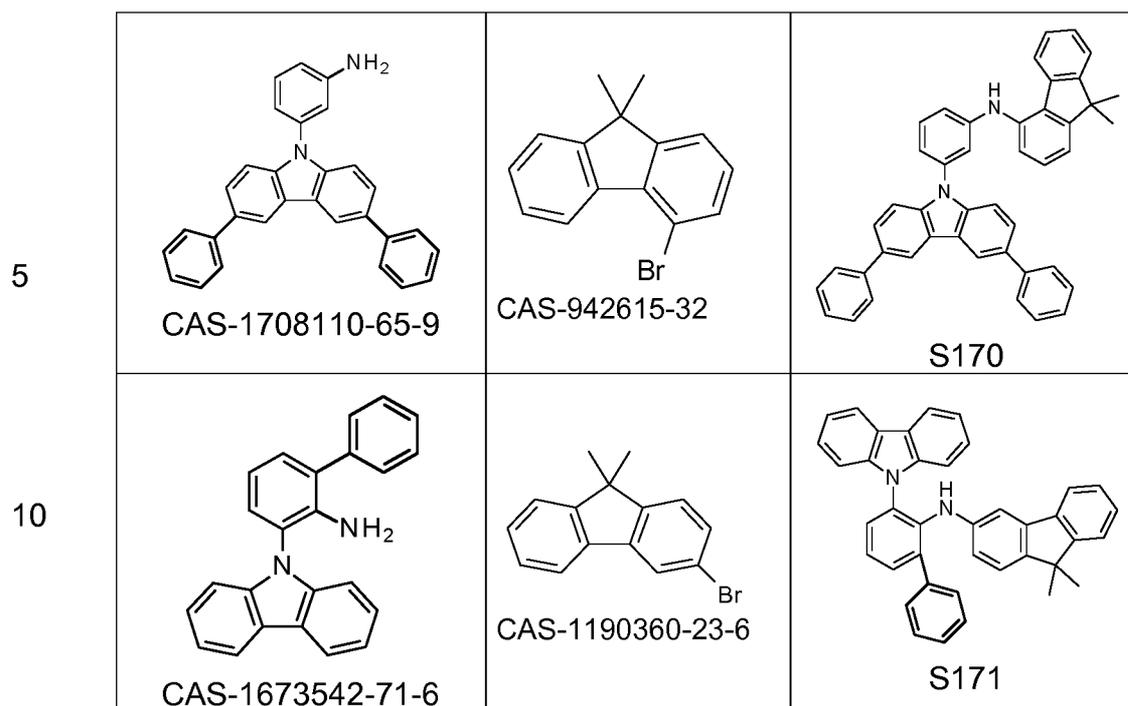
S164

30

35

<p>5</p>	 <p>S45</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>S165</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-52708-37-9</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>S166</p>
<p>15</p> <p>20</p>	 <p>CAS-52708-37-9</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>S167</p>
<p>25</p>	 <p>CAS-1023659-21-3</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>S168</p>
<p>30</p> <p>35</p>	 <p>CAS-101716-43-2</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>S169</p>

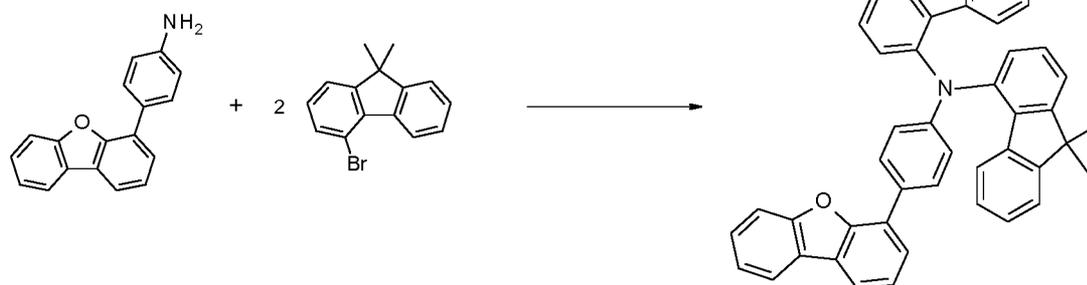
- 144 -



15

A-2) Darstellung der Endstufen**P1:**

20



25

4-Dibenzofuran-4-yl-phenylamin [CAS- 578027-21-1] (12.00 g;
46.26 mmol), 4-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren [CAS-942615-32-9]
(26.55 g; 97.2 mmol) und Natrium-*tert*-butylat (13.34 g; 138.83 mmol)
30 werden in Toluol (500 mL) vorgelegt und 45 min mit Argon gesättigt.
Danach wird Palladium(II)-acetat [3375-31-3] (519 mg; 2.31 mmol) und Tri-
tert-butylphosphin-Lösung 1.0 M in Toluol [13716-12-6] (4.63 ml;
4.63 mmol) eingetragen und 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen
des Ansatzes wird dieser mit 200 ml *n*-Heptan erweitert, der ausgefallene
35 Feststoff abgesaugt, dieser mit 500 mL Wasser verrührt, der Feststoff

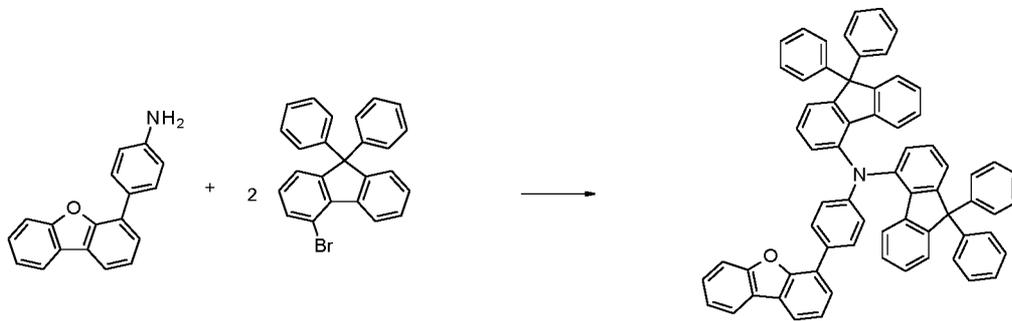
- 145 -

erneut abgesaugt und mit Ethanol (4 x 50 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wird zweimal mit Toluol/*n*-Heptan über Alox basisch heißextrahiert, anschließend zweimal aus *o*-Xylol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert.
Ausbeute: 16.0 g (24.9 mmol), 54%; Reinheit: > 99.9 %ig nach HPLC.

5

Vgl. 1

10



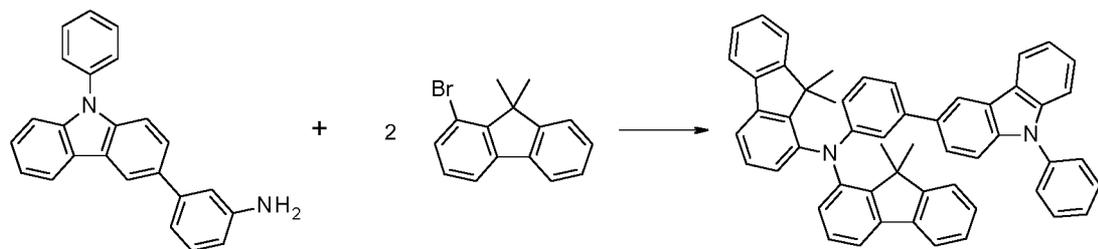
15

Durchführung analog der Versuchsbeschreibung zu P1, wobei statt 4-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren 4-Bromo-9,9-diphenyl-9H-fluoren [CAS-713125-22-5] verwendet wird. Zur Aufreinigung wird zweimal mit Toluol über Alox basisch heißextrahiert, anschließend einmal aus *o*-Xylol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute 26.4 g (29.6 mmol, 64%); Reinheit > 99.9 %ig nach HPLC

20

P2

25



S10

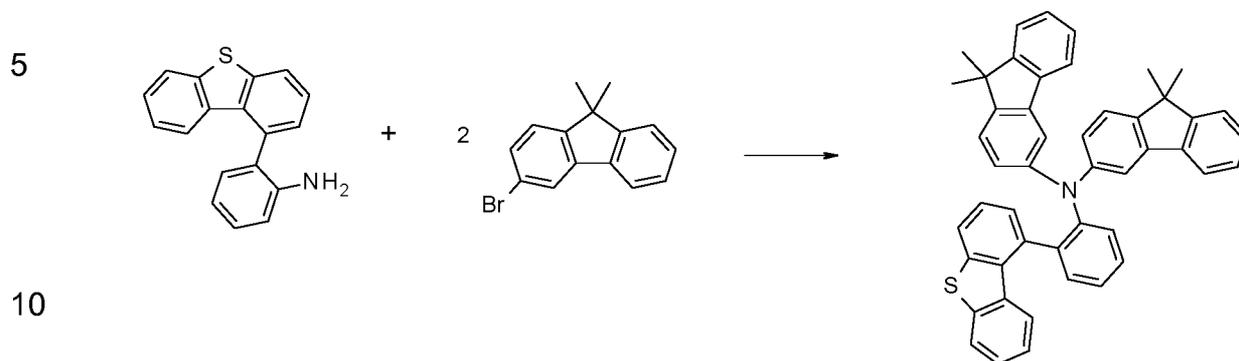
30

Durchführung analog der Versuchsbeschreibung zu P1, nur dass statt 4-Dibenzofuran-4-yl-phenylamin S10 (46.26 mmol) und statt 4-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren 1-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren [CAS-1225053-54-2] verwendet wird. Zur Aufreinigung wird zweimal mit Toluol/*n*-Heptan über Alox basisch heißextrahiert, anschließend zweimal aus *n*-Butylacetat

35

- 146 -

umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute 6.6 g (9.1 mmol, 20%); Reinheit > 99.9 %ig nach HPLC

P3

Durchführung analog der Versuchsbeschreibung zu P1, nur dass statt 4-Dibenzofuran-4-yl-phenylamin 1-Dibenzothiophen-2-yl-phenylamin [CAS-1850406-53-9] (46.26 mmol) und statt 4-Dibenzofuran-4-yl-phenylamin 3-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren (97.2 mmol) [CAS-1190360-23-6] verwendet wird. Als Katalysatorsystem werden statt Palladium(II)acetat und Tri-tert-butylphosphin, Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) [CAS-51364-51-3] (0.01 equiv) und S-Phos [CAS- 657408-07-6] (0.03 equiv) verwendet. Zur Aureinigung wird zweimal mit Toluol/n-Heptan über Alox basisch heißextrahiert, anschließend einmal aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 10.1 g (15.3 mmol, 33%); Reinheit > 99.9 nach HPLC

15

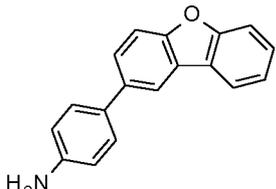
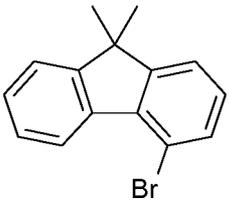
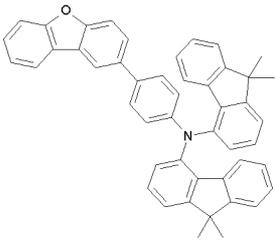
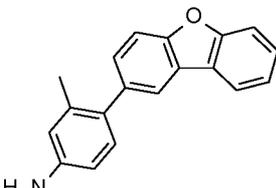
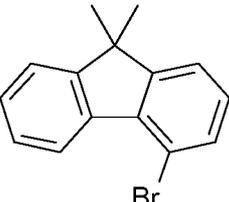
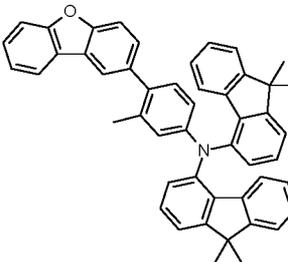
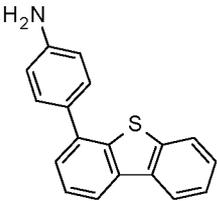
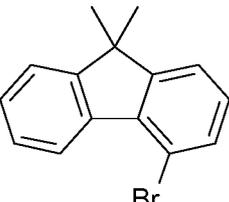
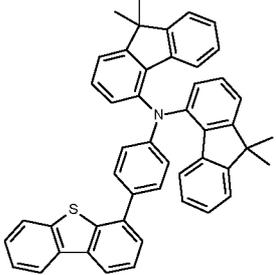
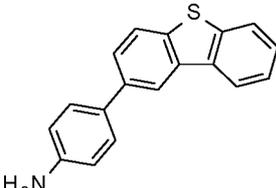
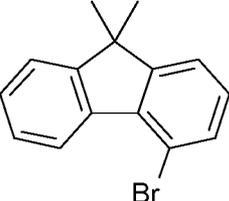
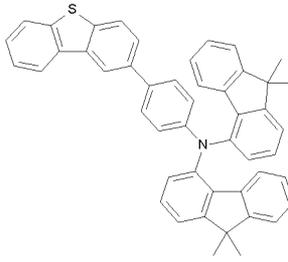
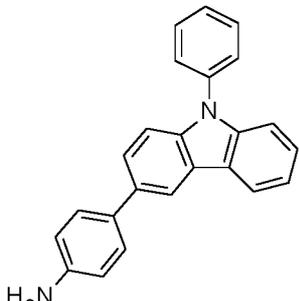
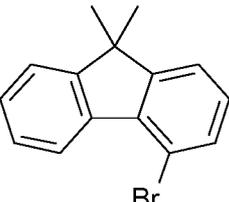
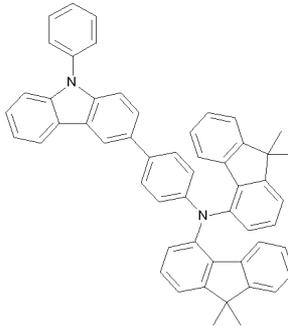
20

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden. Hierbei kann zur Aufreinigung auch Säulenchromatographie verwendet werden, oder zur Umkristallisation oder Heißextraktion andere gängige Lösungsmittel wie Ethanol, Butanol, Aceton, Ethylacetat, Acetonitril, Toluol, Xylol, Dichlormethan, Methanol, Tetrahydrofuran, n-Butylacetat, 1,4-Dioxan oder zur Umkristallisation Hochsieder wie Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid; N-Methylpyrrolidon etc. verwendet werden. Die Ausbeuten liegen typischerweise im Bereich zwischen 15% und 75%.

25

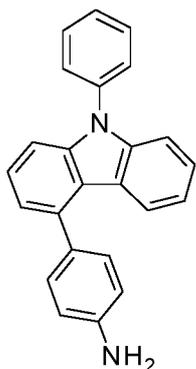
30

35

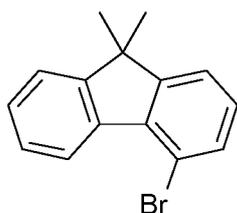
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt
5	 <p>CAS- 1178274-17-3</p>	 <p>Br CAS-942615-32-9</p>	 <p>P4</p>
10	 <p>H₂N CAS-1184428-04-3</p>	 <p>Br CAS-942615-32-9</p>	 <p>P5</p>
15	 <p>H₂N CAS-1370034-50-6</p>	 <p>Br CAS-942615-32-9</p>	 <p>P6</p>
20	 <p>H₂N CAS-1574121-68-8</p>	 <p>Br CAS-942615-32-9</p>	 <p>P7</p>
30	 <p>H₂N CAS-1370034-59-5</p>	 <p>Br CAS-942615-32-9</p>	 <p>P8</p>

35

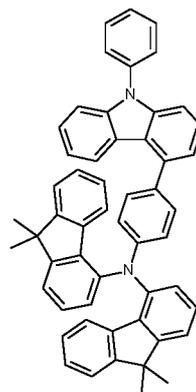
5



CAS-1629995-08-9

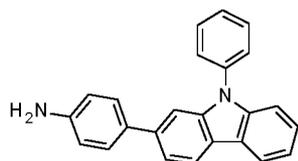


CAS-942615-32-9

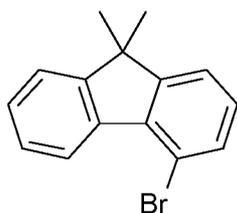


P9

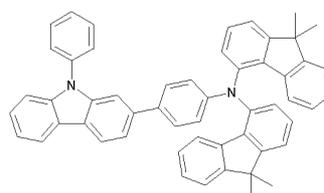
10



CAS-1911626-45-3

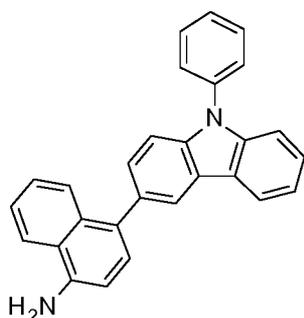


CAS-942615-32-9

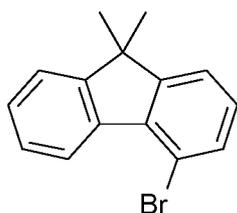


P10

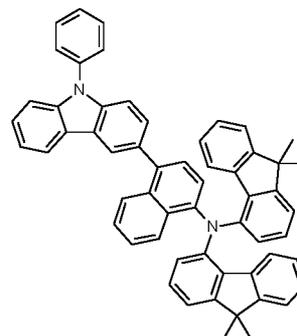
15



CAS-1699765-82-6

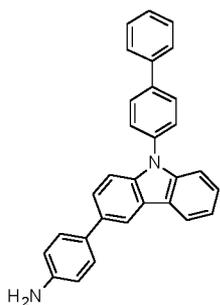


CAS-942615-32-9

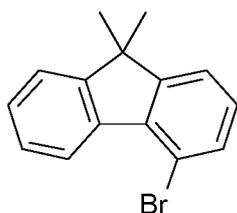


P11

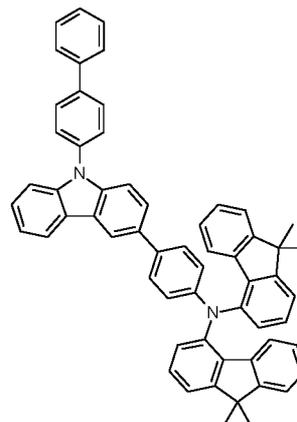
25



CAS-1401003-44-8

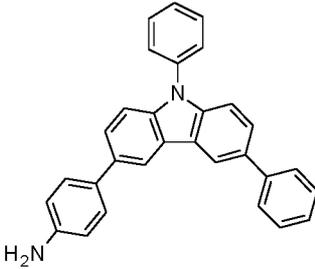
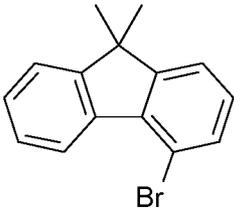
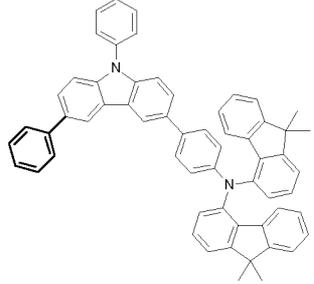
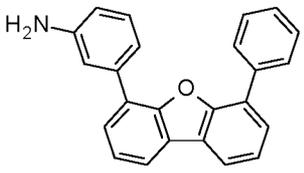
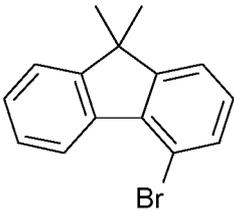
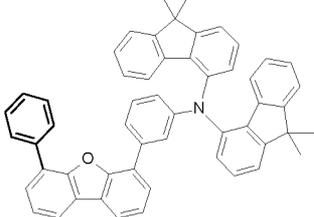
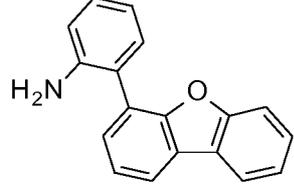
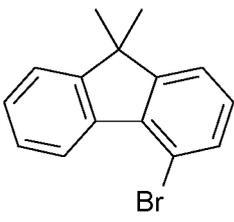
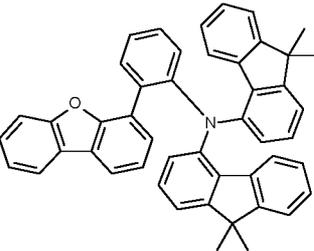
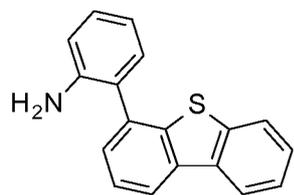
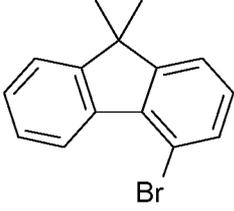
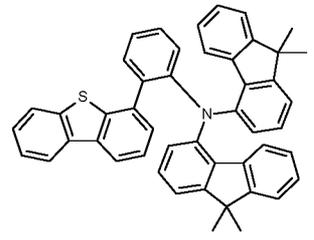
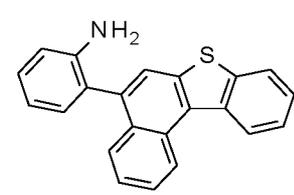
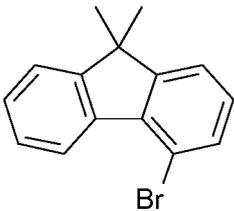
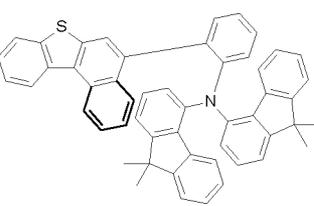


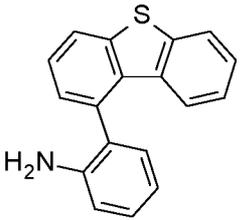
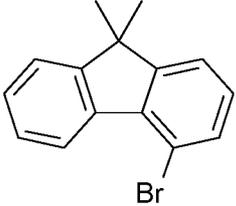
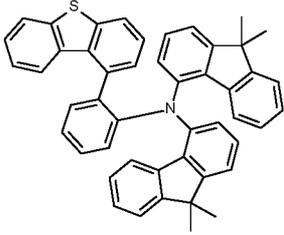
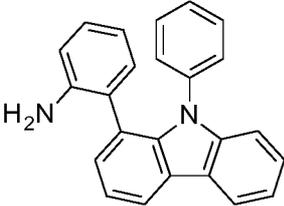
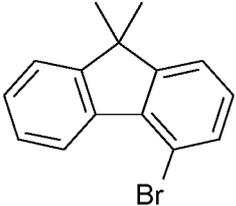
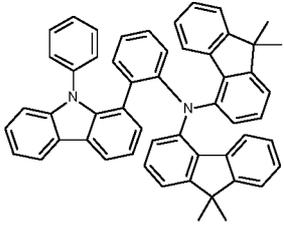
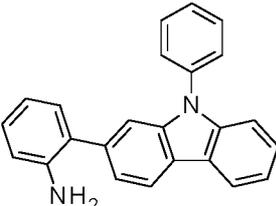
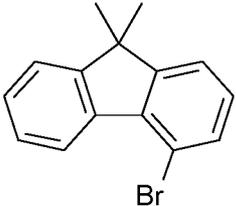
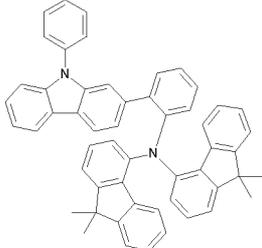
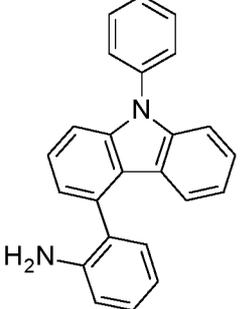
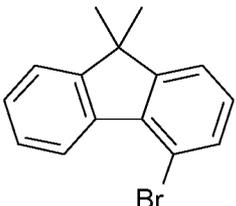
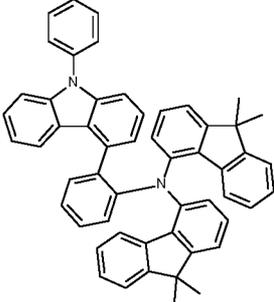
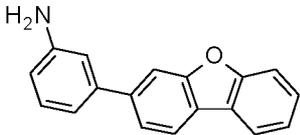
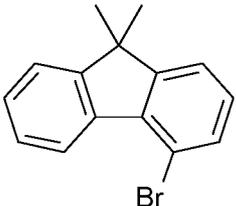
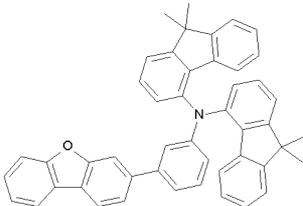
CAS-942615-32-9

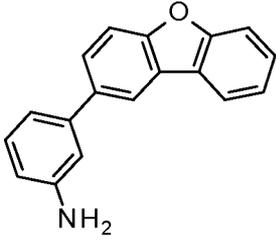
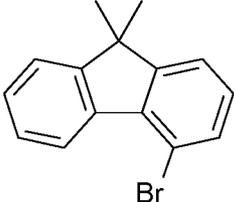
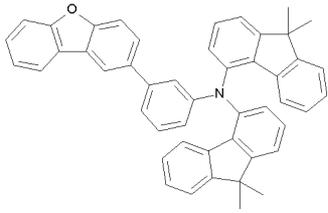
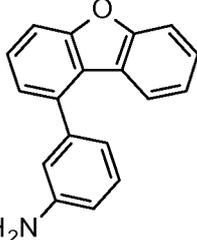
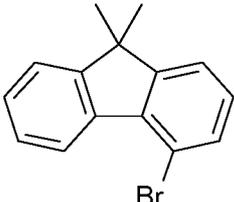
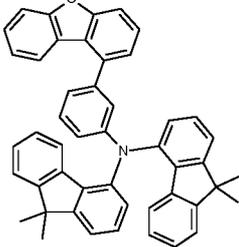
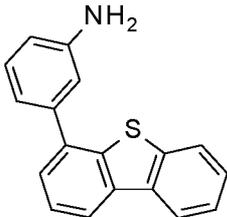
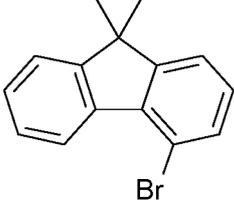
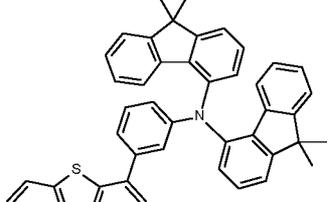
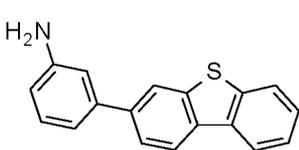
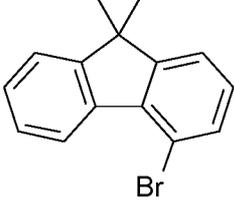
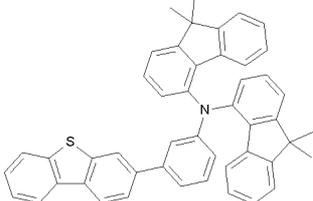
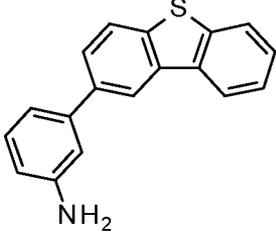
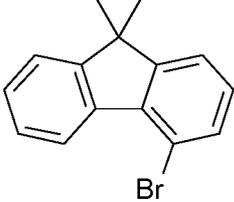
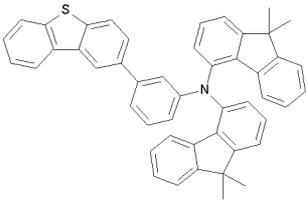


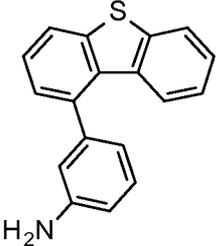
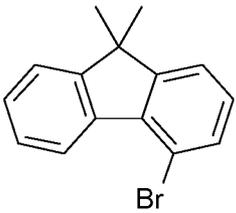
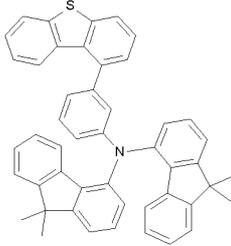
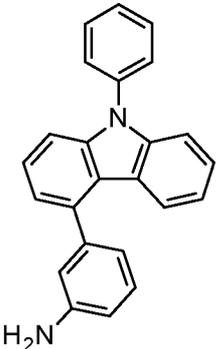
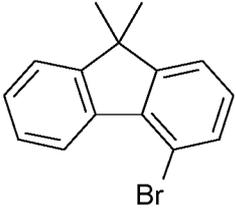
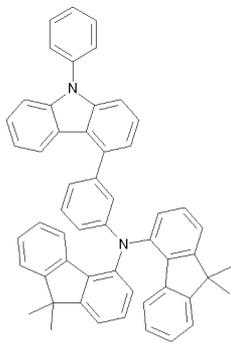
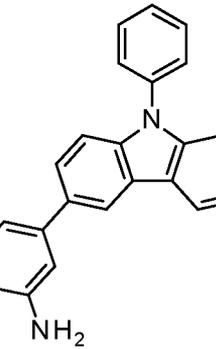
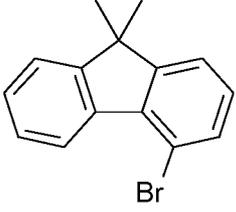
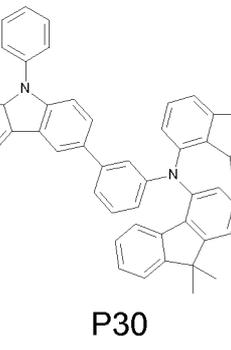
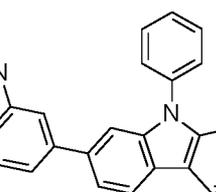
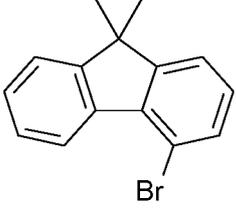
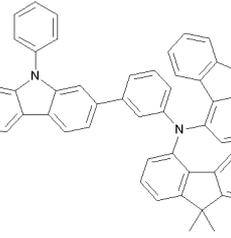
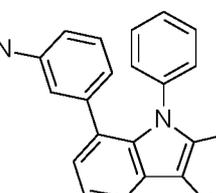
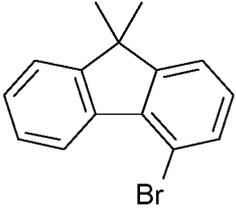
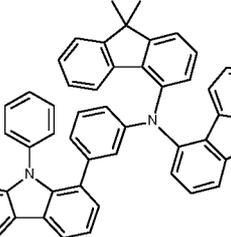
P12

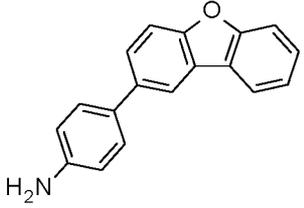
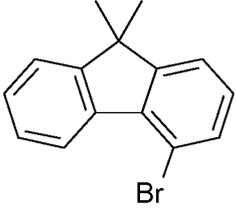
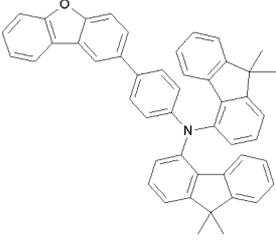
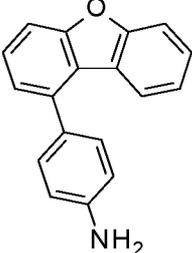
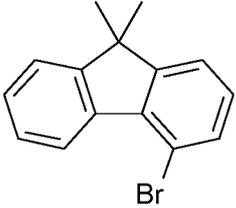
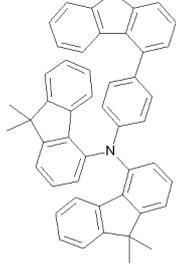
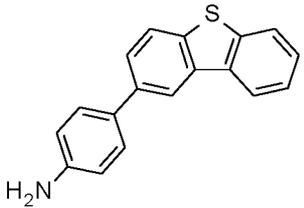
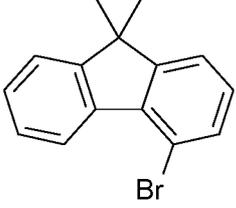
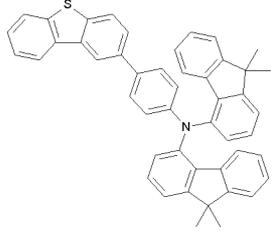
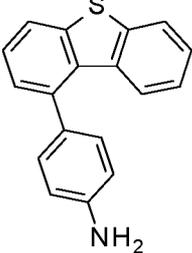
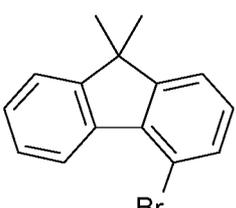
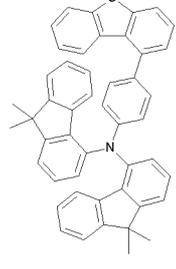
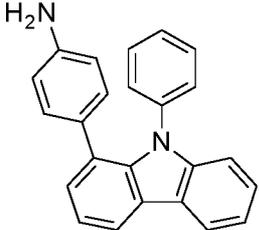
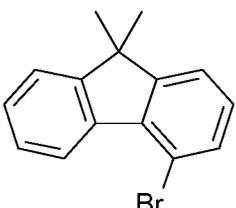
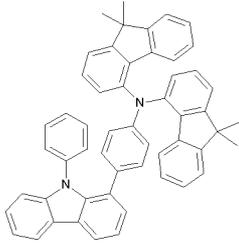
35

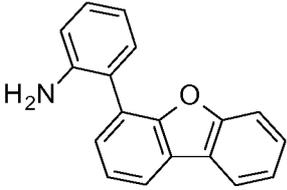
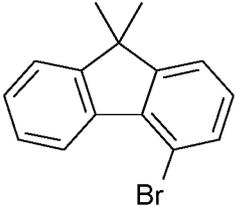
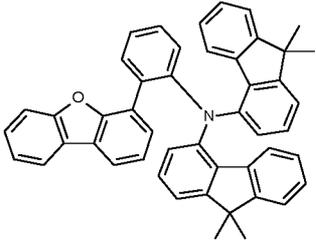
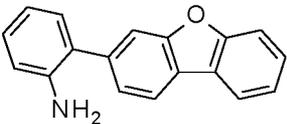
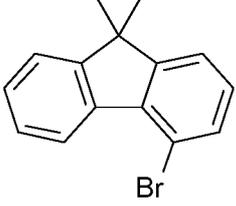
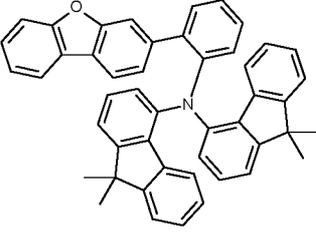
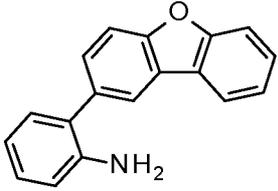
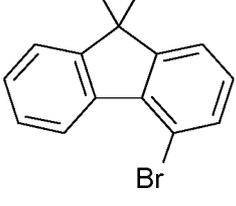
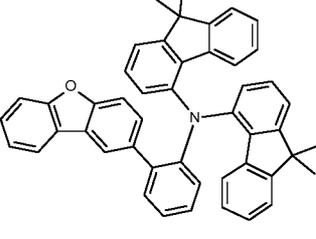
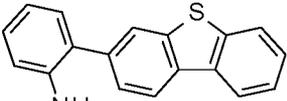
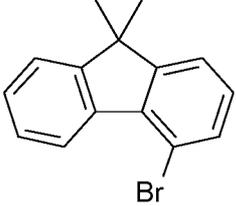
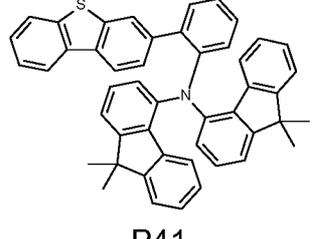
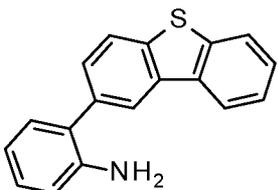
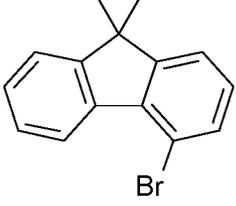
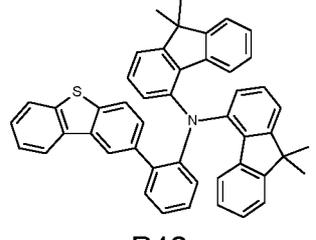
5	 <p>CAS-1458611-14-7</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P13</p>
10	 <p>CAS-2101611-03-2</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P14</p>
15	 <p>CAS-1559070-70-0</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P15</p>
20	 <p>CAS-530403-06-6</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P16</p>
25	 <p>CAS-2044846-62-8</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P17</p>
30			
35			

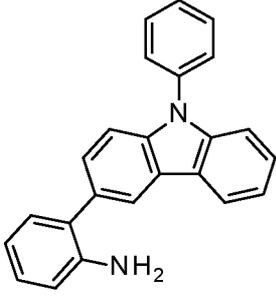
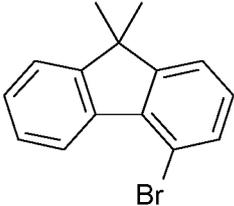
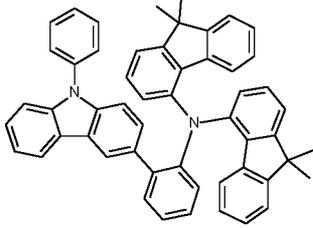
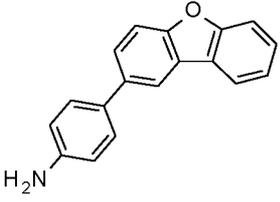
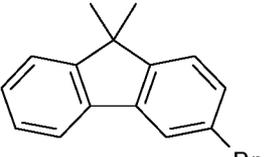
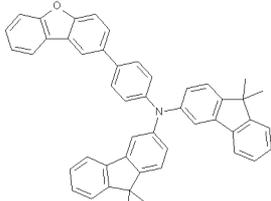
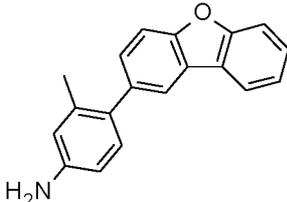
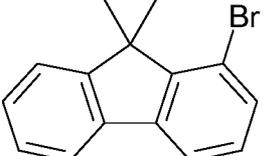
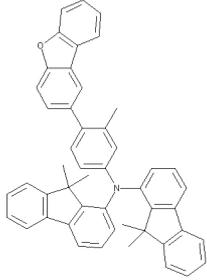
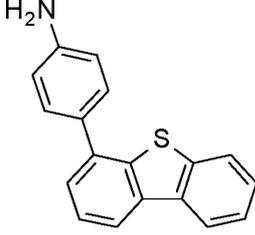
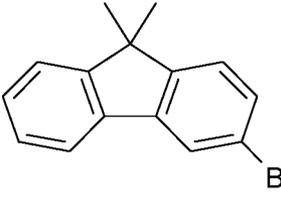
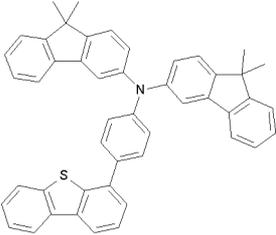
5	 <p>CAS-1850406-53-9</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P18</p>
10	 <p>CAS-1850406-99-3</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P19</p>
15	 <p>CAS-1850406-91-5</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P20</p>
20	 <p>CAS-1850406-35-7</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P21</p>
30	 <p>S2</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P22</p>

5	 <p>S3</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P23</p>
10	 <p>S4</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P24</p>
15	 <p>S5</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P25</p>
20	 <p>S6</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P26</p>
25	 <p>S7</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P27</p>

5	 <p>S8</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P28</p>
10	 <p>S9</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P29</p>
15	 <p>S10</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P30</p>
25	 <p>S11</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P31</p>
30	 <p>S12</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P32</p>
35			

5	 <p>S13</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P33</p>
10	 <p>S14</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P34</p>
15	 <p>S15</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P35</p>
20	 <p>S16</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P36</p>
30	 <p>S17</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P37</p>

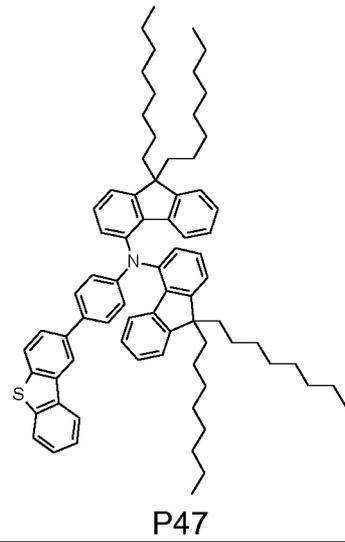
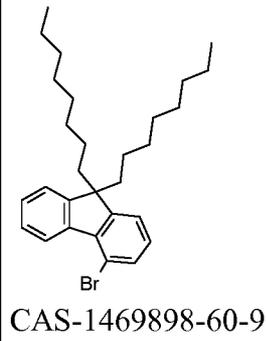
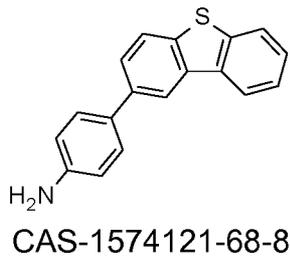
5	 <p>S18</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P38</p>
10	 <p>S19</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P39</p>
15	 <p>S20</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P40</p>
20	 <p>S21</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P41</p>
25	 <p>S22</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P42</p>

5	 <p>S23</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P43</p>
10	 <p>CAS-1178274-17-3</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P44</p>
15	 <p>CAS-1184428-04-3</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>P45</p>
20	 <p>CAS-1370034-50-6</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P46</p>

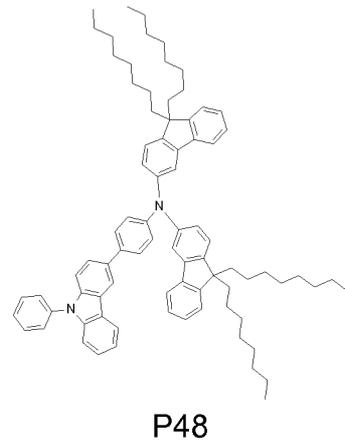
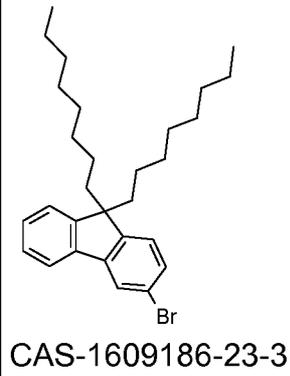
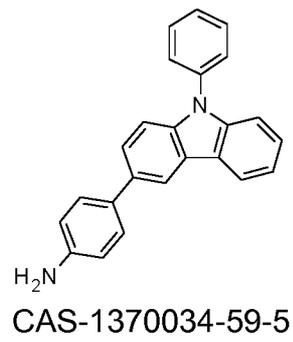
30

35

5

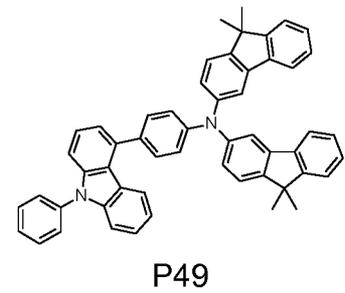
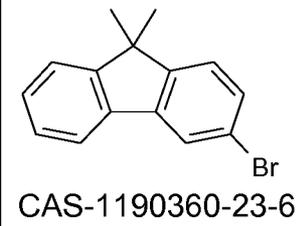
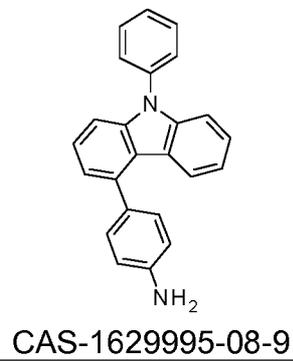


10



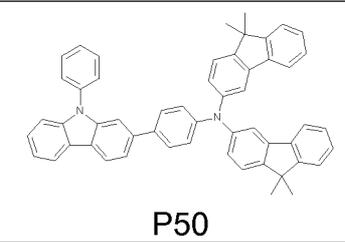
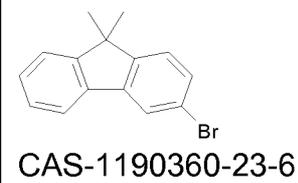
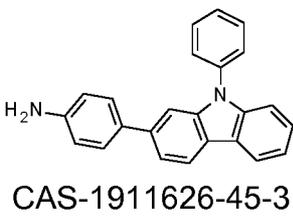
15

20

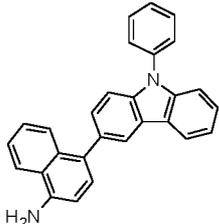
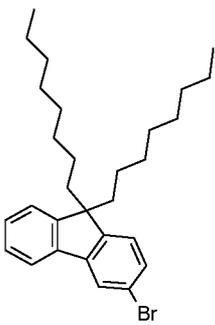
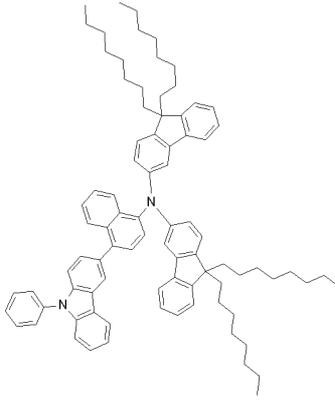
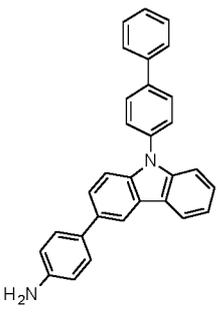
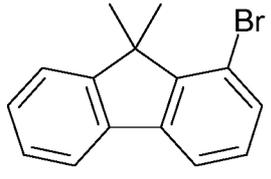
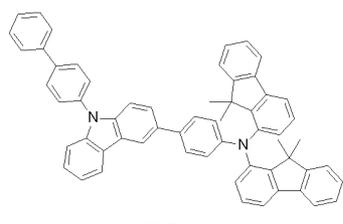
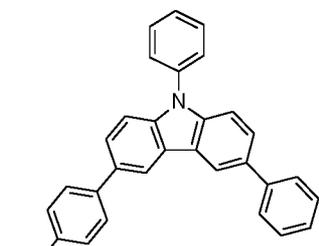
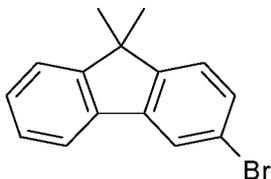
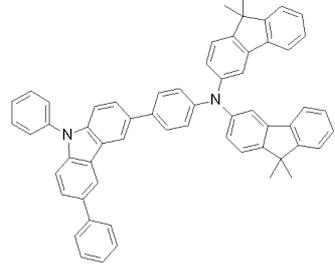
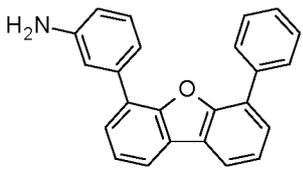
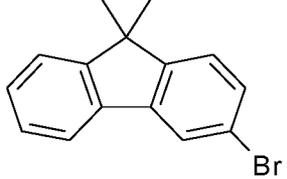
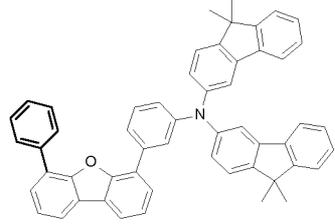


25

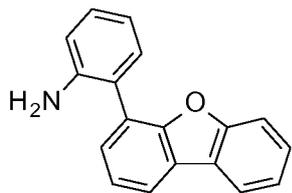
30



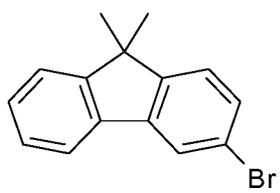
35

<p>5</p>	 <p>CAS-1699765-82-6</p>	 <p>CAS-1609186-23-3</p>	 <p>P51</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-1401003-44-8</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>P52</p>
<p>20</p>	 <p>CAS-1458611-14-7</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P53</p>
<p>25</p>	 <p>CAS-2101611-03-2</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P54</p>

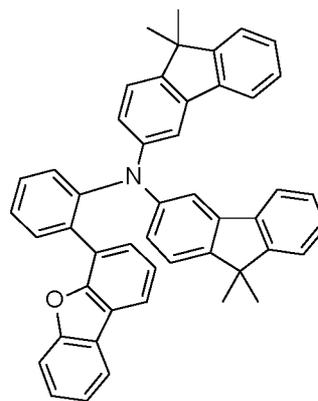
5



CAS-1559070-70-0

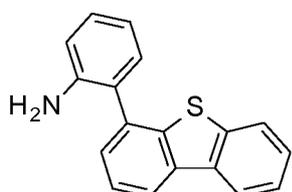


CAS-1190360-23-6

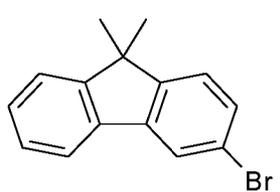


P55

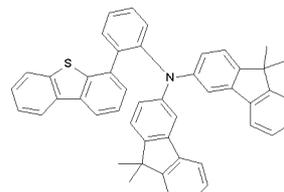
10



CAS-530403-06-6



CAS-1190360-23-6

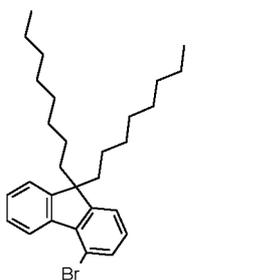


P56

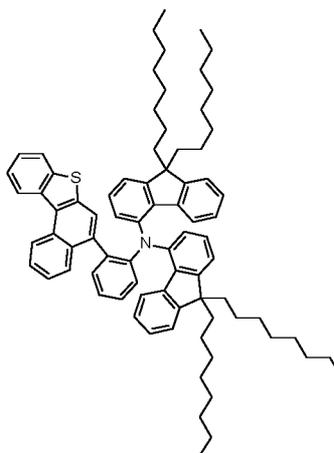
15



CAS-2044846-62-8



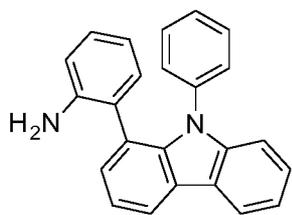
CAS-1469898-60-9



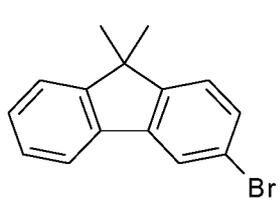
P57

20

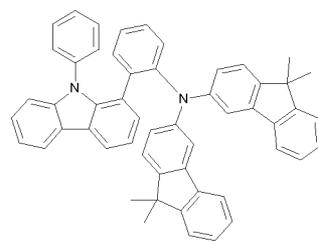
30



CAS-1850406-99-3

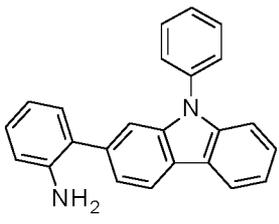
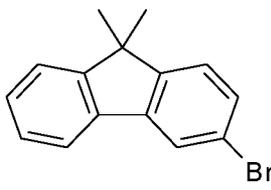
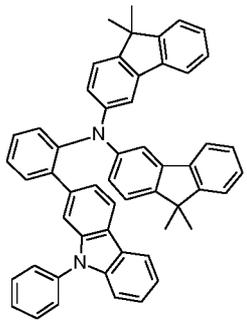
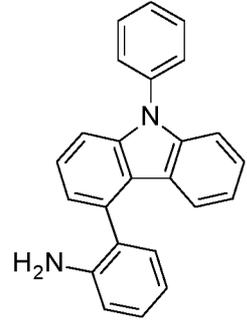
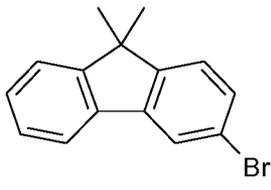
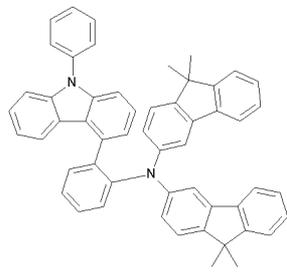
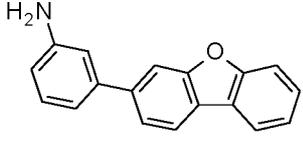
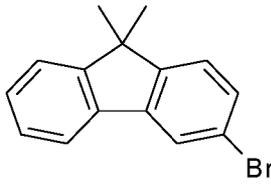
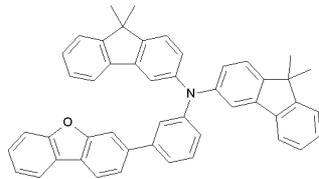
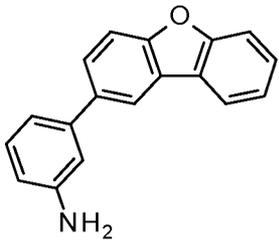
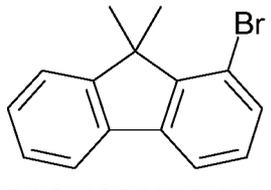
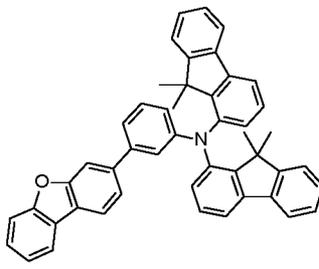
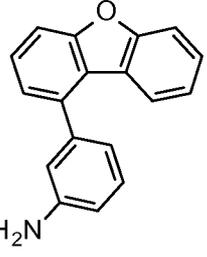
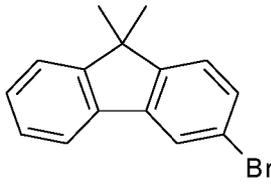
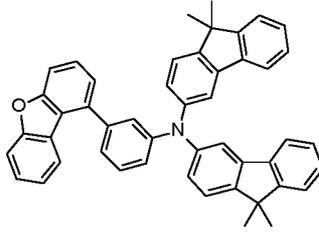


CAS-1190360-23-6

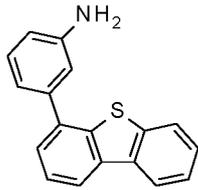


P58

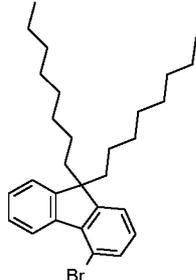
35

<p>5</p>	 <p>CAS1850406-91-5</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P59</p>
<p>10</p>	 <p>CAS-1850406-35-7</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P60</p>
<p>15</p>	 <p>S2</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P61</p>
<p>20</p>	 <p>S3</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>P62</p>
<p>25</p>	 <p>S4</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P63</p>

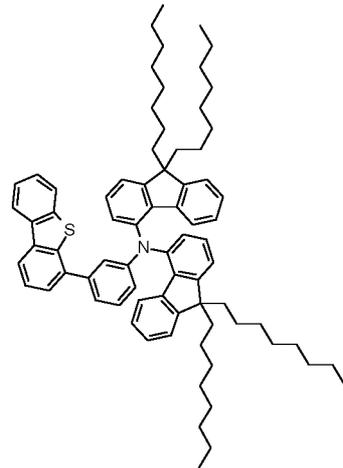
5



S5

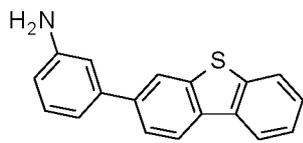


CAS-1469898-60-9

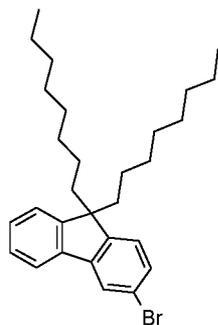


P64

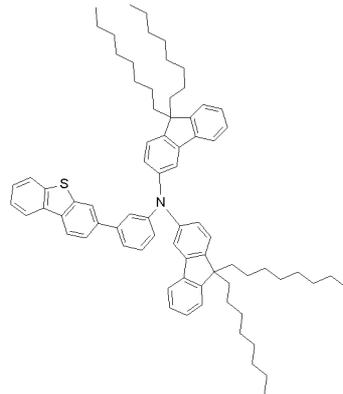
10



S6



CAS-1609186-23-3

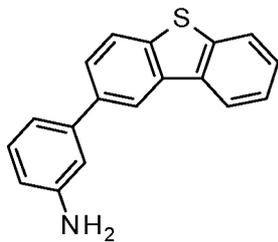


P65

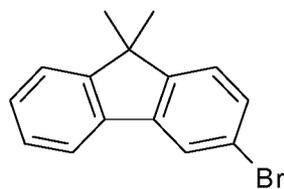
15

20

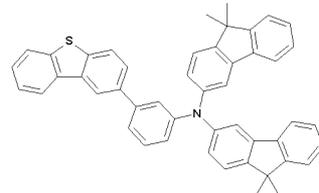
25



S7



CAS-1190360-23-6

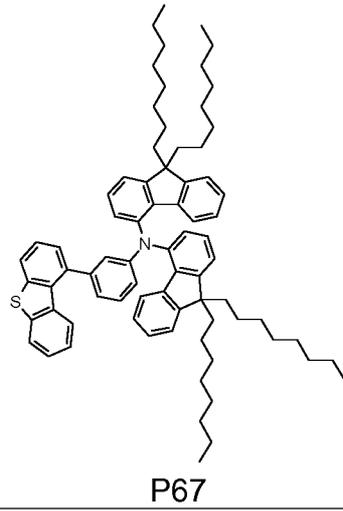
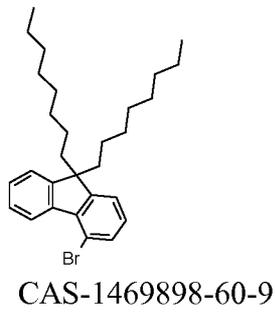
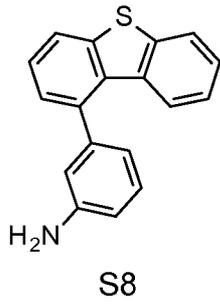


P66

30

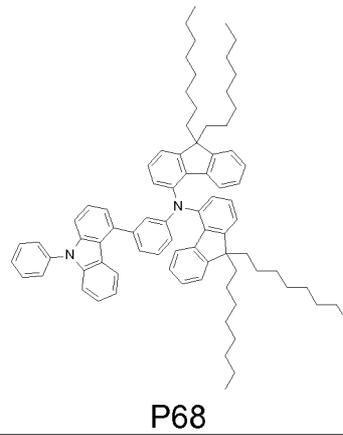
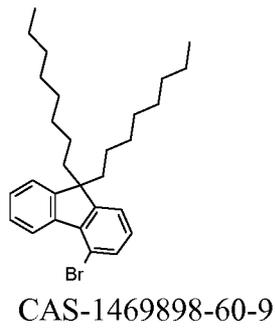
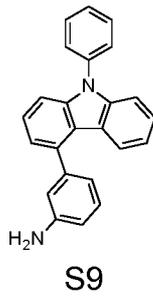
35

5



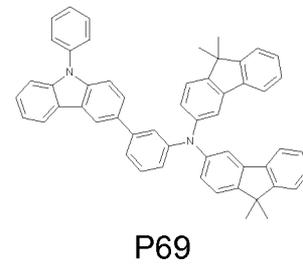
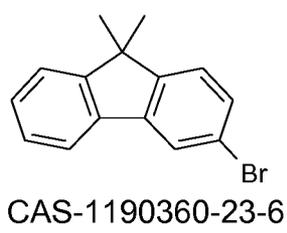
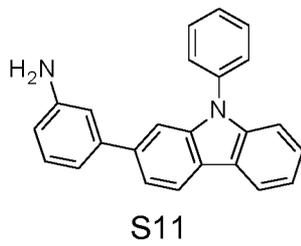
10

15

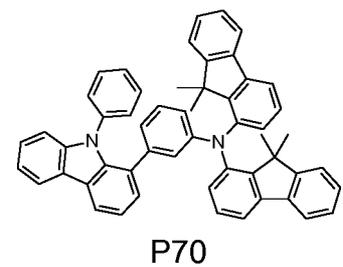
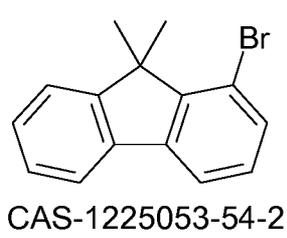
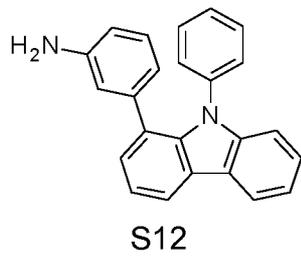


20

25

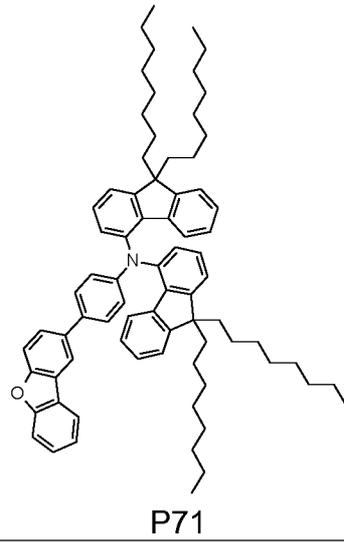
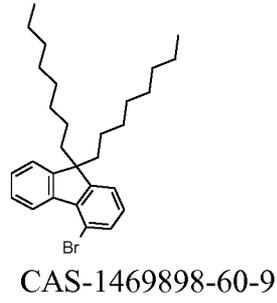
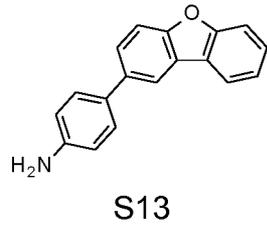


30



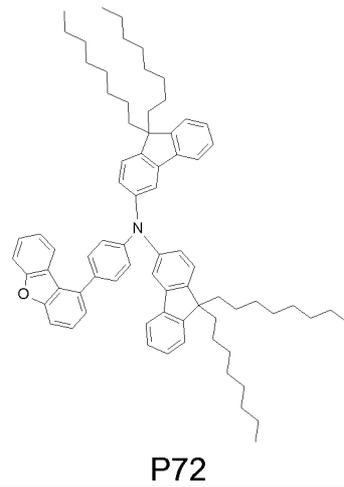
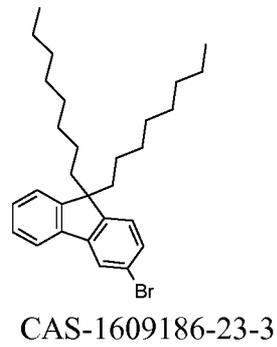
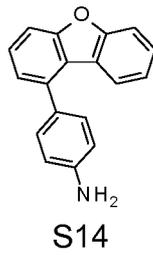
35

5



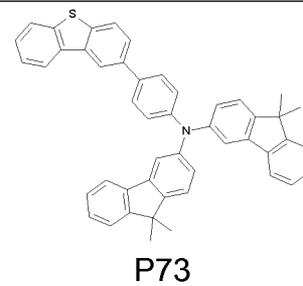
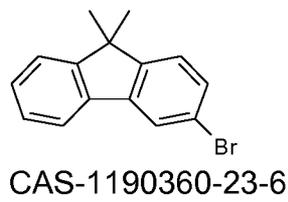
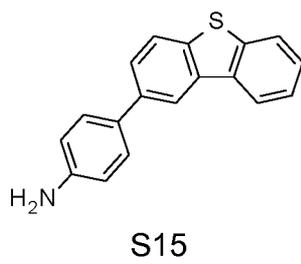
10

15

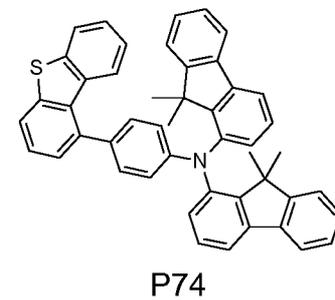
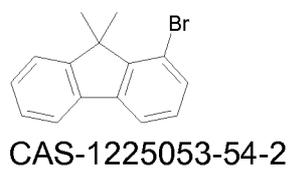
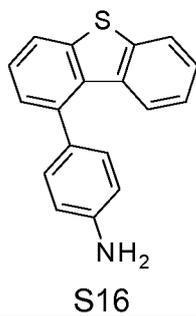


20

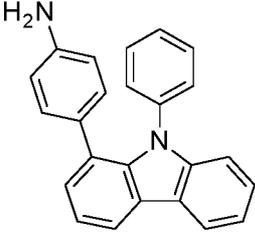
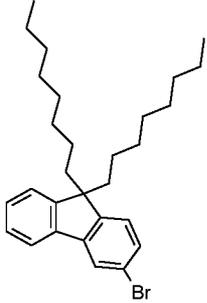
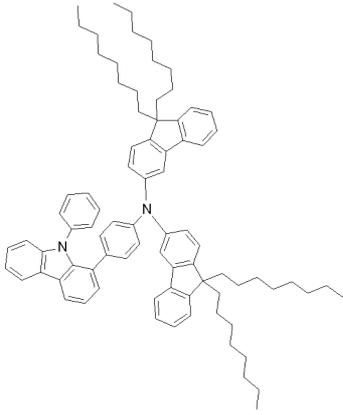
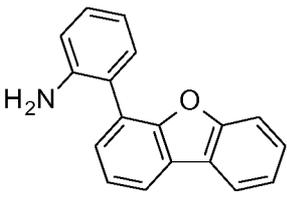
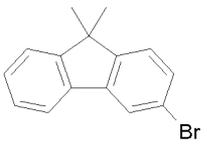
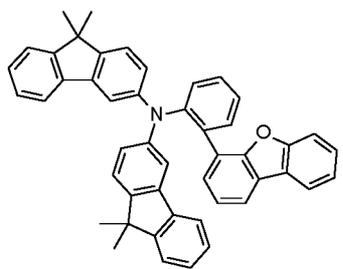
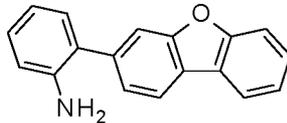
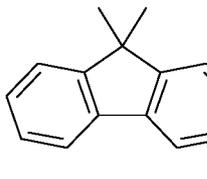
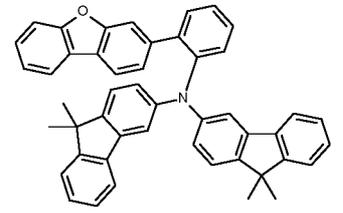
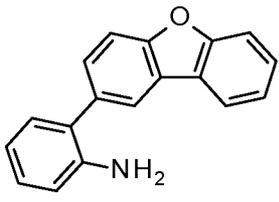
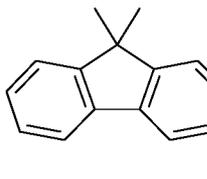
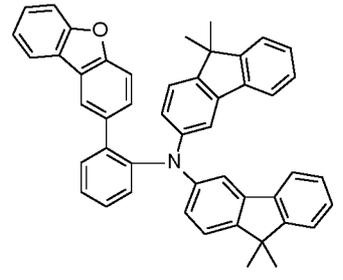
25



30



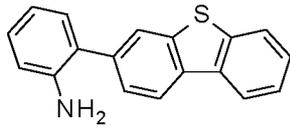
35

<p>5</p>	 <p>S17</p>	 <p>CAS-1609186-23-3</p>	 <p>P75</p>
<p>10</p>	 <p>S18</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P76</p>
<p>15</p>	 <p>S19</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P77</p>
<p>20</p>	 <p>S20</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P78</p>

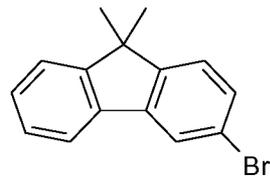
30

35

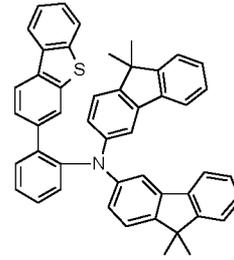
5



S21

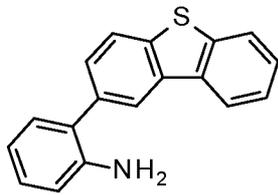


CAS-1190360-23-6

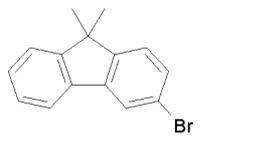


P79

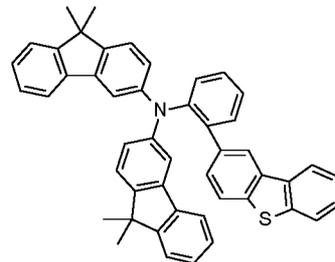
10



S22

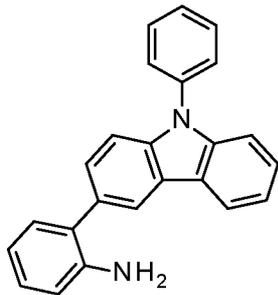


CAS-1190360-23-6

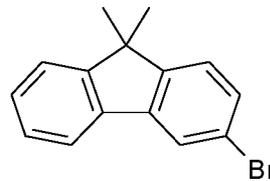


P80

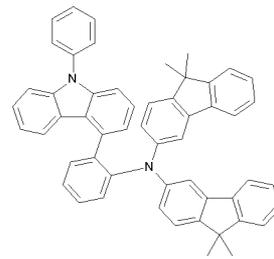
15



S23

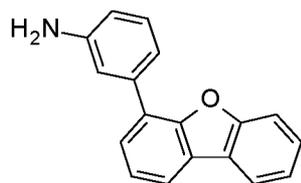


CAS-1190360-23-6

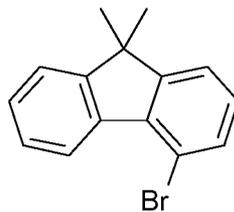


P81

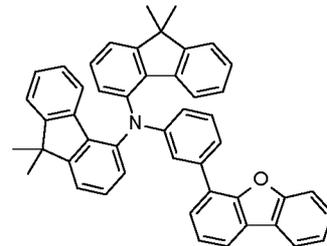
20



S1



CAS-942615-32-9



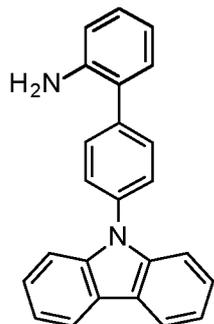
P82

25

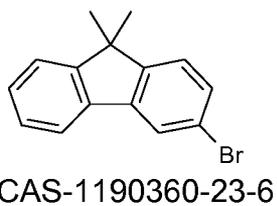
30

35

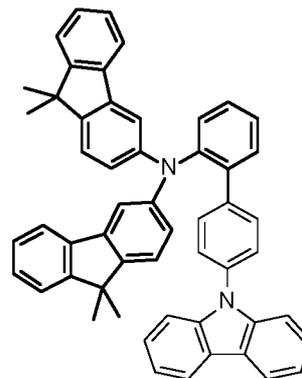
5



S45

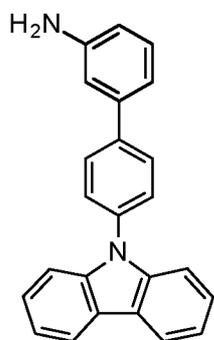


CAS-1190360-23-6

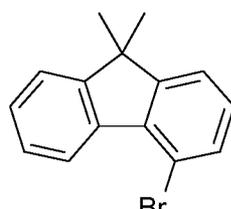


P83

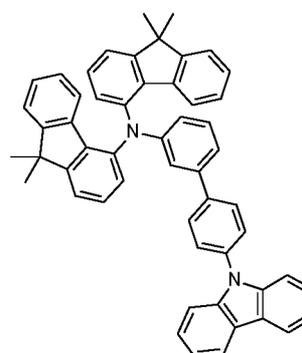
10



S24

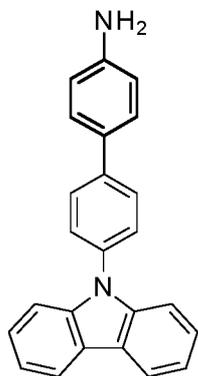


CAS-942615-32

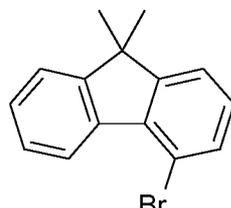


P84

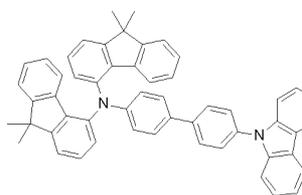
20



S25



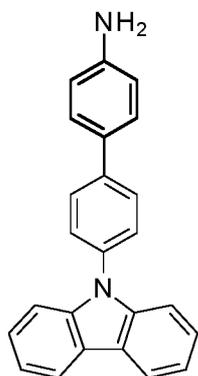
CAS-942615-32



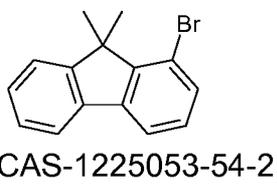
P85

25

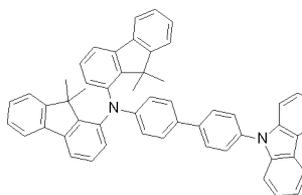
30



S25

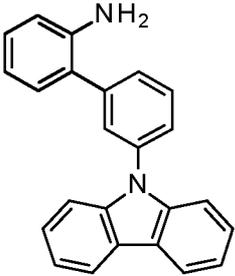
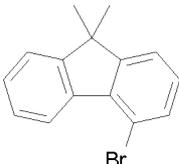
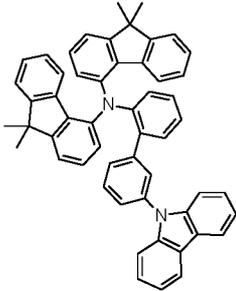
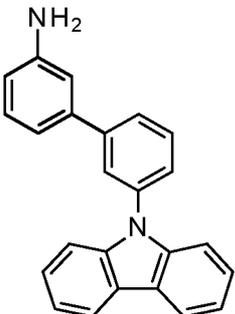
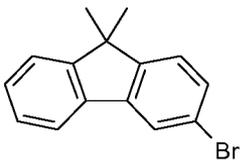
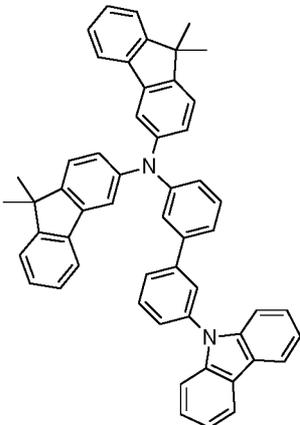
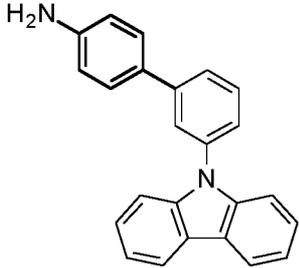
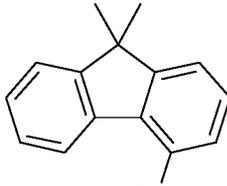
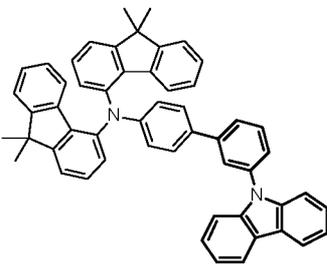
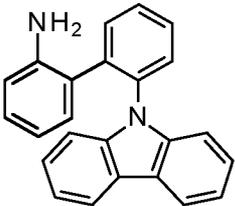
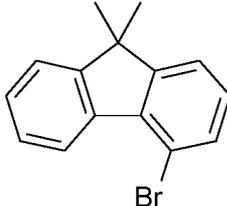
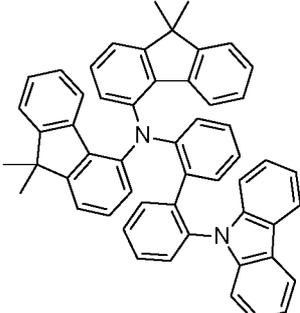


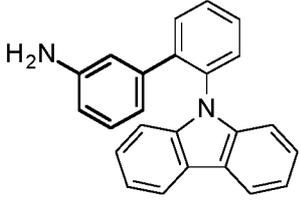
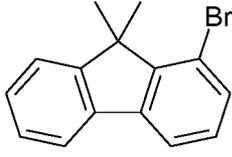
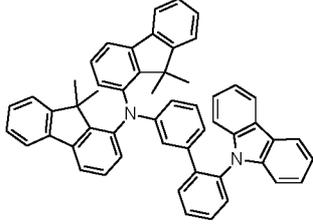
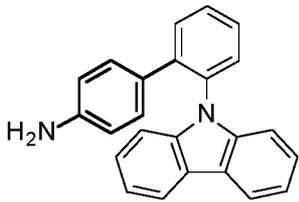
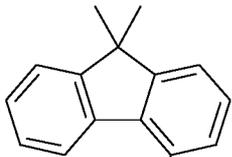
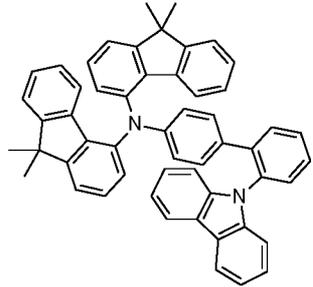
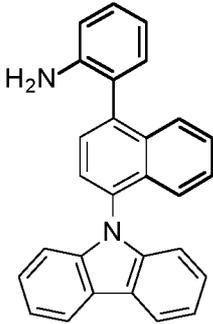
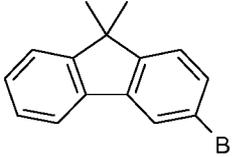
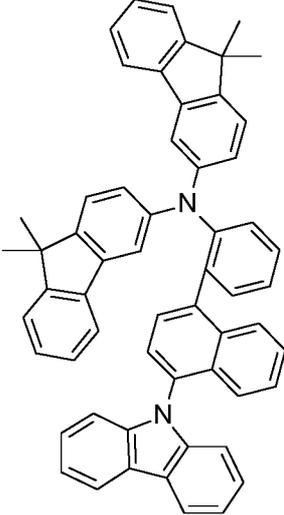
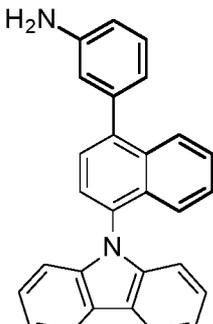
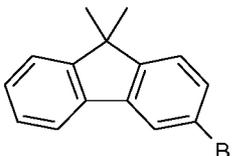
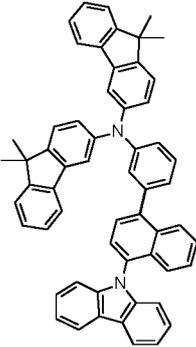
CAS-1225053-54-2



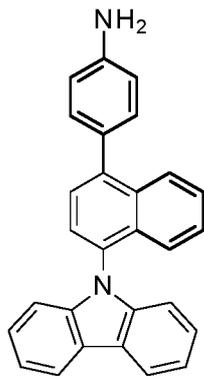
P86

35

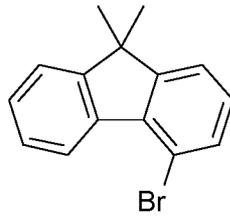
<p>5</p>	 <p>S26</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>P87</p>
<p>10</p>	 <p>S27</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P88</p>
<p>20</p>	 <p>S28</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>P89</p>
<p>30</p>	 <p>S29</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>P90</p>

5	 <p>S30</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>P91</p>
10	 <p>S31</p>	 <p>CAS-942615-32</p>	 <p>P92</p>
15	 <p>S32</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P93</p>
25	 <p>S33</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P94</p>
35			

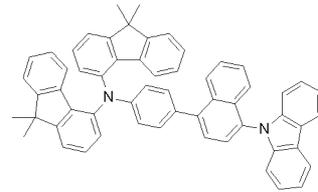
5



S34

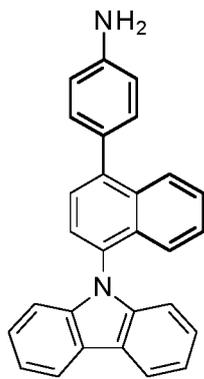


CAS-942615-32

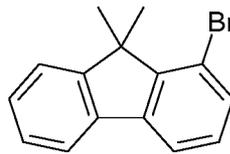


P95

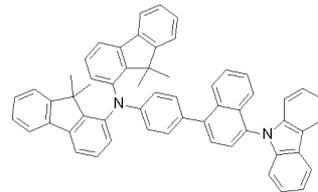
10



S34



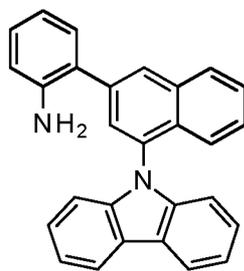
CAS-1225053-54-2



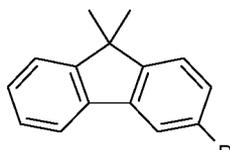
P96

15

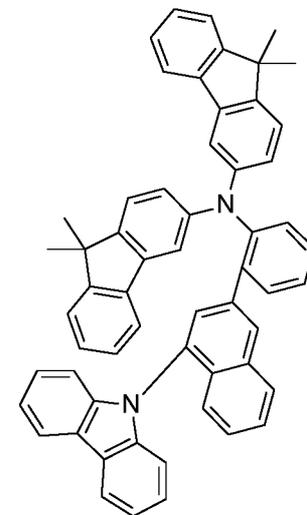
20



S35



CAS-1190360-23-6



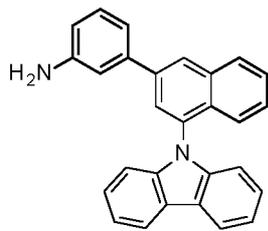
P97

25

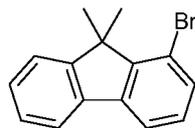
30

35

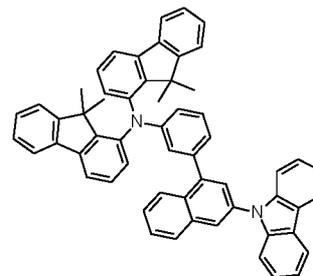
5



S36

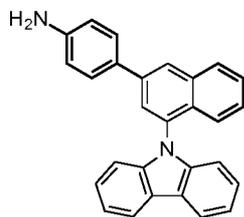


CAS-1225053-54-2

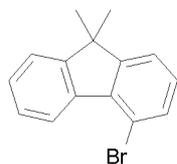


P98

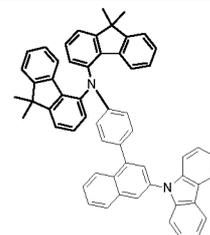
10



S37

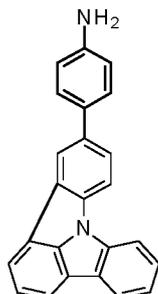


CAS-942615-32

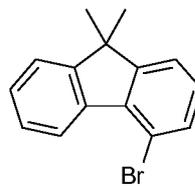


P99

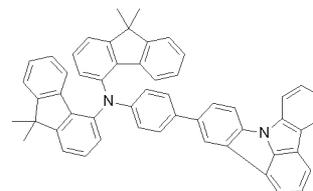
15



S38

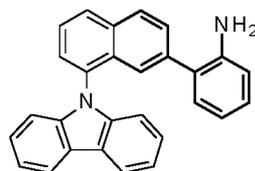


CAS-942615-32

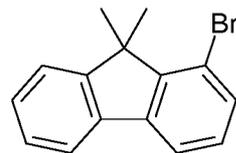


P100

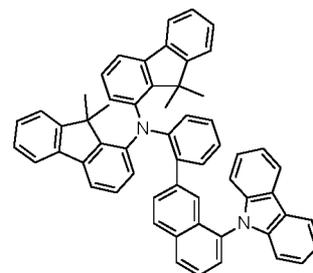
20



S39



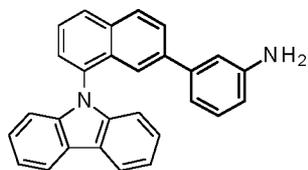
CAS-1225053-54-2



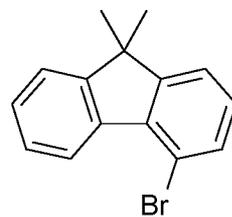
P101

25

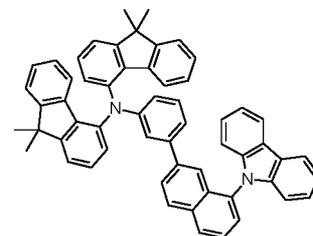
30



S40



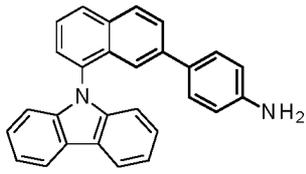
CAS-942615-32



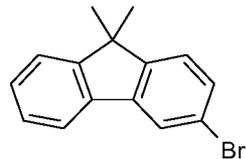
P102

35

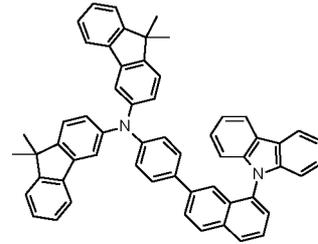
5



S41

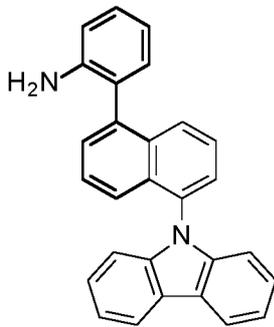


CAS-1190360-23-6

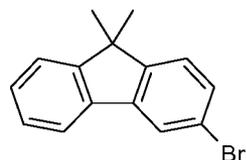


P103

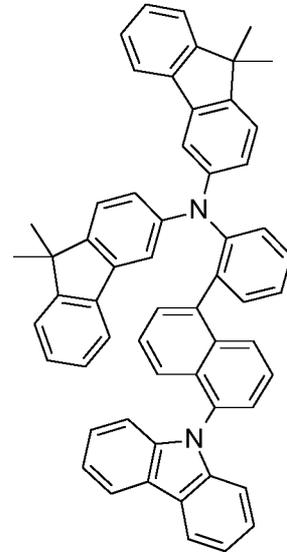
10



S42

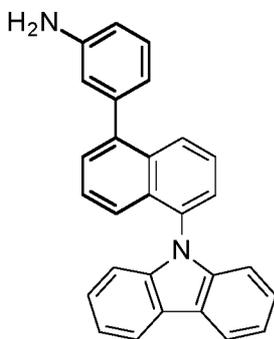


CAS-1190360-23-6

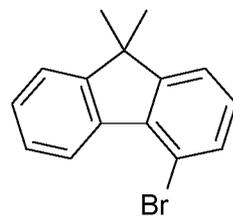


P104

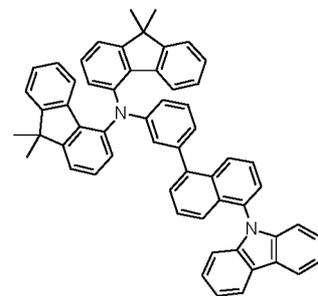
20



S43



CAS-942615-32

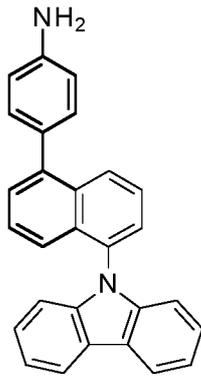


P105

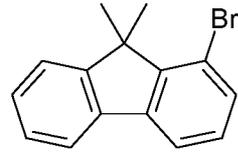
30

35

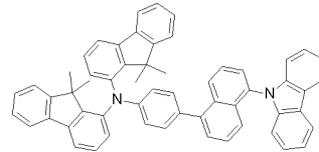
5



S44

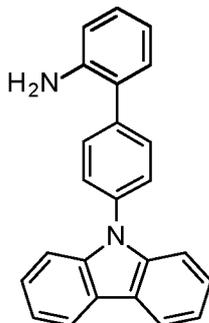


CAS-1225053-54-2

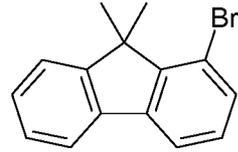


P106

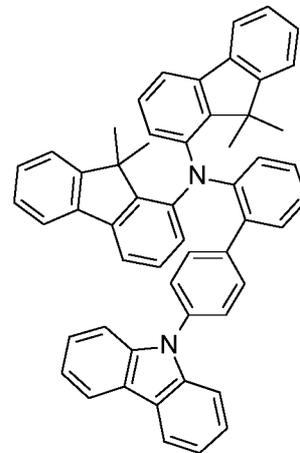
10



S45

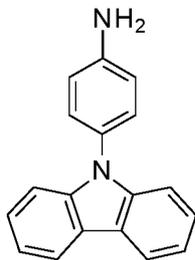


CAS-1225053-54-2

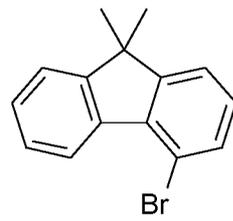


P107

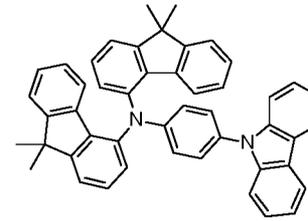
20



CAS-52708-37-9

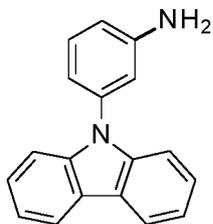


CAS-942615-32

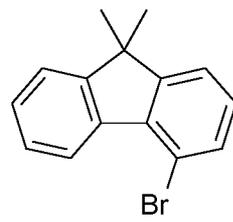


P108

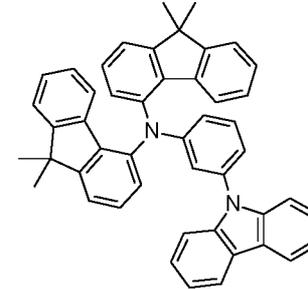
25



CAS-1023659-21-3



CAS-942615-32

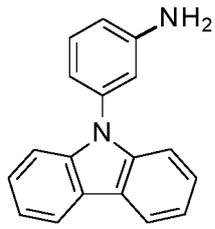


P109

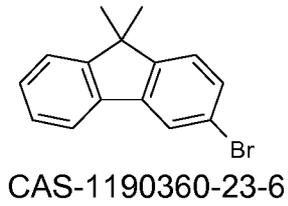
30

35

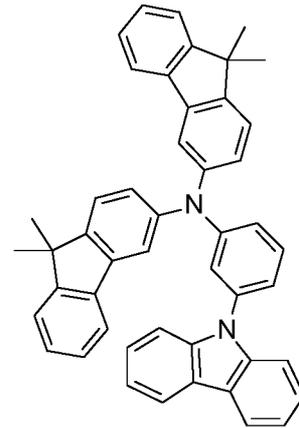
5



CAS-1023659-21-3

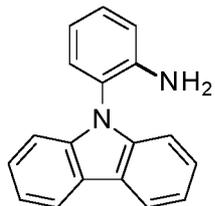


CAS-1190360-23-6

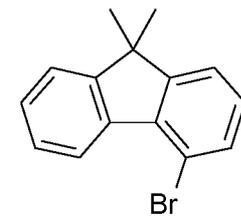


P110

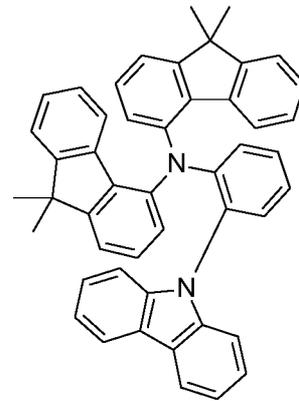
10



CAS-101716-43-2

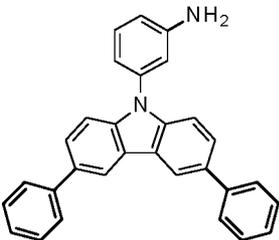


CAS-942615-32

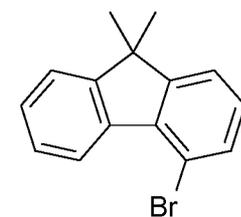


P111

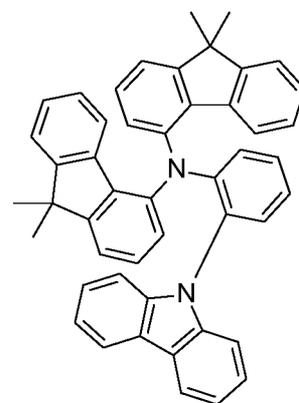
20



CAS-1708110-65-9



CAS-942615-32

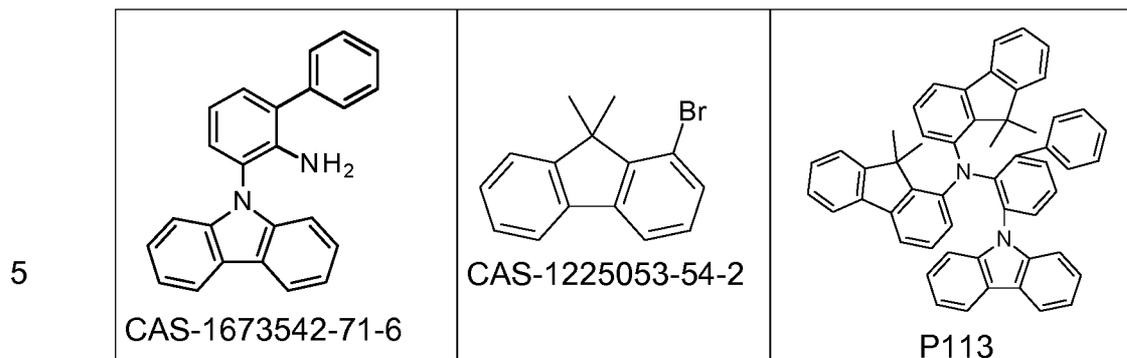


P112

30

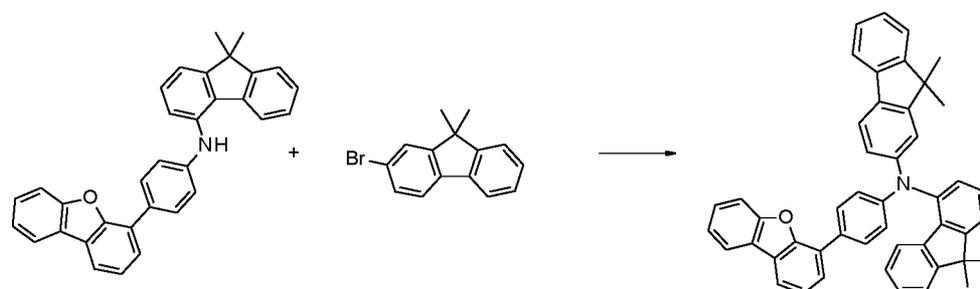
35

- 173 -

**P200**

10

15



20

25

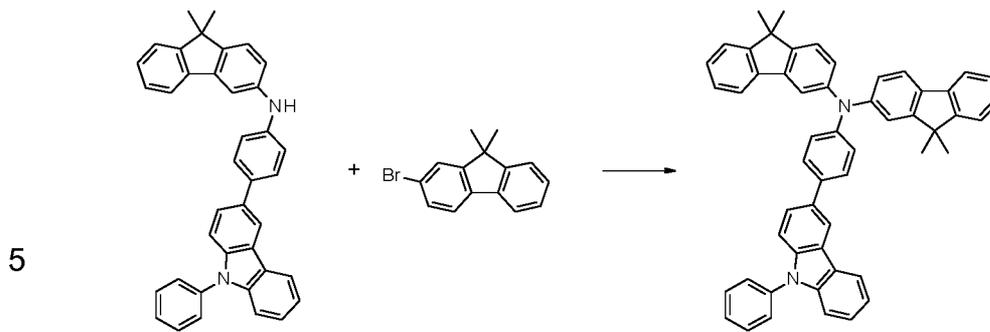
30

N-(4-(Dibenzo[b,d]furan-4-yl)phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-4-amin [CAS-1933454-49-9] (20.4 g; 45.27 mmol), 2-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren [CAS-28320-31-2] (14.1 g; 50.0 mmol) und Natrium-*tert*-butylat (6.78 g; 70.55 mmol) werden in Toluol (350 mL) vorgelegt und 45 min mit Argon gesättigt. Danach werden Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) [CAS-51364-51-3] (831 mg; 0.91 mmol) und S-Phos [CAS-657408-07-6] (745 mg; 1.91 mmol) eingetragen und die Reaktionsmischung 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen des Ansatzes wird dieser mit Wasser (300 mL) erweitert und im Scheidetrichter extraktiv aufgearbeitet. Die organische Phase wird 2 x mit Wasser (je 300 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wird zweimal mit Toluol/*n*-Heptan über Alox basisch heißextrahiert, anschließend zweimal aus *n*-Butanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 13.6 g (19.6 mmol), 43%; Reinheit: > 99.9 %ig nach HPLC.

P201

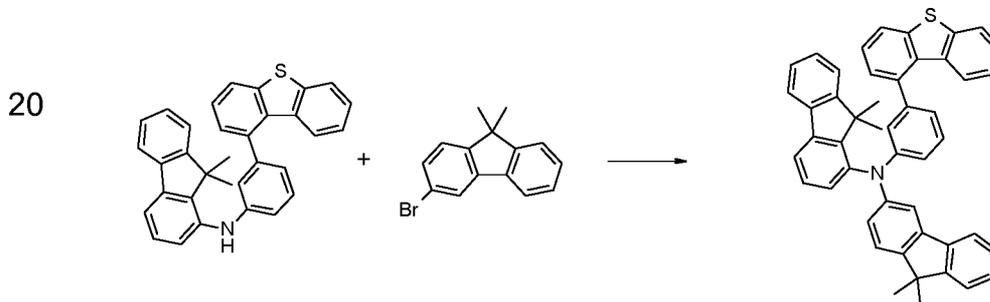
35

- 174 -



10 Durchführung analog der Versuchsbeschreibung zu P200, nur dass statt N-(4-(dibenzo[b,d]furan-4-yl)phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-4-amin 9,9-dimethyl-N-[4-(9-phenylcarbazol-3-yl)phenyl]fluoren-3-amin [CAS-2110513-13-6] verwendet wird. Das Rohprodukt wird zweimal mit Toluol/*n*-Heptan über Alox basisch heißextrahiert, anschließend zweimal aus Ethylacetat umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 12.4 g (17.2 mmol), 38%; Reinheit: > 99.9 %ig nach HPLC.

15

P202

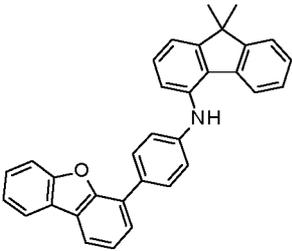
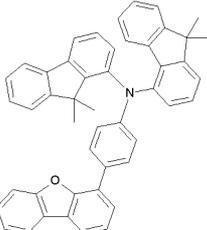
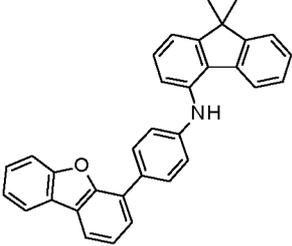
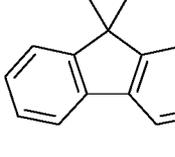
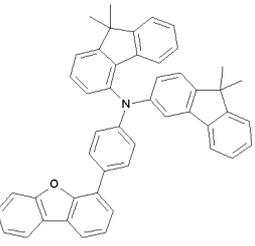
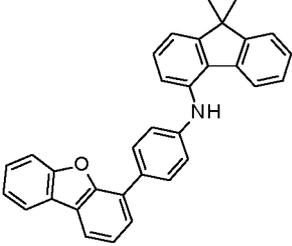
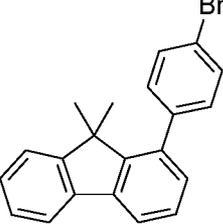
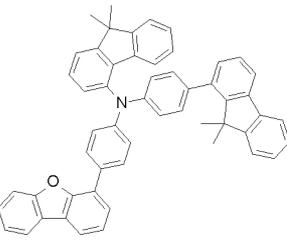
25 Durchführung analog der Versuchsbeschreibung zu P200, nur dass statt N-(4-(dibenzo[b,d]furan-4-yl)phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-4-amin S102 und statt 2-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren 3-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren [CAS-1190360-23-6] verwendet wird. Das Rohprodukt wird zweimal mit Toluol/*n*-Heptan über Alox basisch heißextrahiert, anschließend

30 zweimal aus *n*-Butylacetat umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute: 14.1 g (21.3 mmol), 47%; Reinheit: > 99.9 %ig nach HPLC.

35 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden. Hierbei kann als Katalysatorsystem statt Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) [CAS-

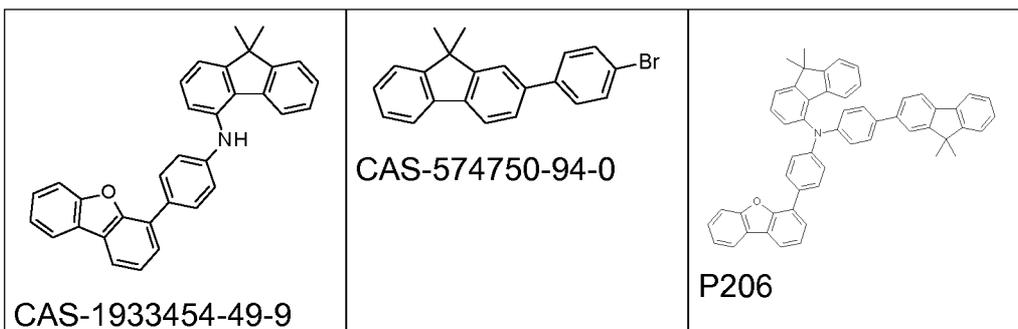
- 175 -

51364-51-3], und S-Phos [CAS- 657408-07-6] auch Palladium(II)-acetat [3375-31-3] (0.02 equiv.) und Tri-*tert*-butylphosphin-Lösung 1.0 M in Toluol [13716-12-6] (0.05 equiv.) verwendet werden. Hierbei kann zur Aufreinigung auch Säulenchromatographie verwendet werden, oder zur Umkristallisation oder Heißextraktion andere gängige Lösungsmittel wie Ethanol, Butanol, Aceton, Ethylacetat, Acetonitril, Toluol, Xylol, Dichlormethan, Methanol, Tetrahydrofuran, n-Butylacetat, 1,4-Dioxan oder zur Umkristallisation Hochsieder wie Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid; N-Methylpyrrolidon etc. Die Ausbeuten liegen typischerweise im Bereich zwischen 15% und 75%.

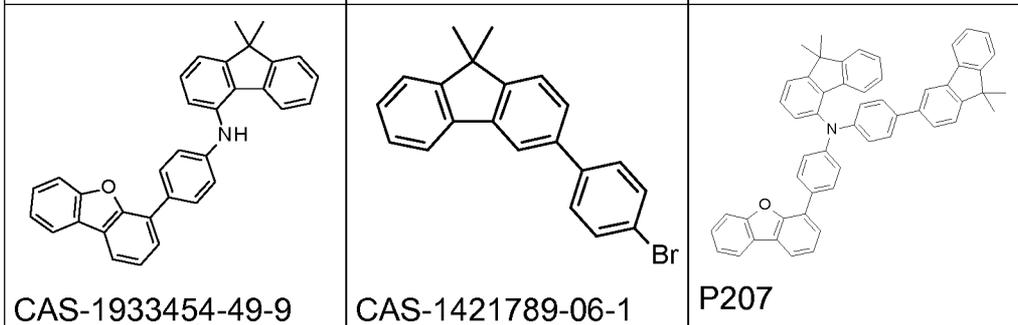
Edukt 1	Edukt 2	Produkt
 CAS-1933454-49-9	 CAS-1225053-54-2	 P203
 CAS-1933454-49-9	 CAS-1190360-23-6	 P204
 CAS-1933454-49-9	 CAS-1786416-87-2	 P205

35

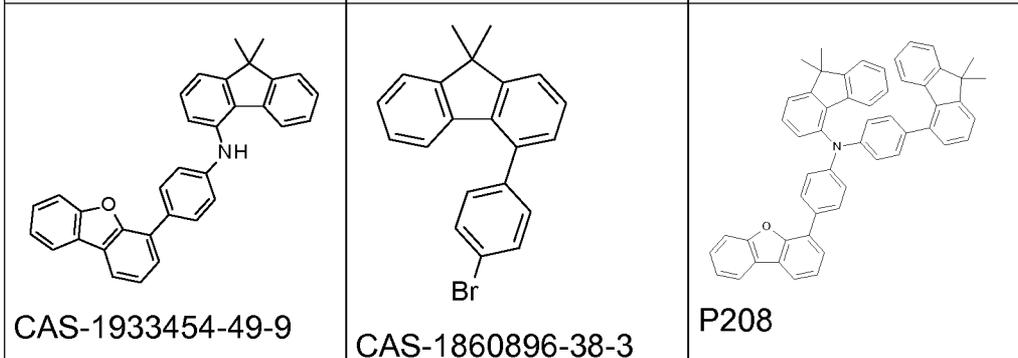
5



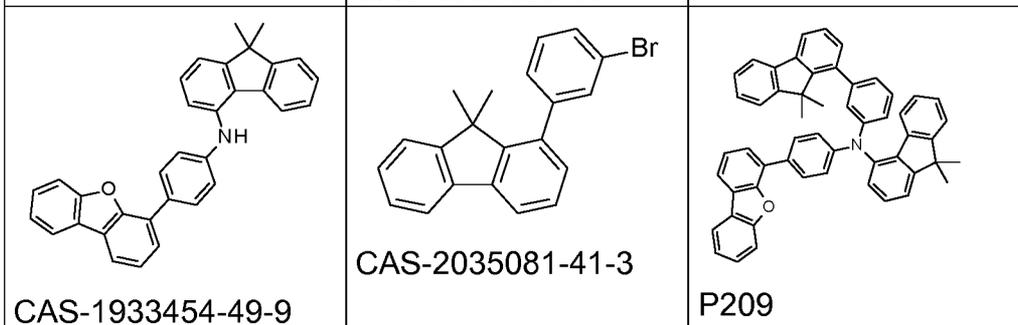
10



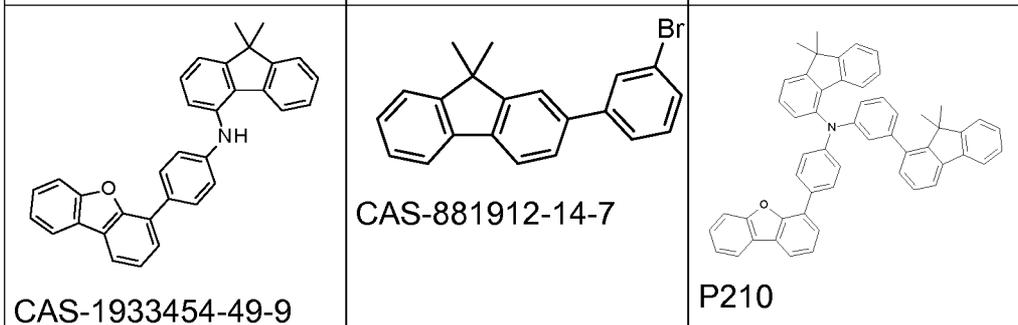
15



20

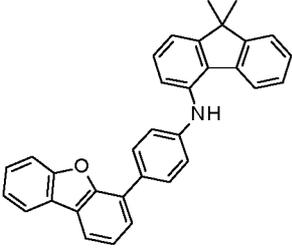
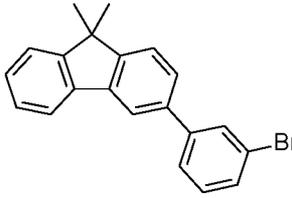
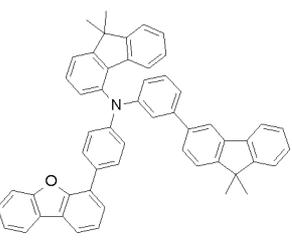
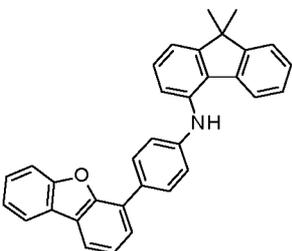
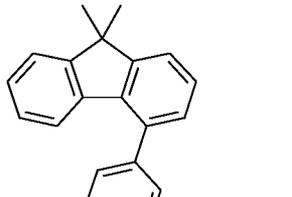
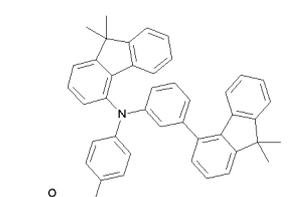
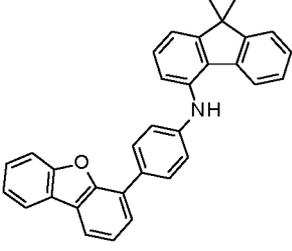
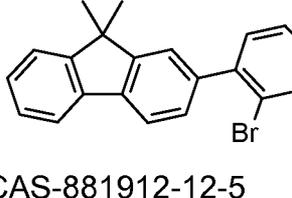
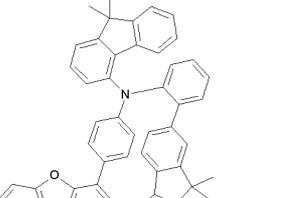
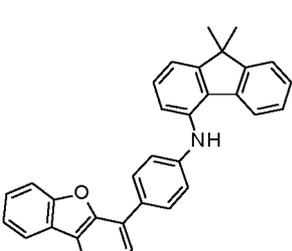
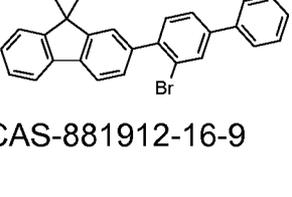
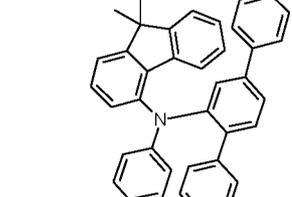
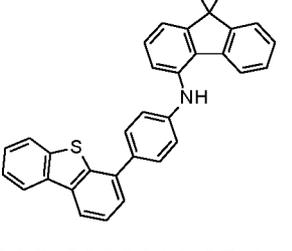
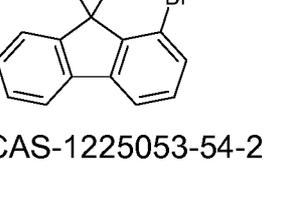
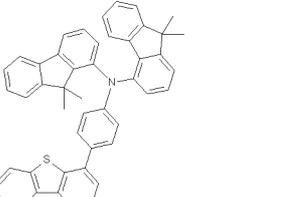


25

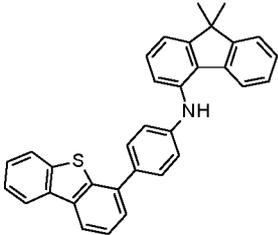
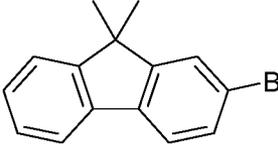
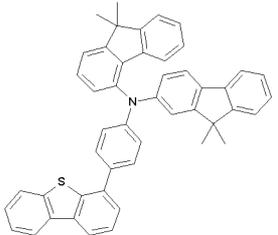
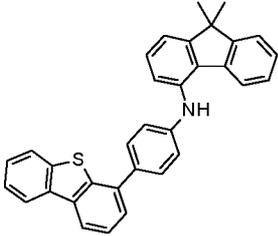
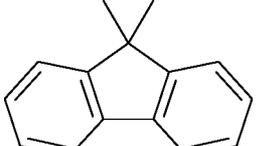
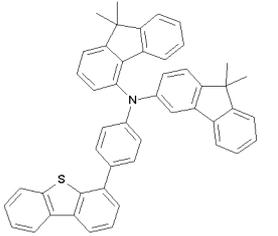
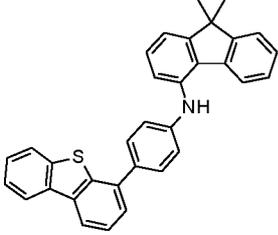
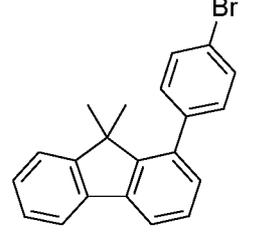
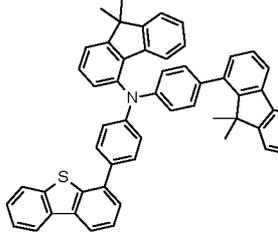
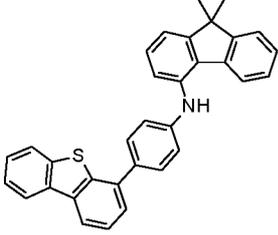
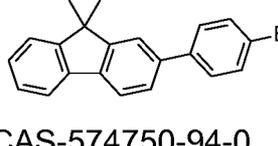
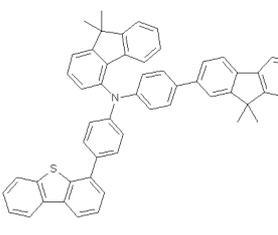
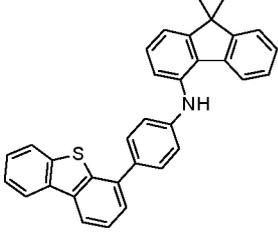
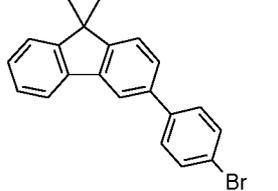
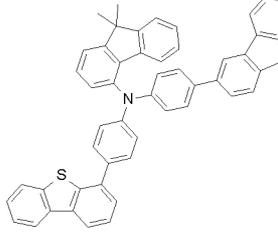


30

35

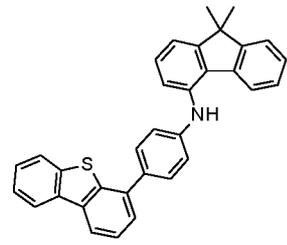
5	 <p>CAS-1933454-49-9</p>	 <p>CAS-1417161-08-0</p>	 <p>P211</p>
10	 <p>CAS-1933454-49-9</p>	 <p>CAS-1860896-40-7</p>	 <p>P213</p>
15	 <p>CAS-1933454-49-9</p>	 <p>CAS-881912-12-5</p>	 <p>P214</p>
20	 <p>CAS-1933454-49-9</p>	 <p>CAS-881912-16-9</p>	 <p>P215</p>
30	 <p>CAS-2089116-67-4</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>P216</p>
35			

5

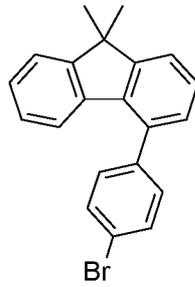
 <p>CAS-2089116-67-4</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P217</p>
 <p>CAS-2089116-67-4</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P218</p>
 <p>CAS-2089116-67-4</p>	 <p>CAS-1786416-87-2</p>	 <p>P219</p>
 <p>CAS-2089116-67-4</p>	 <p>CAS-574750-94-0</p>	 <p>P220</p>
 <p>CAS-2089116-67-4</p>	 <p>CAS-1421789-06-1</p>	 <p>P221</p>

35

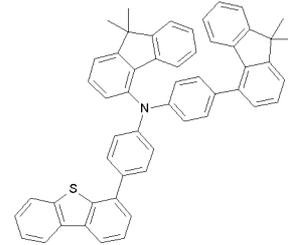
5



CAS-2089116-67-4

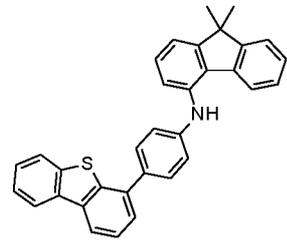


CAS-1860896-38-3

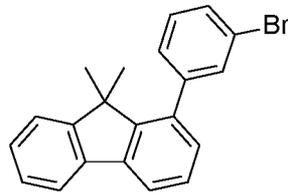


P222

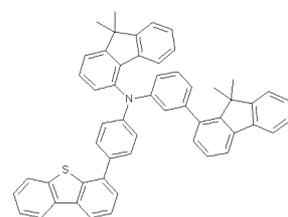
10



CAS-2089116-67-4

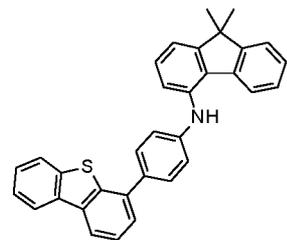


CAS-2035081-41-3

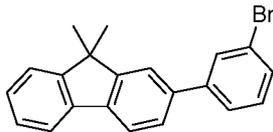


P223

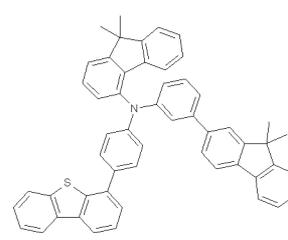
15



CAS-2089116-67-4

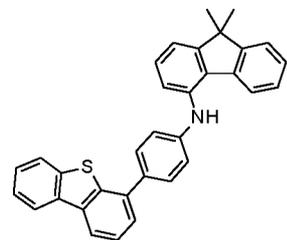


CAS-881912-14-7

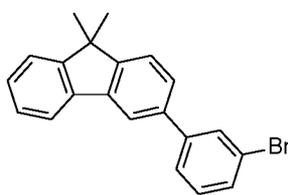


P224

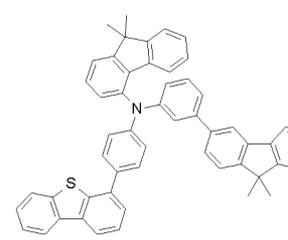
20



CAS-2089116-67-4

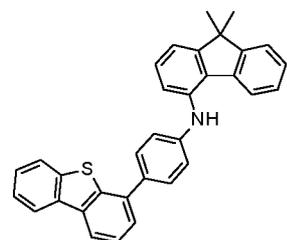


CAS-1417161-08-0

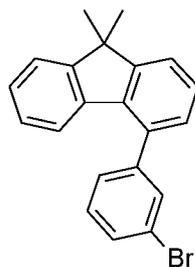


P225

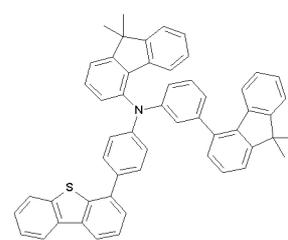
25



CAS-2089116-67-4



CAS-1860896-40-7

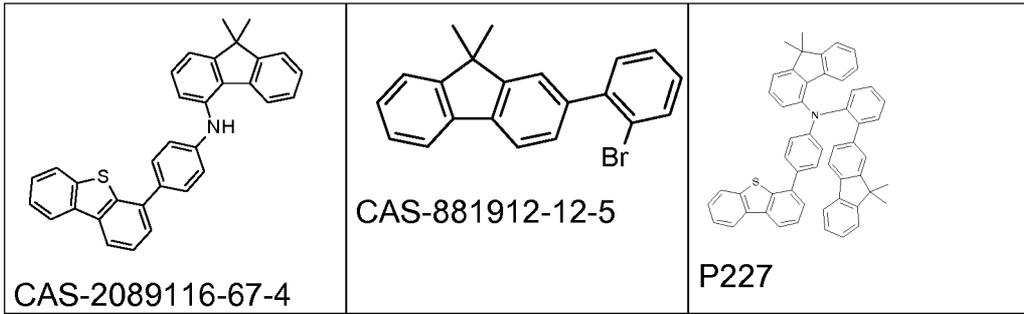


P226

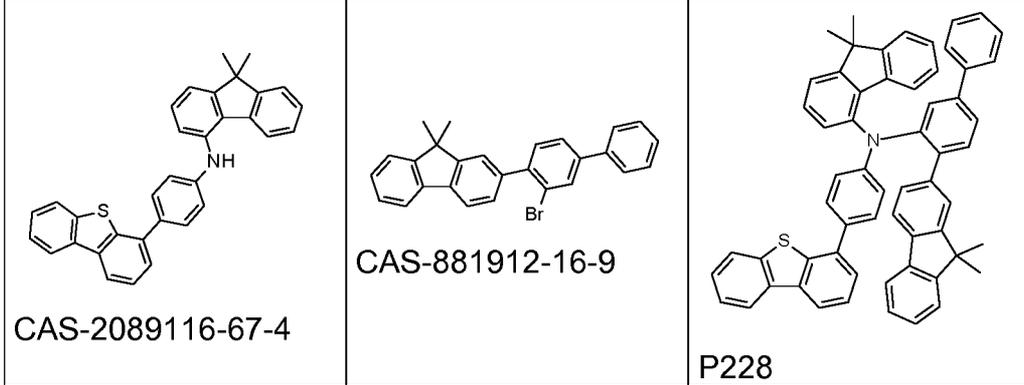
30

35

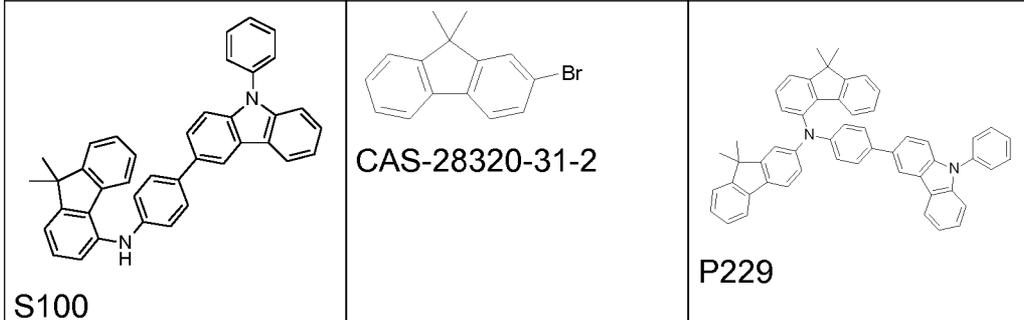
5



10

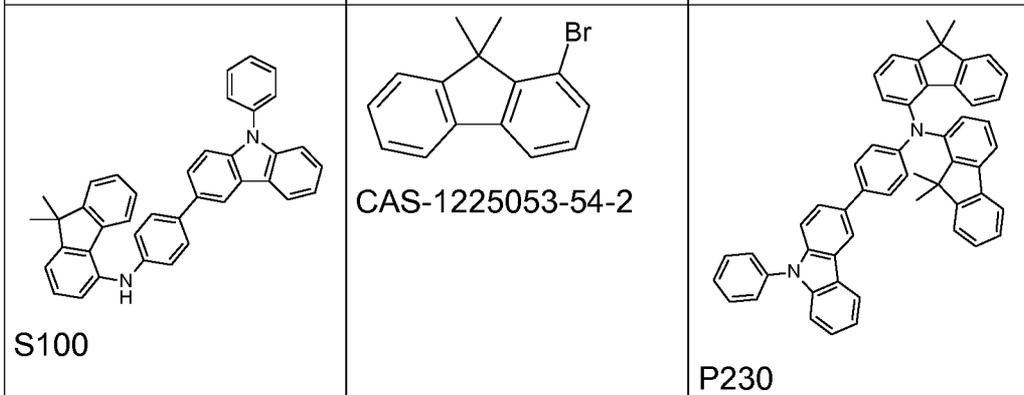


15



20

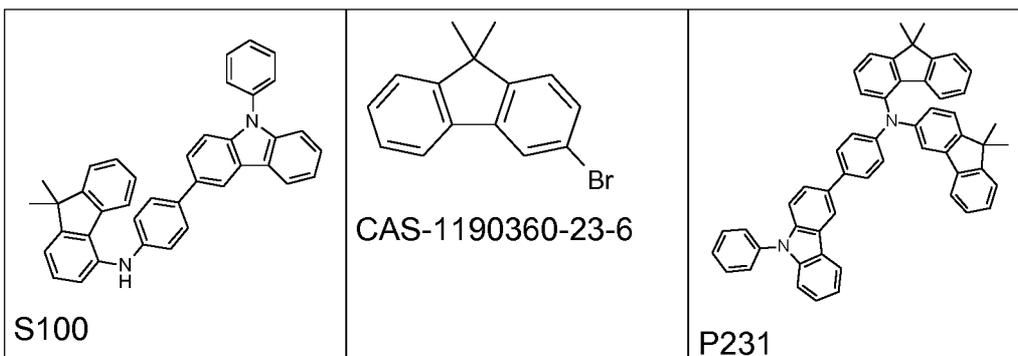
25



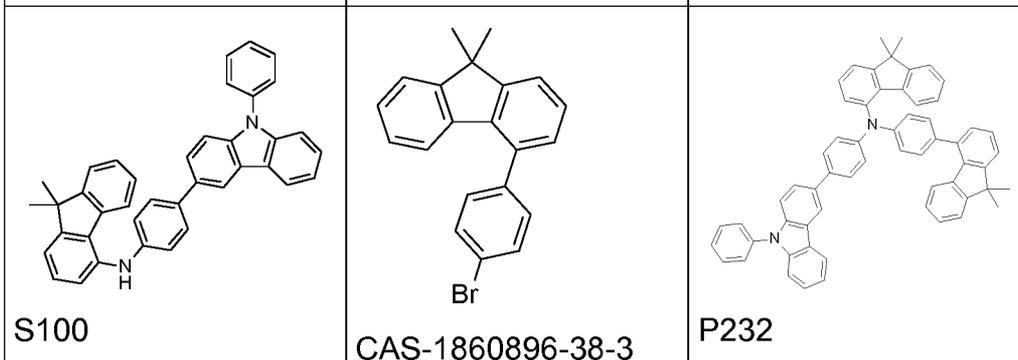
30

35

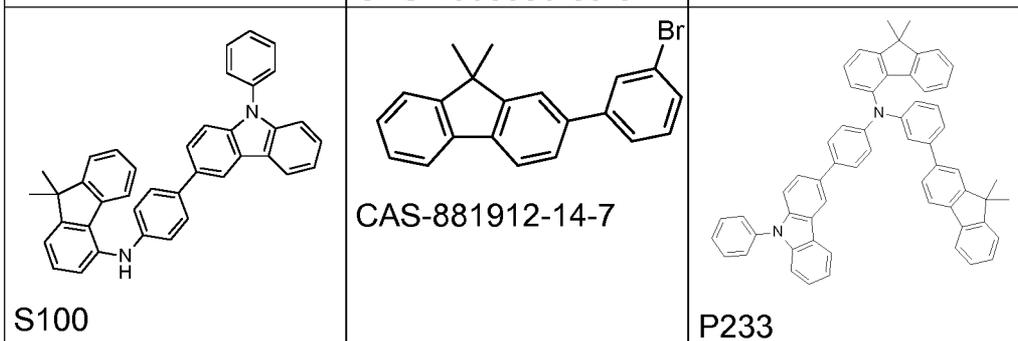
5



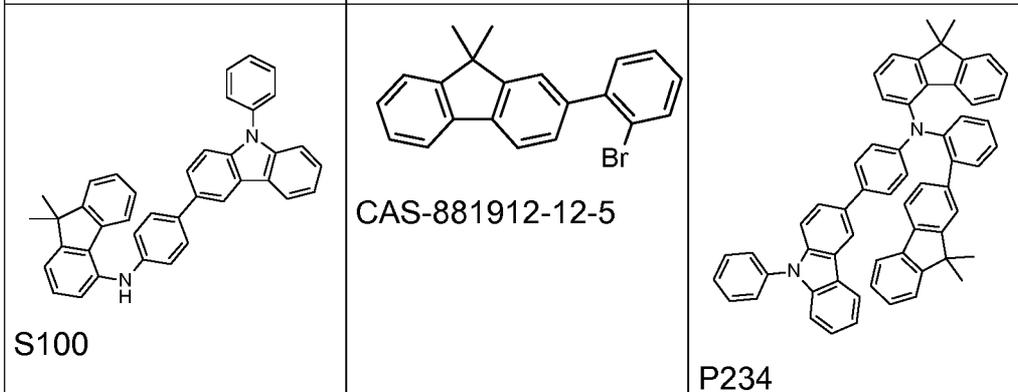
10



15



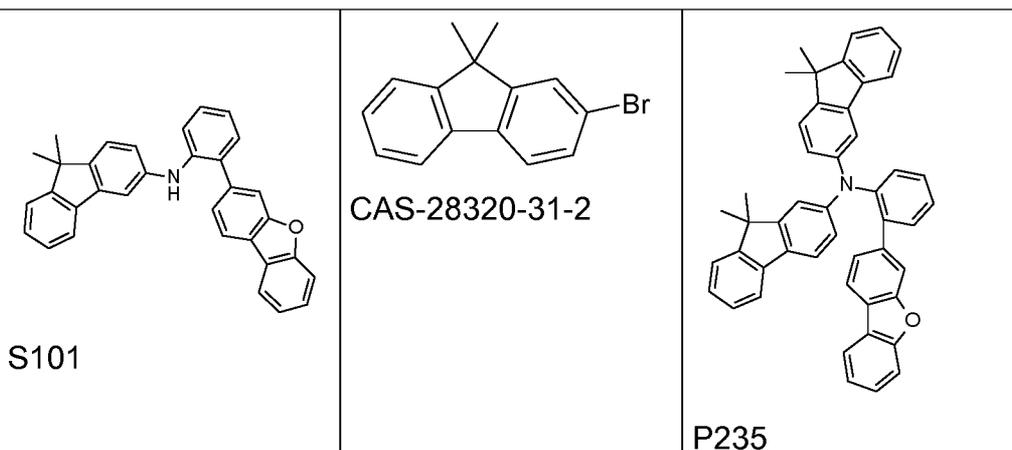
20



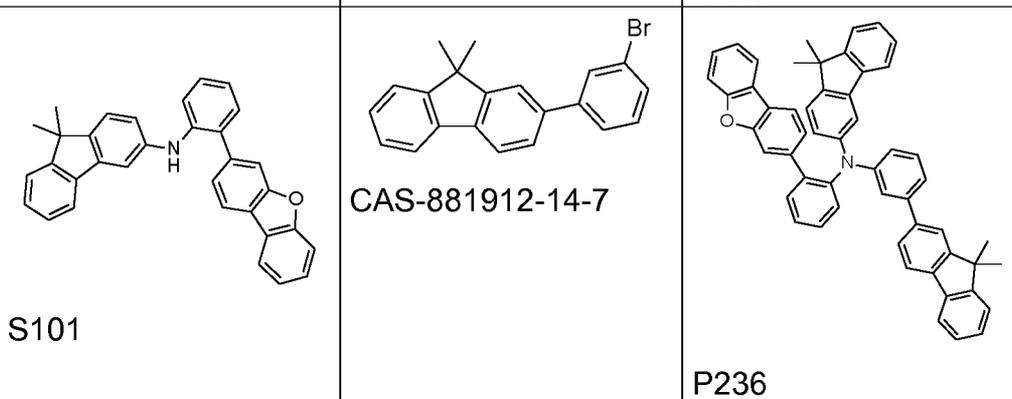
30

35

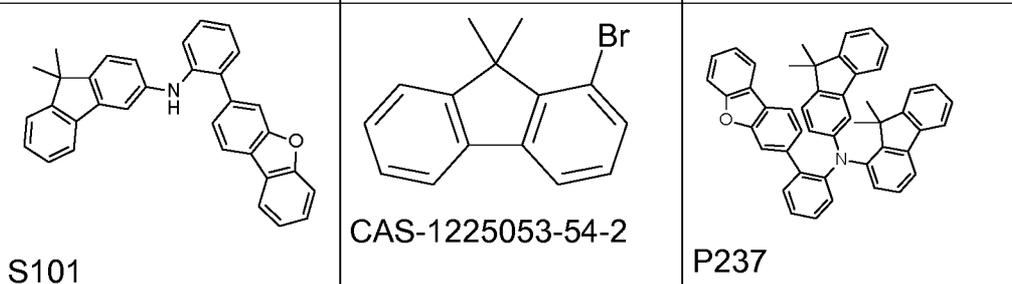
5



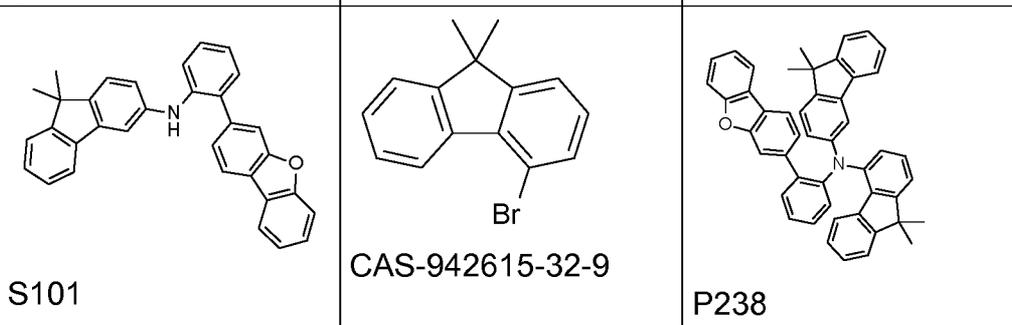
10



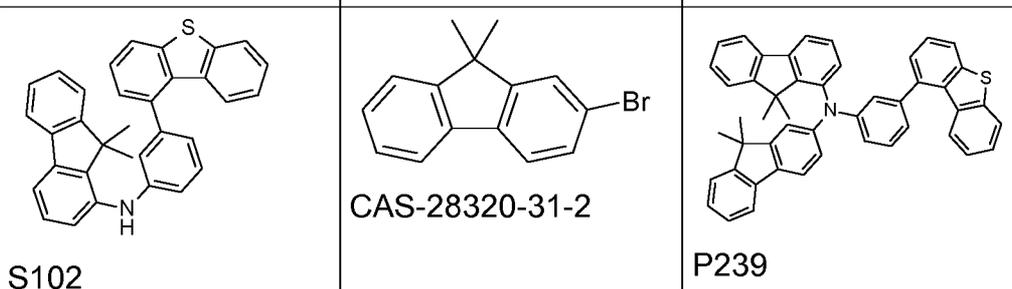
15



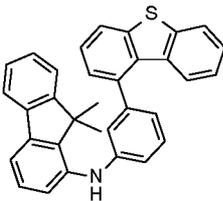
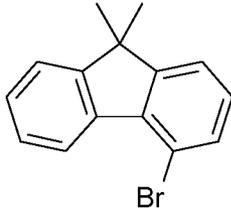
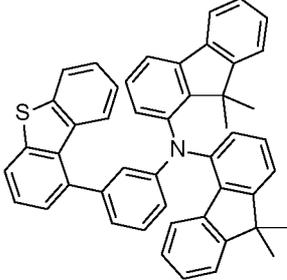
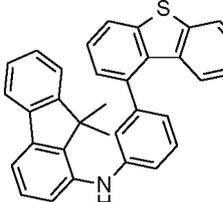
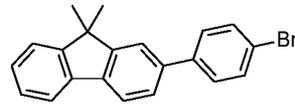
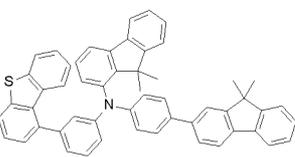
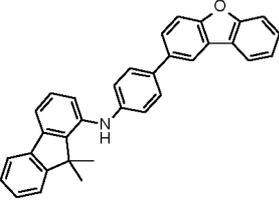
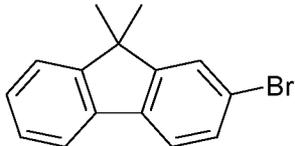
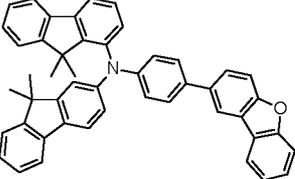
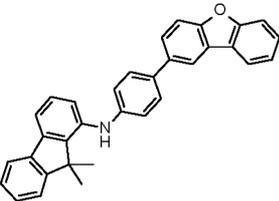
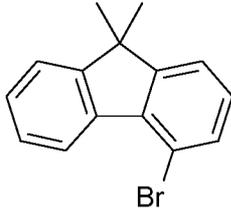
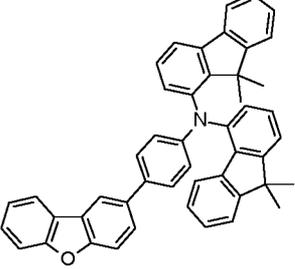
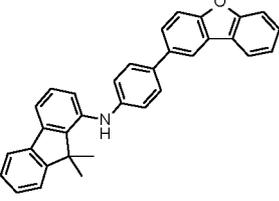
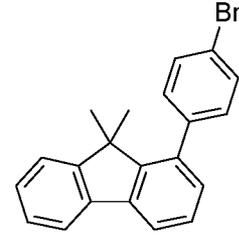
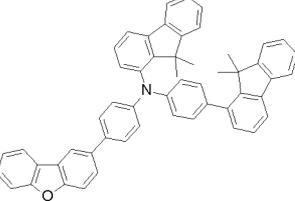
20

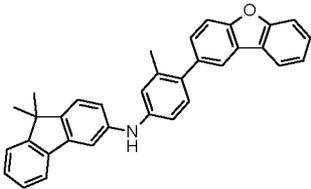
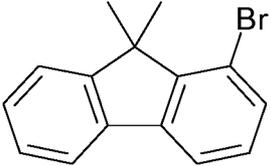
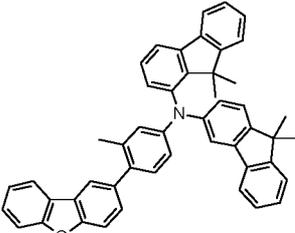
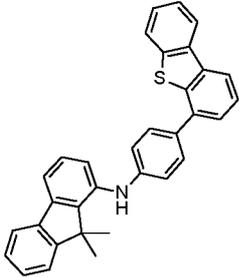
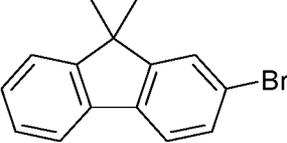
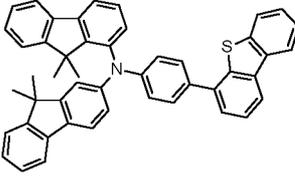
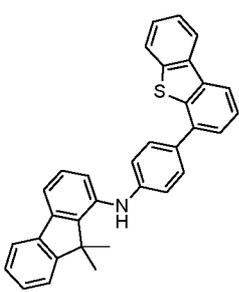
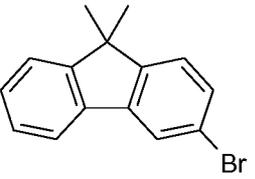
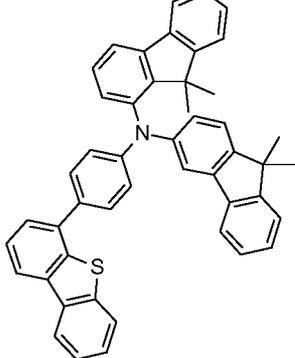
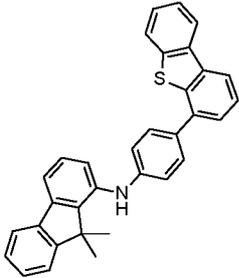
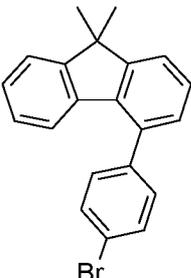
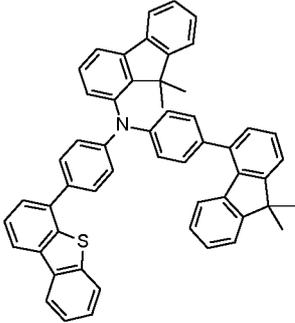


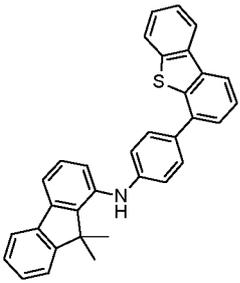
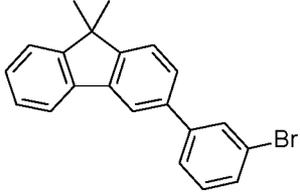
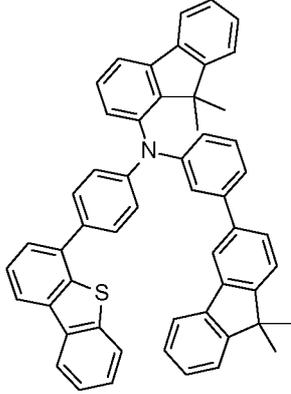
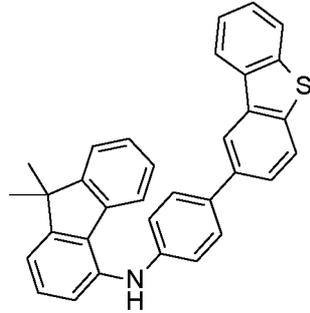
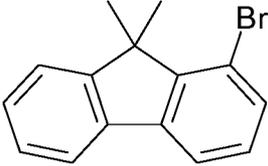
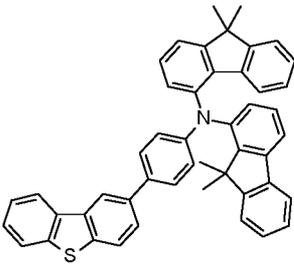
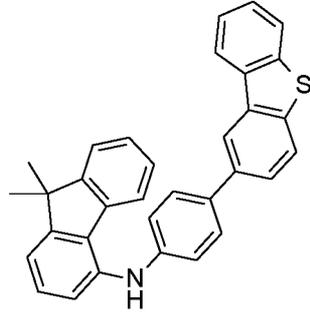
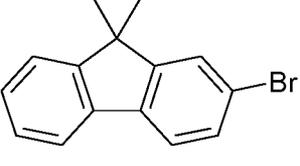
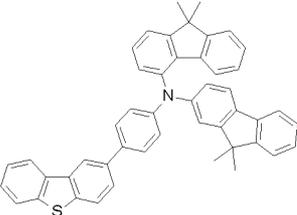
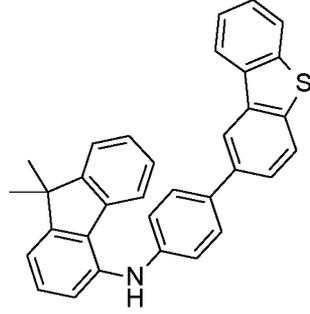
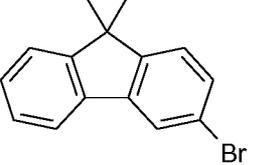
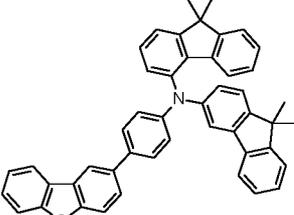
25

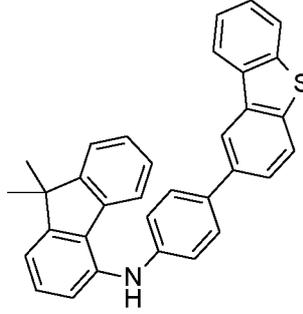
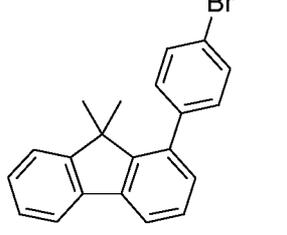
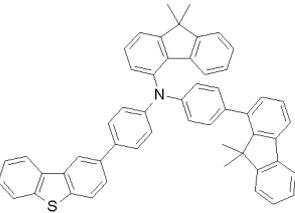
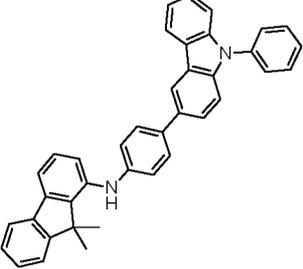
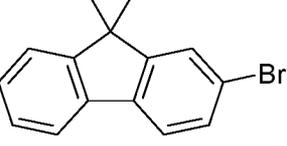
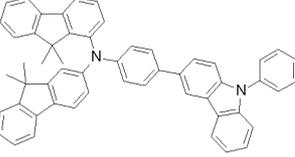
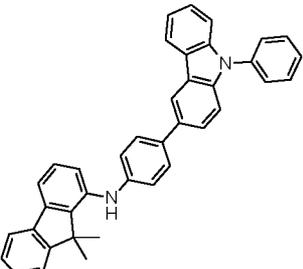
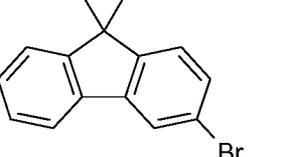
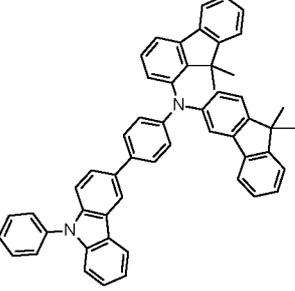
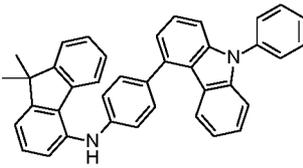
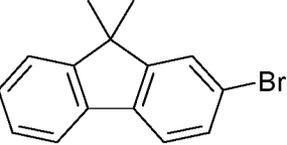
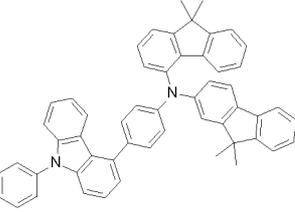
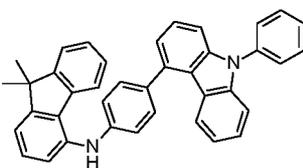
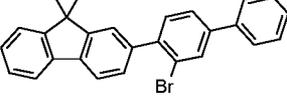
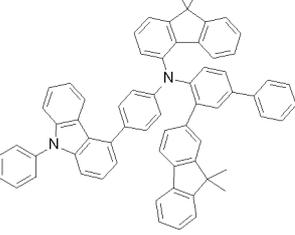


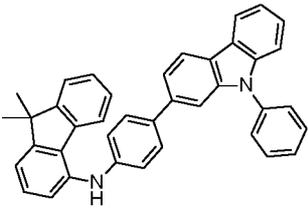
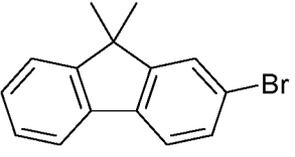
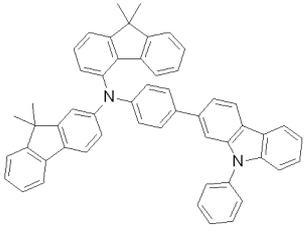
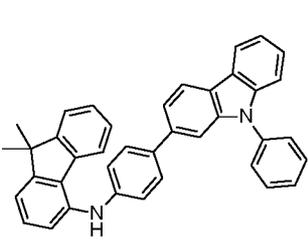
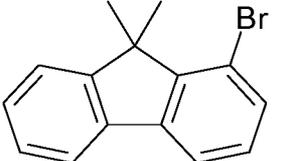
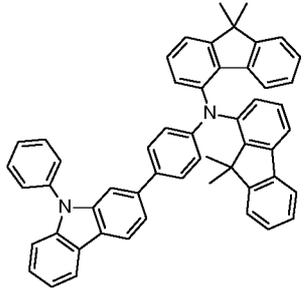
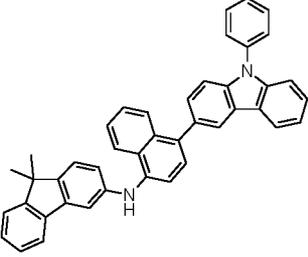
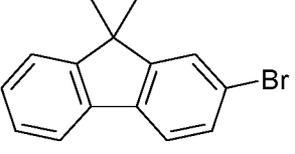
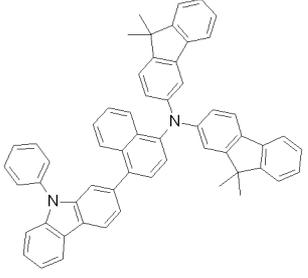
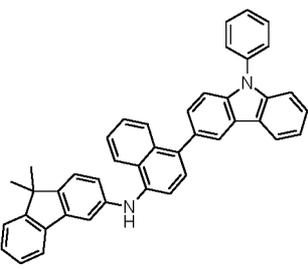
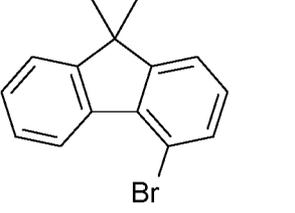
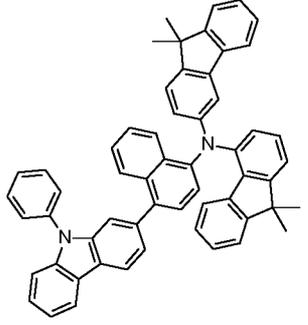
35

<p>5</p> <p>S102</p>		 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P240</p>
<p>10</p> <p>S102</p>		 <p>CAS-574750-94-0</p>	 <p>P241</p>
<p>15</p> <p>S103</p>		 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P242</p>
<p>20</p> <p>25</p> <p>S103</p>		 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P243</p>
<p>30</p> <p>S103</p>		 <p>CAS-1786416-87-2</p>	 <p>P244</p>

<p>5</p>	 <p>S104</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>P245</p>
<p>10</p>	 <p>S105</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P246</p>
<p>15</p> <p>20</p>	 <p>S105</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P247</p>
<p>25</p> <p>30</p>	 <p>S105</p>	 <p>CAS-1860896-38-3</p>	 <p>P248</p>

<p>5</p> <p>S105</p>		 <p>CAS-1417161-08-0</p>	 <p>P249</p>
<p>10</p> <p>S106</p>		 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>P250</p>
<p>20</p> <p>S106</p>		 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P251</p>
<p>30</p> <p>S106</p>		 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P252</p>

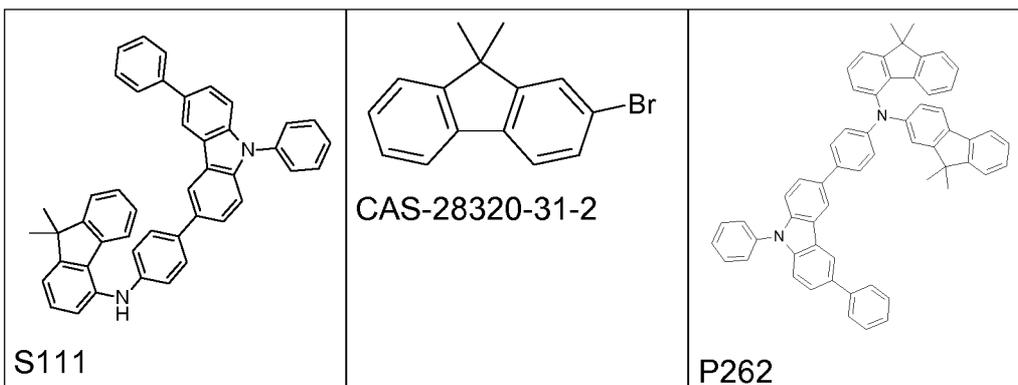
<p>5</p>	 <p>S106</p>	 <p>CAS-1786416-87-2</p>	 <p>P253</p>
<p>10</p>	 <p>S107</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P254</p>
<p>15</p>	 <p>S107</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P255</p>
<p>20</p>	 <p>S108</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P256</p>
<p>25</p>	 <p>S108</p>	 <p>CAS-881912-16-9</p>	 <p>P257</p>
<p>30</p>			
<p>35</p>			

5	 <p>S109</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P258</p>
10	 <p>S109</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>P259</p>
15	 <p>S110</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P260</p>
25	 <p>S110</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P261</p>

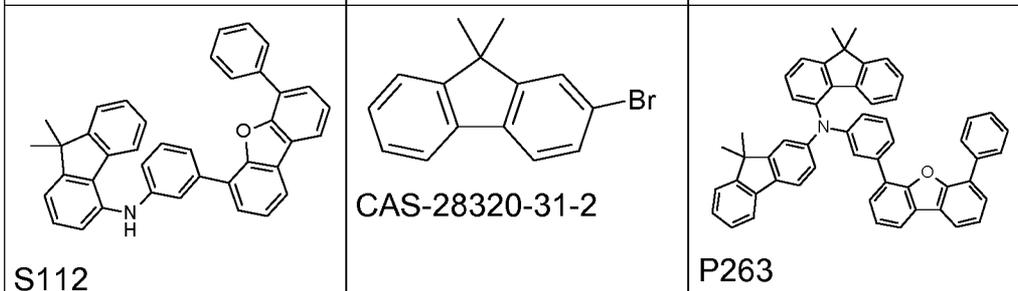
30

35

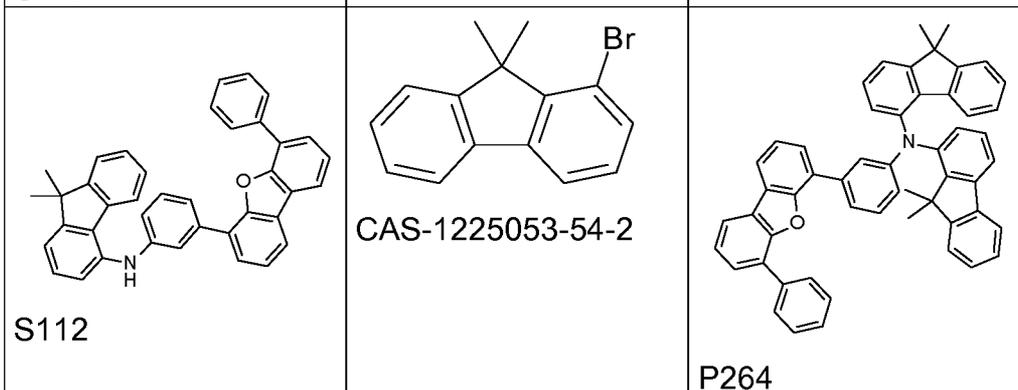
5



10

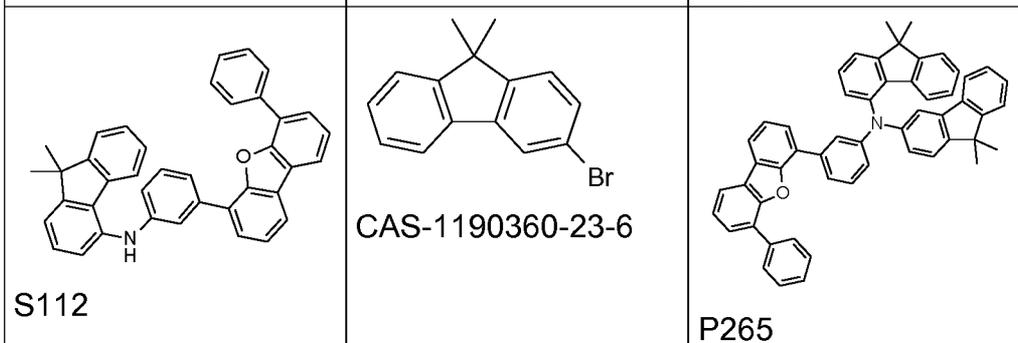


15



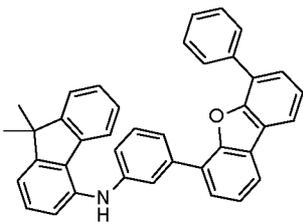
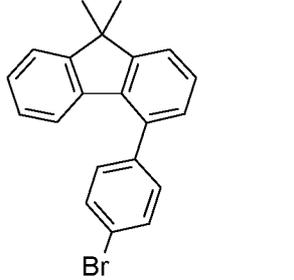
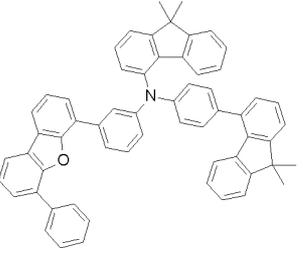
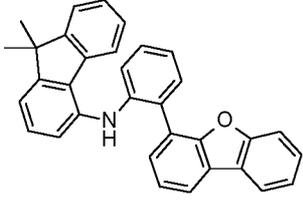
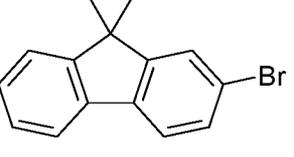
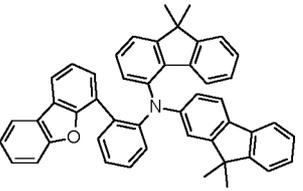
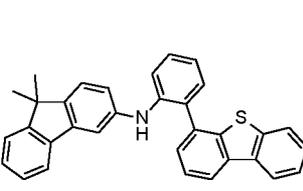
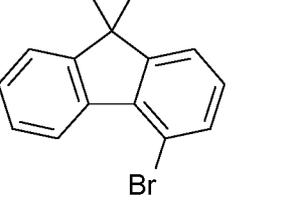
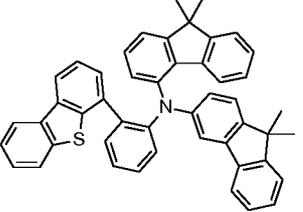
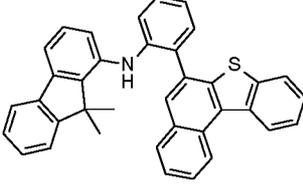
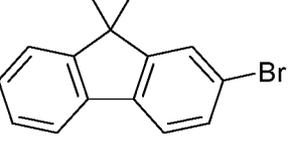
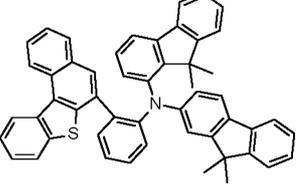
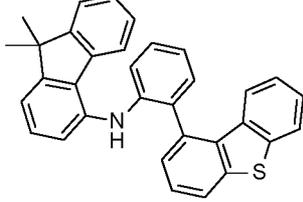
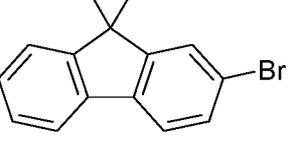
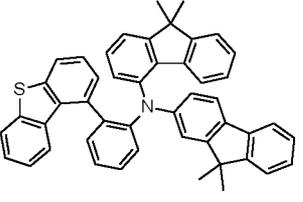
20

25

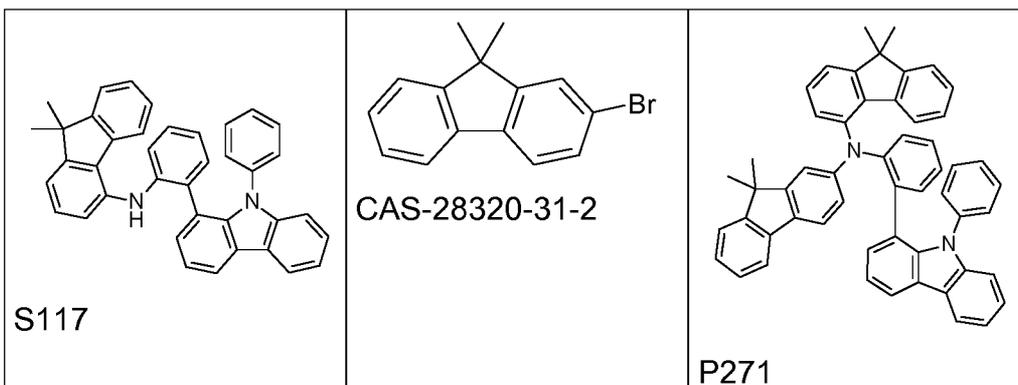


30

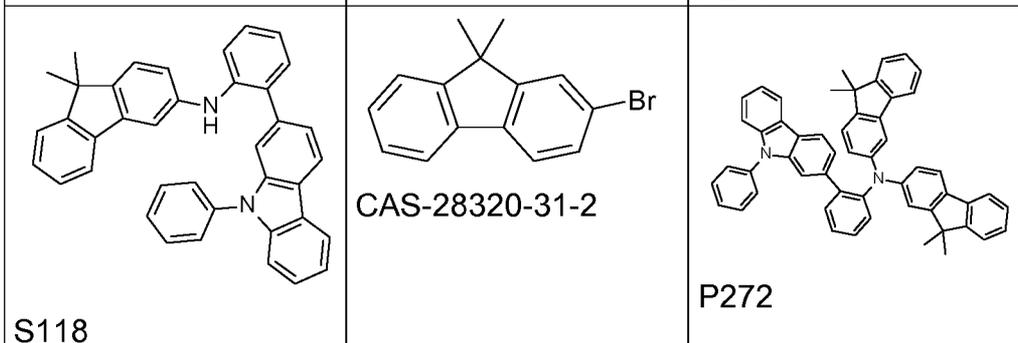
35

5	 <p>S112</p>	 <p>CAS-1860896-38-3</p>	 <p>P266</p>
10	 <p>S113</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P267</p>
15	 <p>S114</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P268</p>
20	 <p>S115</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P269</p>
25	 <p>S116</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P270</p>

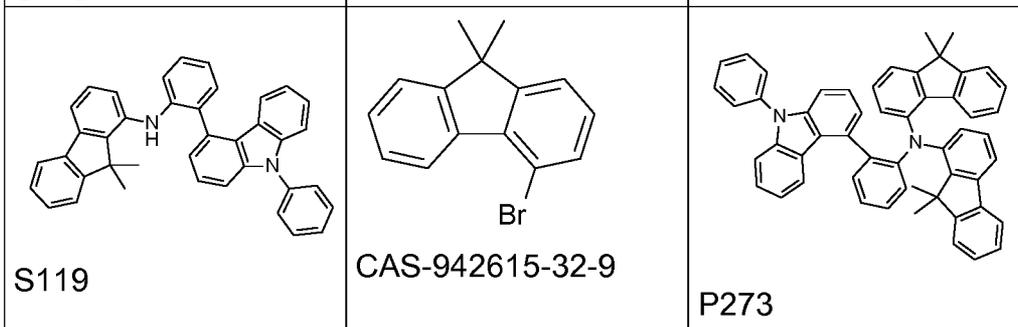
5



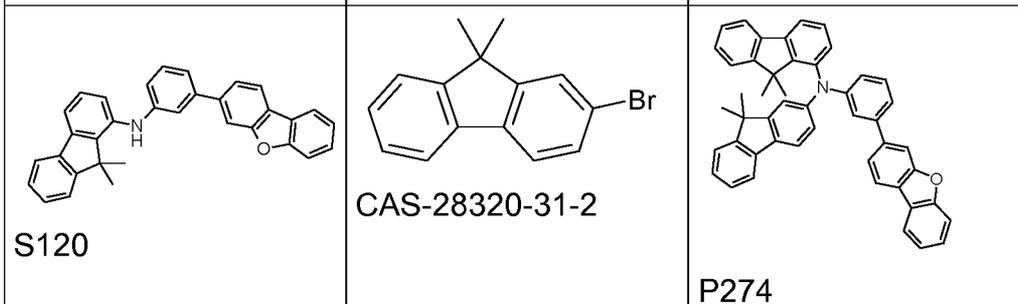
10



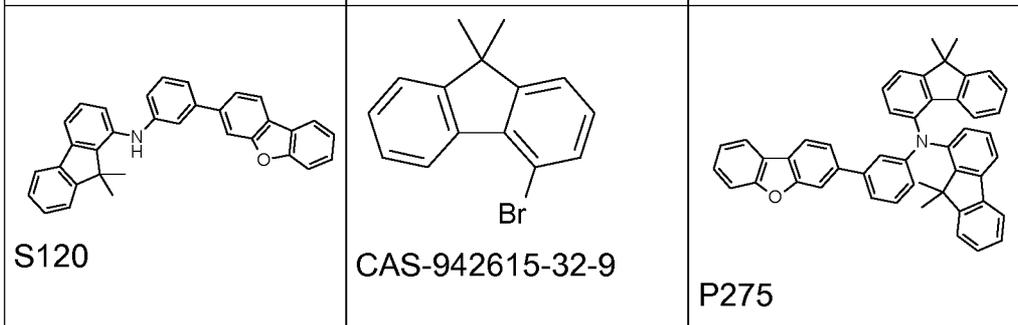
15



20



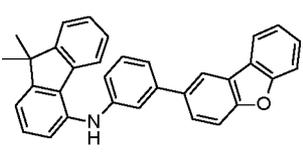
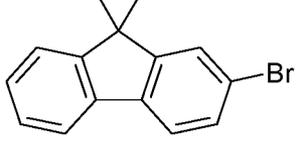
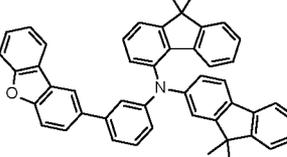
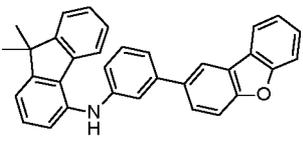
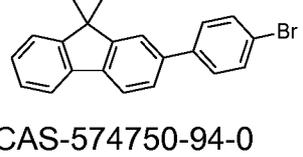
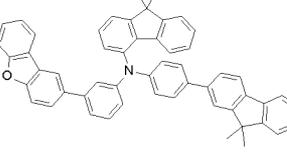
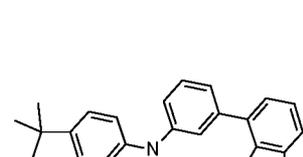
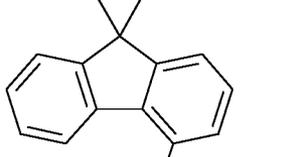
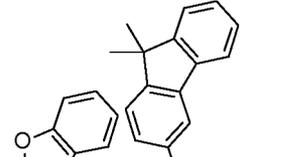
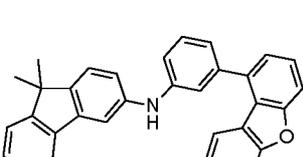
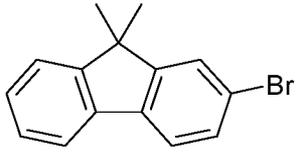
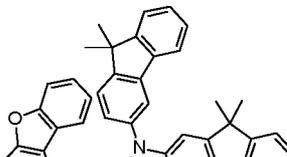
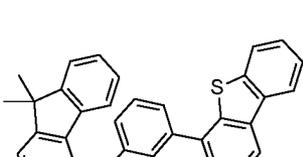
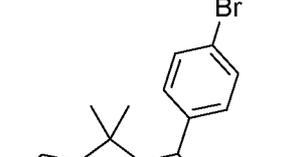
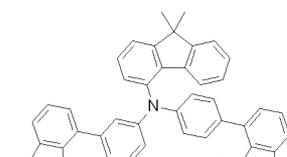
25



30

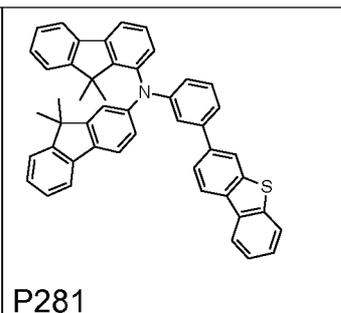
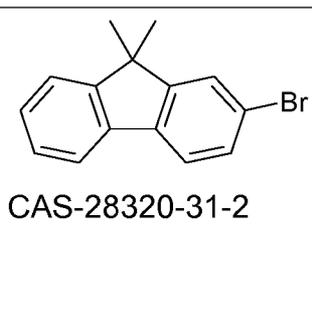
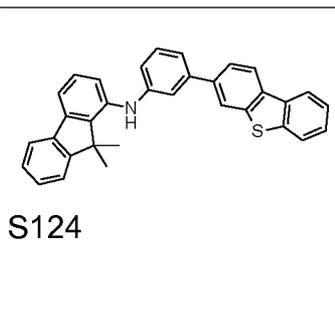
35

5
10
15
20
25
30

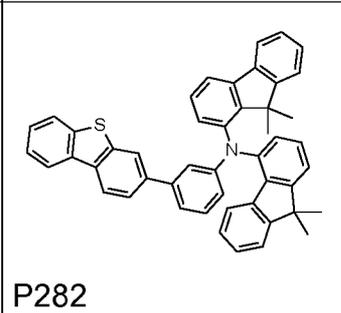
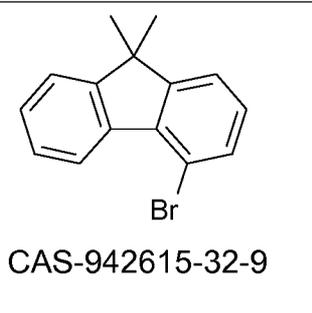
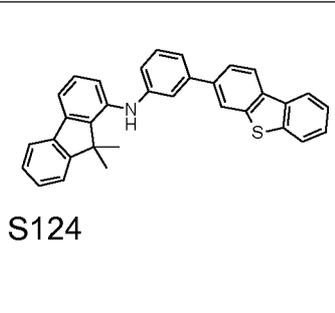
 <p>S121</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P276</p>
 <p>S121</p>	 <p>CAS-574750-94-0</p>	 <p>P277</p>
 <p>S122</p>	 <p>CAS-942615-32-9</p>	 <p>P278</p>
 <p>S122</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P279</p>
 <p>S123</p>	 <p>CAS-1786416-87-2</p>	 <p>P280</p>

35

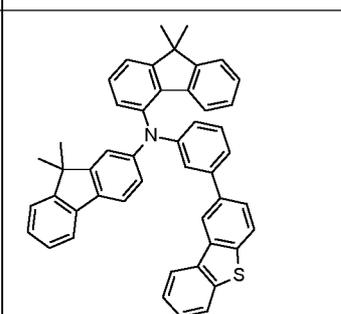
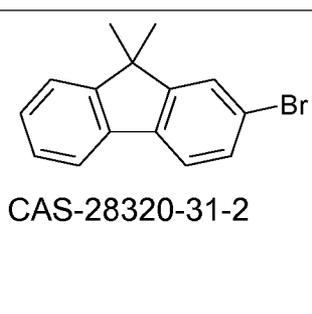
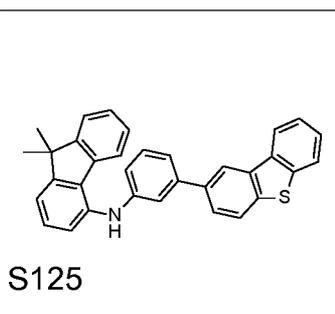
5



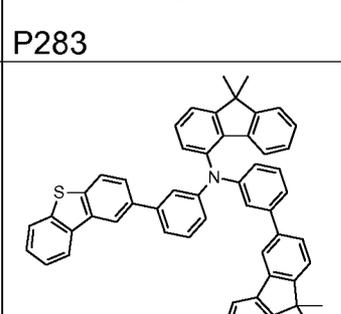
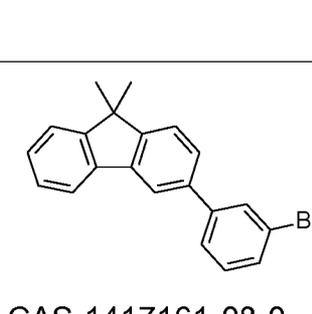
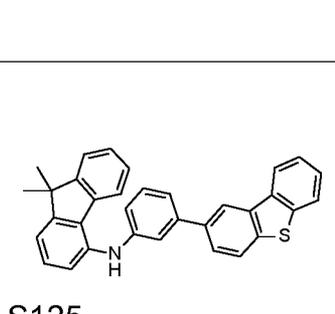
10



15

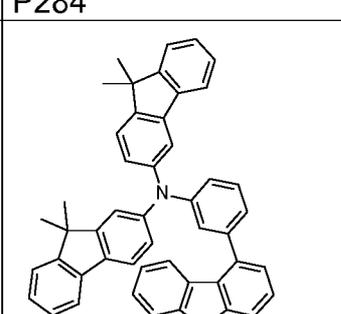
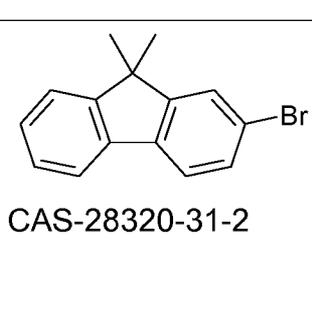
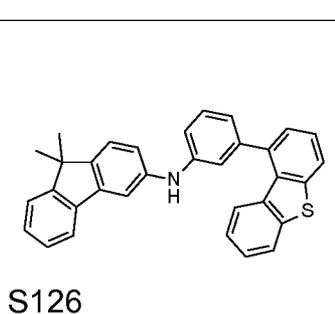


20

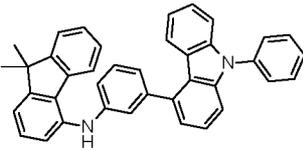
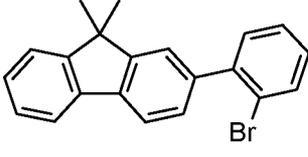
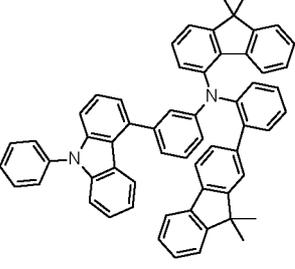
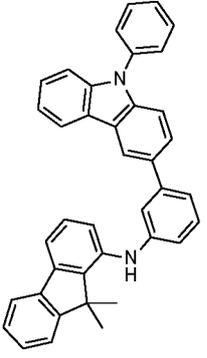
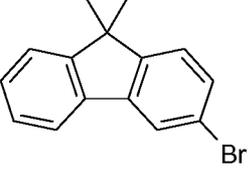
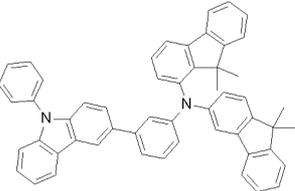
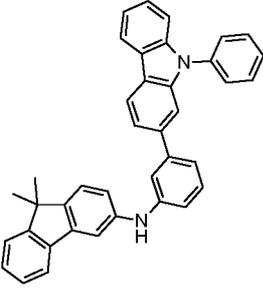
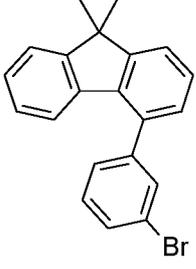
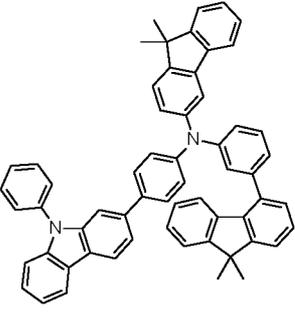
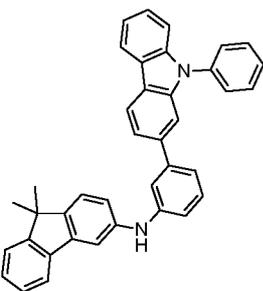
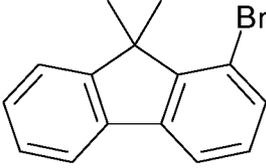
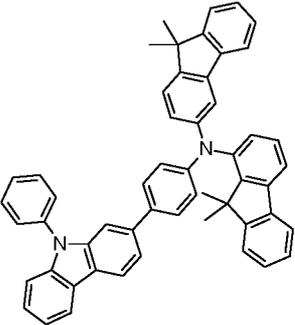


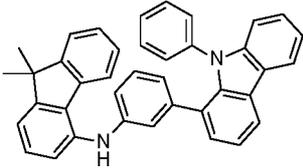
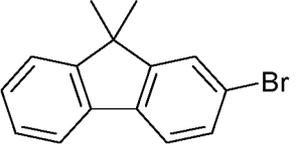
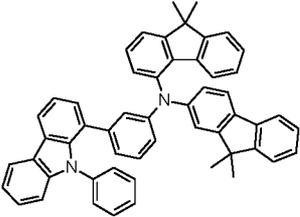
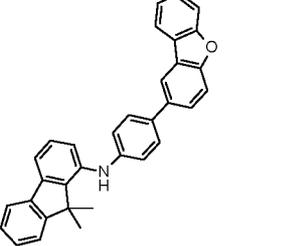
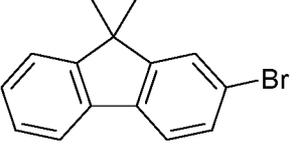
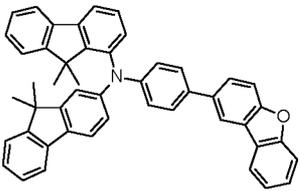
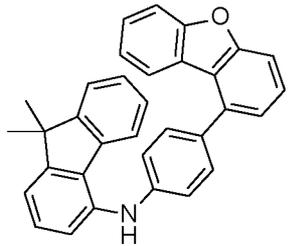
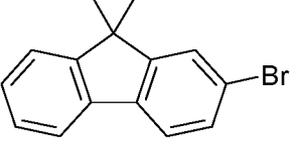
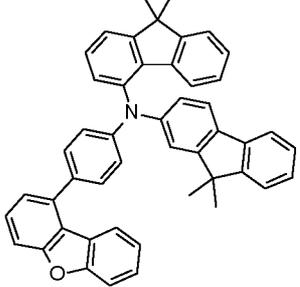
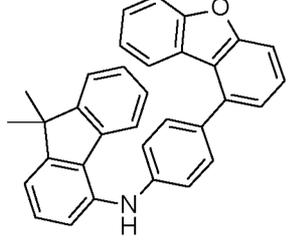
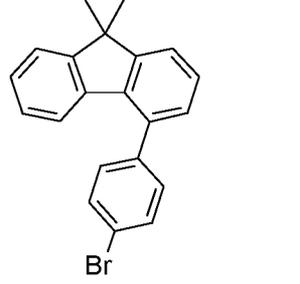
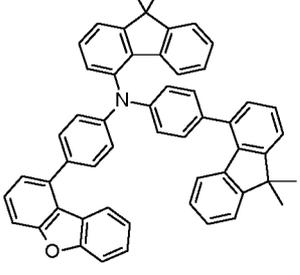
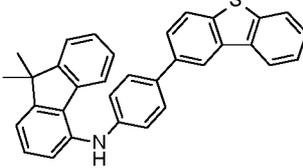
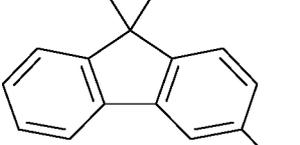
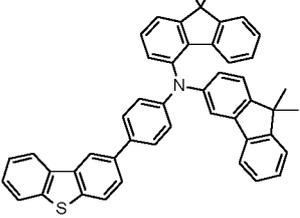
25

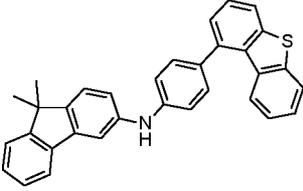
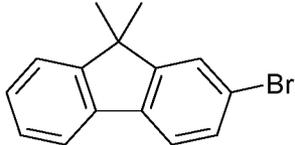
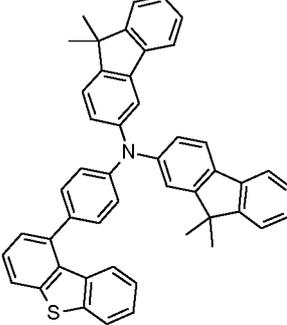
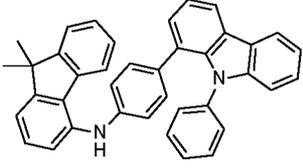
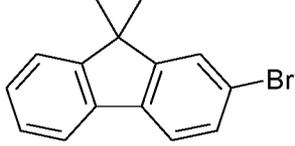
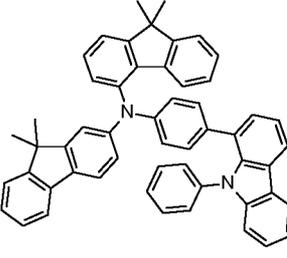
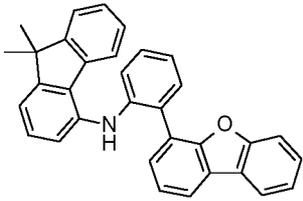
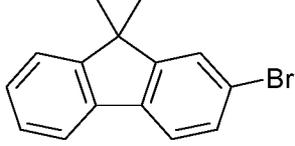
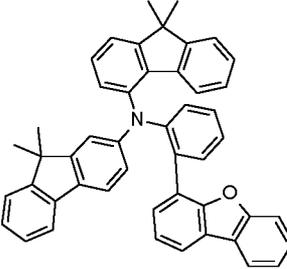
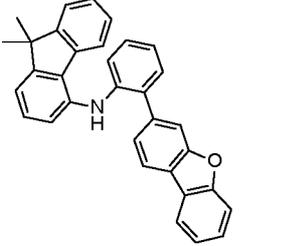
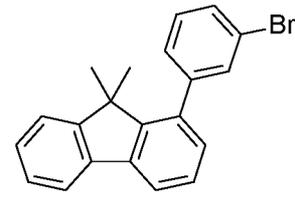
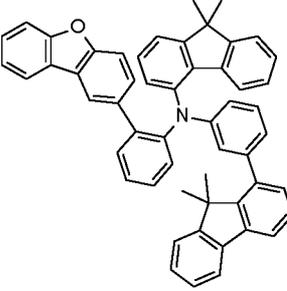
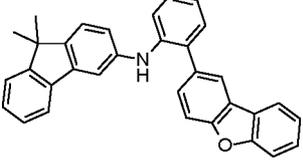
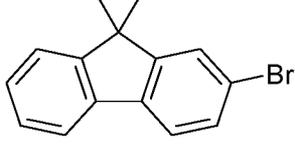
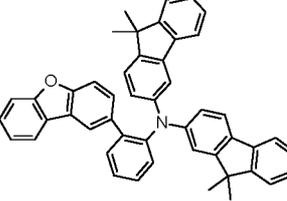
30



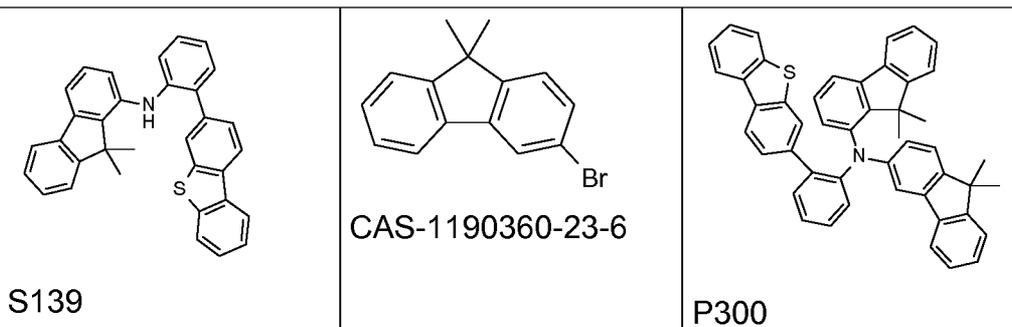
35

5	 <p>S127</p>	 <p>CAS-881912-12-5</p>	 <p>P286</p>
10	 <p>S128</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P287</p>
15	 <p>S129</p>	 <p>CAS-1860896-40-7</p>	 <p>P288</p>
25	 <p>S129</p>	 <p>CAS-1225053-54-2</p>	 <p>P289</p>
30			
35			

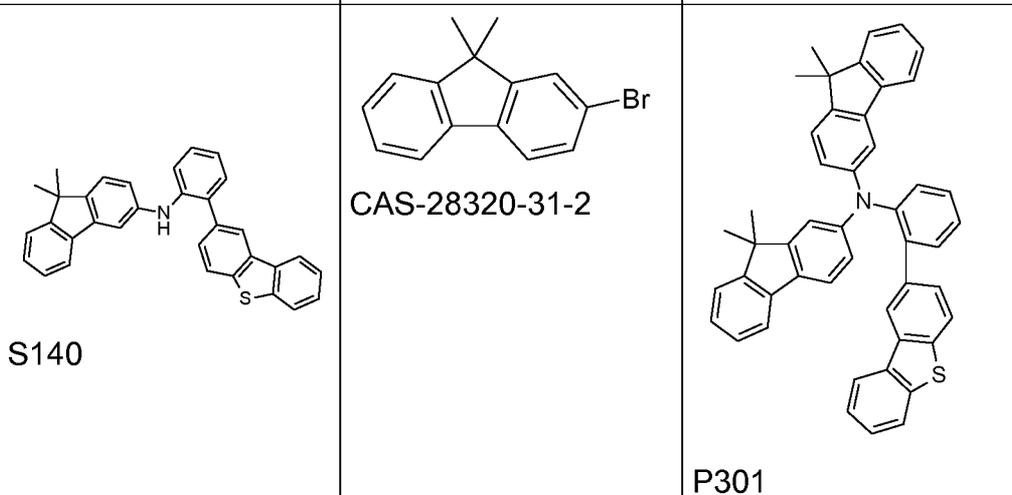
5	 <p>S130</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P290</p>
10	 <p>S131</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P291</p>
15	 <p>S132</p>	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P292</p>
20	 <p>S132</p>	 <p>CAS-1860896-38-3</p>	 <p>P293</p>
30	 <p>S133</p>	 <p>CAS-1190360-23-6</p>	 <p>P294</p>

<p>5</p> <p>S134</p> 	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P295</p>
<p>10</p> <p>S135</p> 	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P296</p>
<p>15</p> <p>S136</p> 	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P297</p>
<p>25</p> <p>S137</p> 	 <p>CAS-2035081-41-3</p>	 <p>P298</p>
<p>30</p> <p>S138</p> 	 <p>CAS-28320-31-2</p>	 <p>P299</p>

5

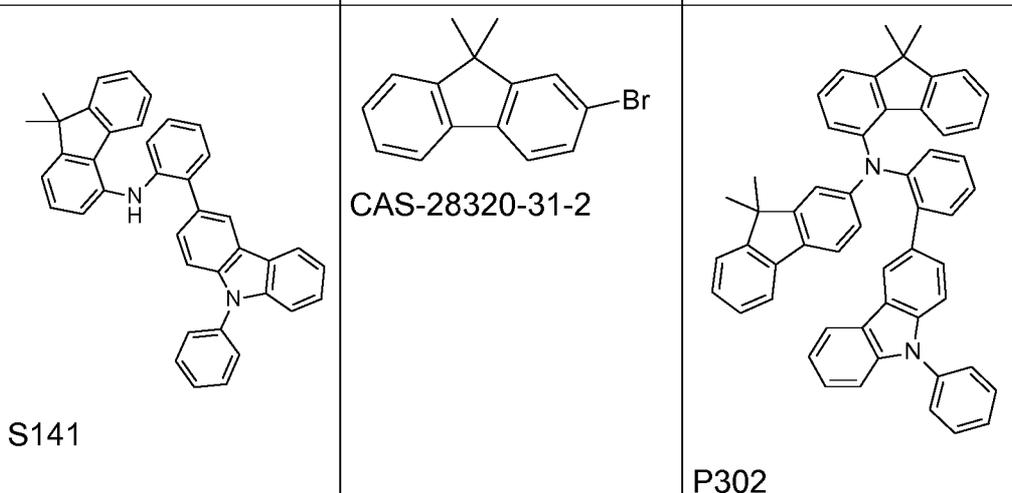


10



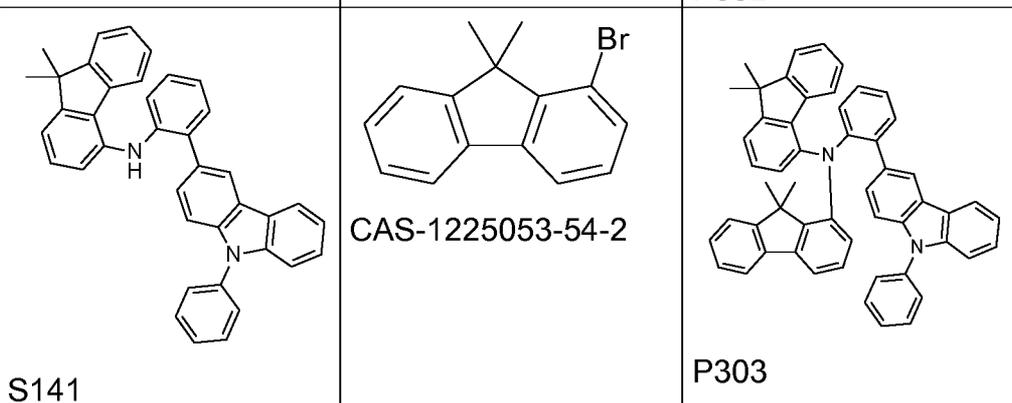
15

20



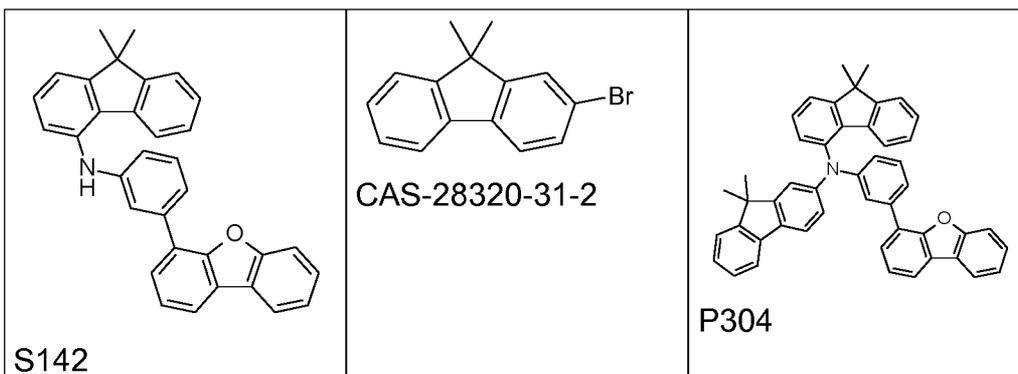
25

30

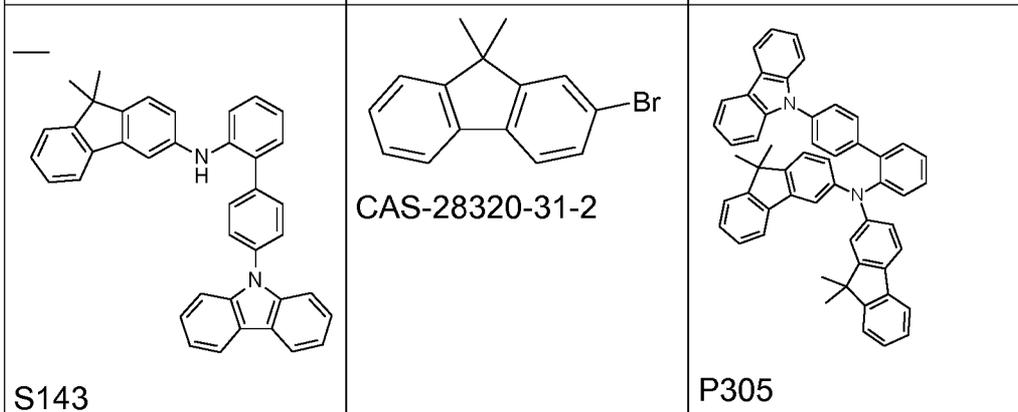


35

5

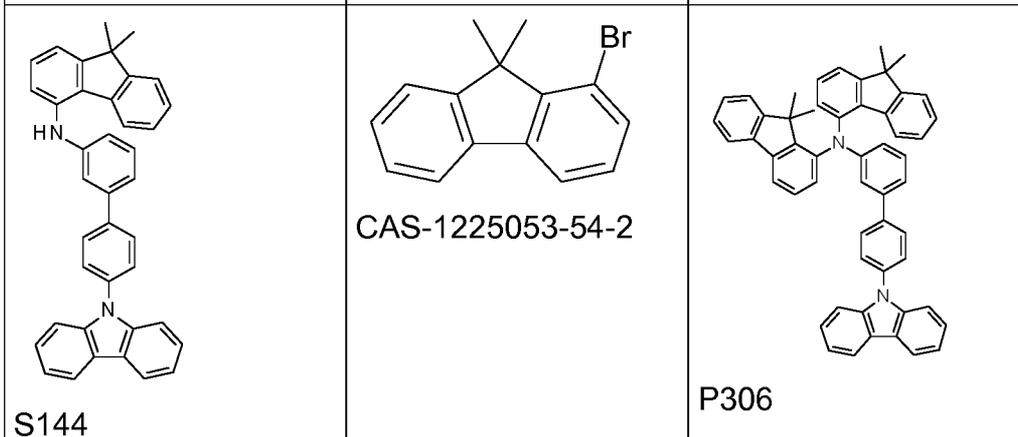


10



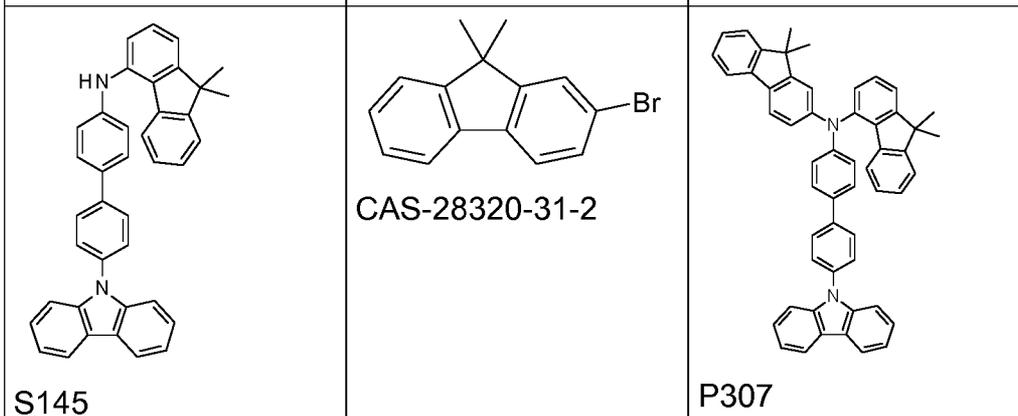
15

20



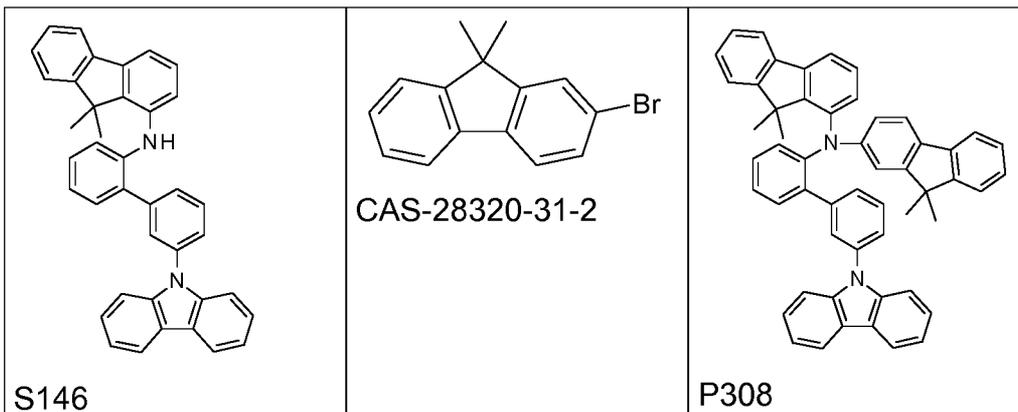
25

30

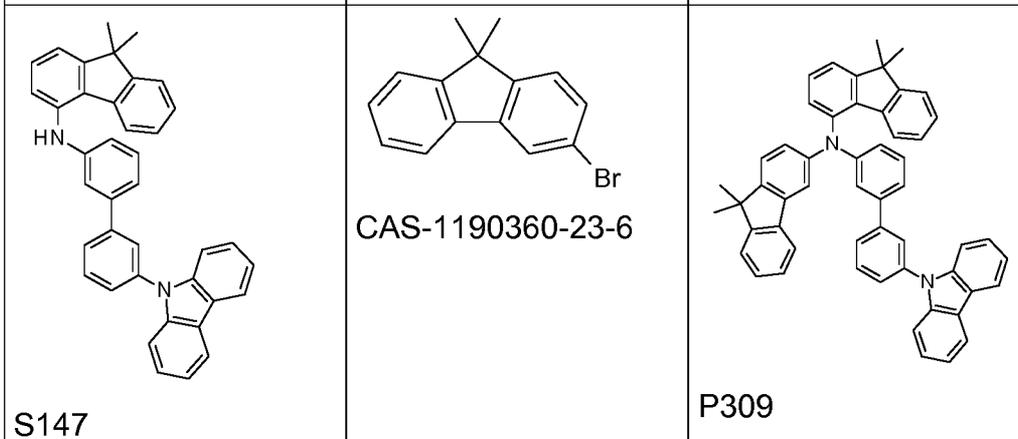


35

5

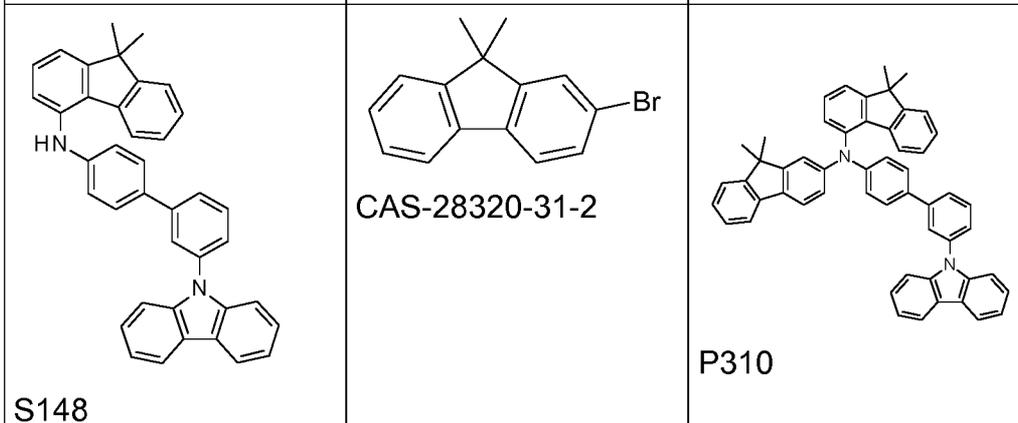


10



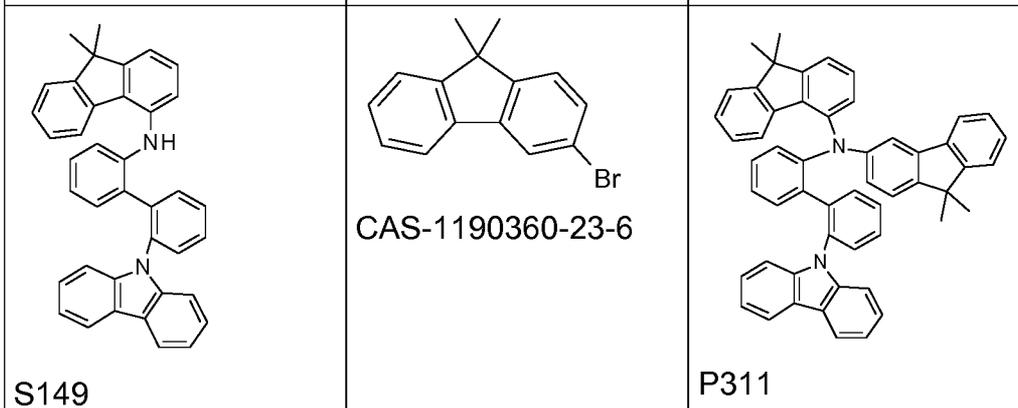
15

20



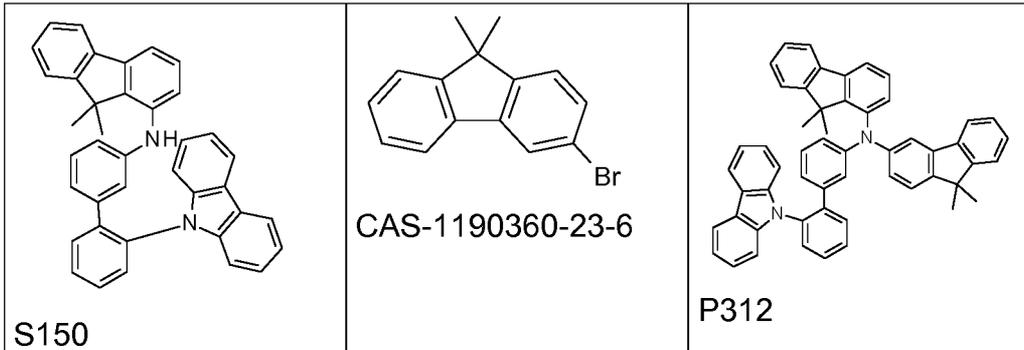
25

30

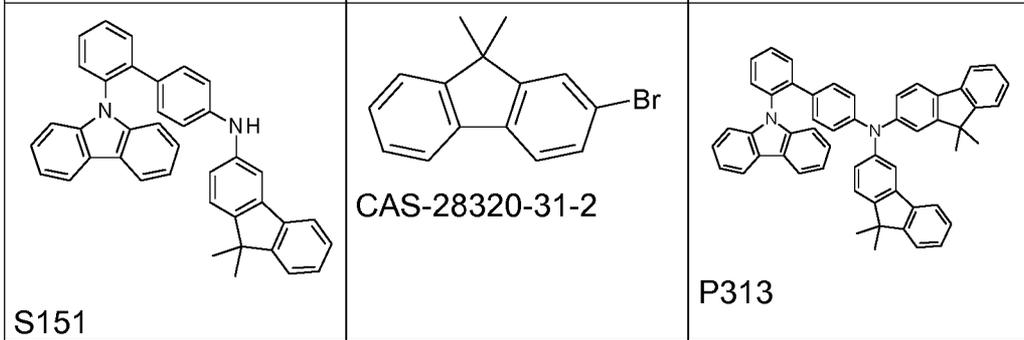


35

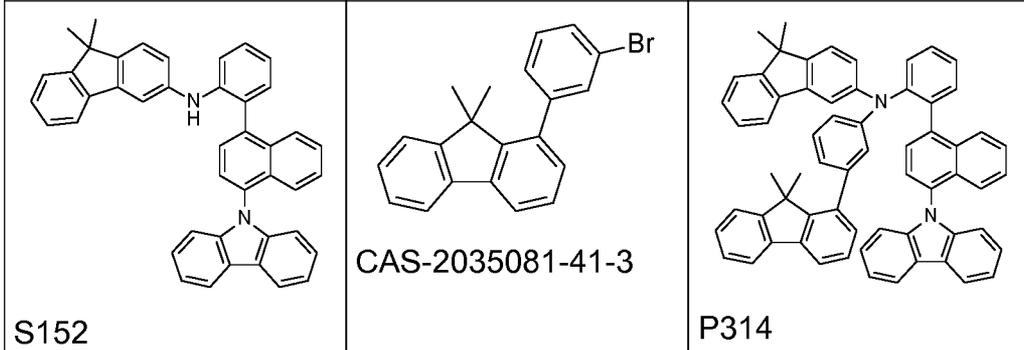
5



10

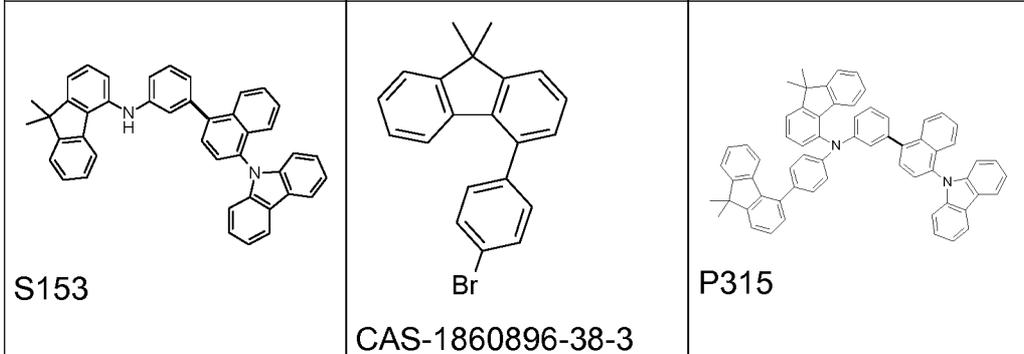


15



20

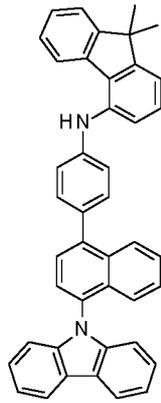
25



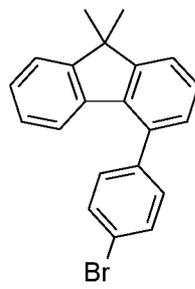
30

35

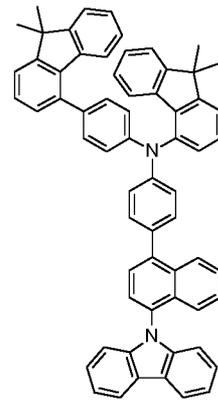
5



S154

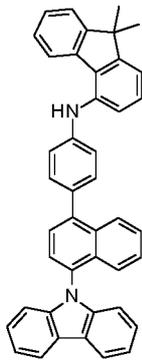


CAS-1860896-38-3

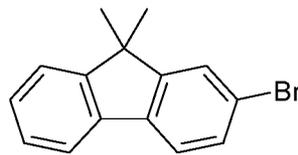


P316

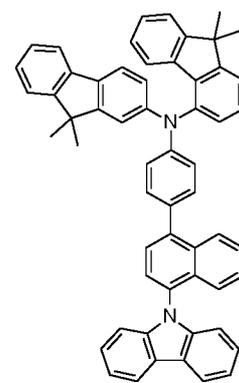
10



S154

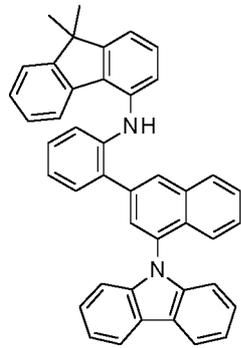


CAS-28320-31-2

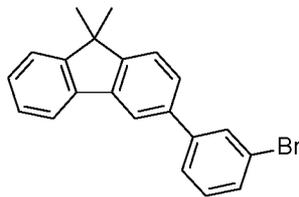


P317

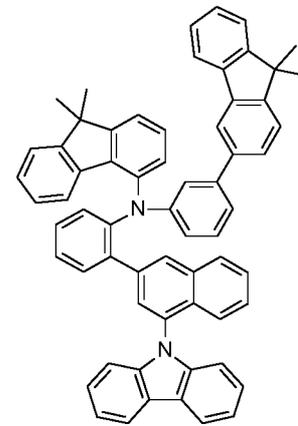
20



S155



CAS-1417161-08-0

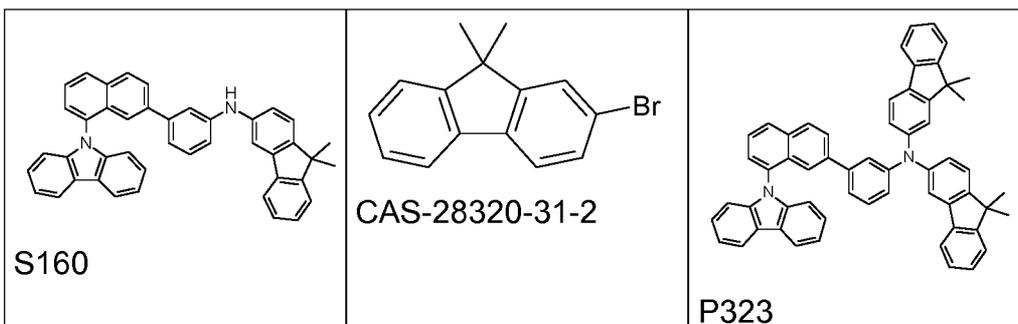


P318

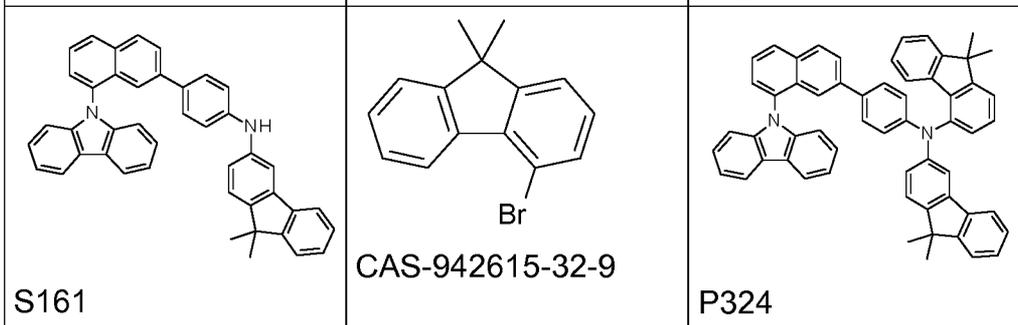
30

35

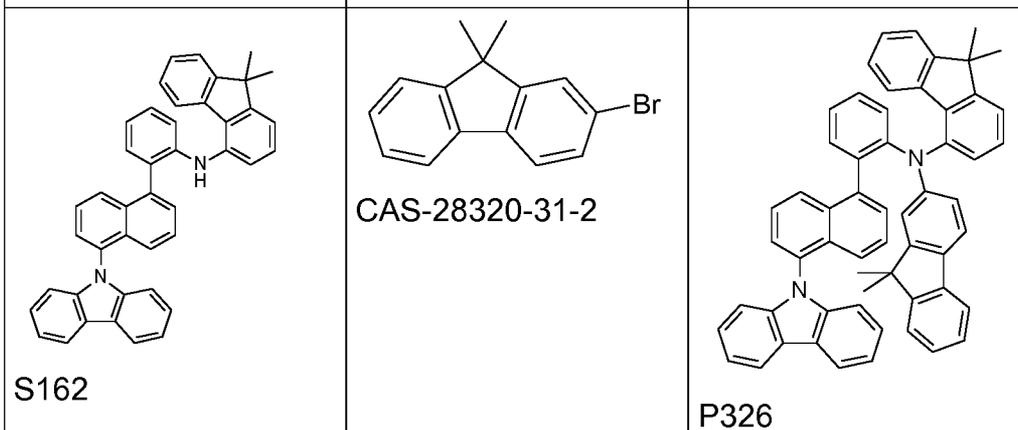
5



10

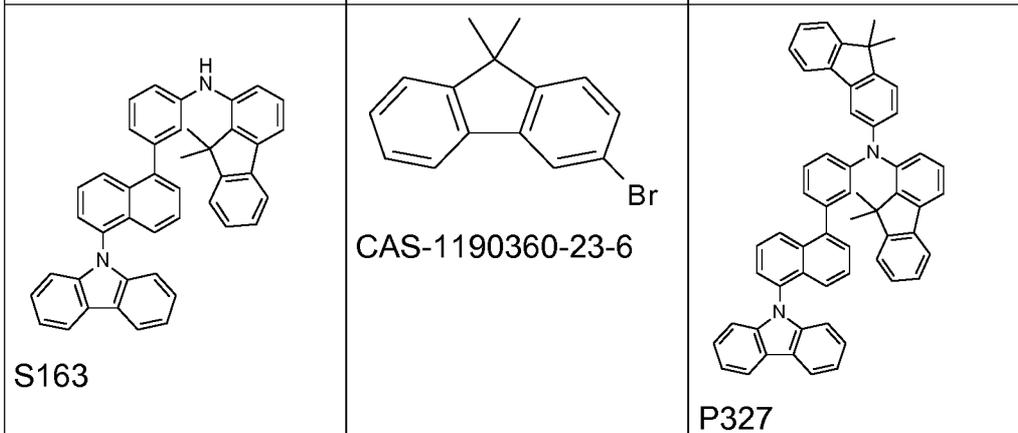


15



20

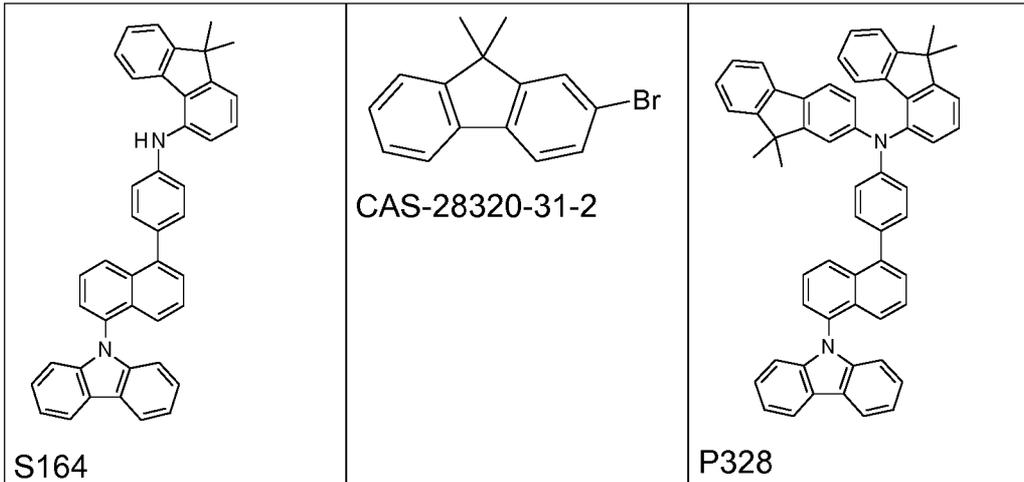
25



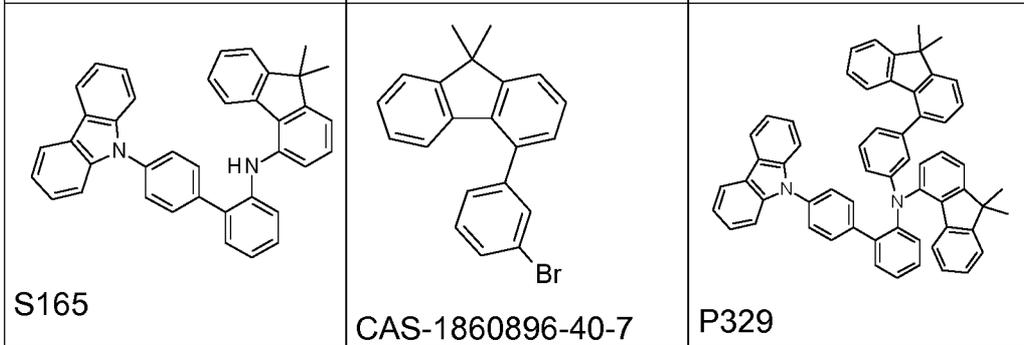
30

35

5

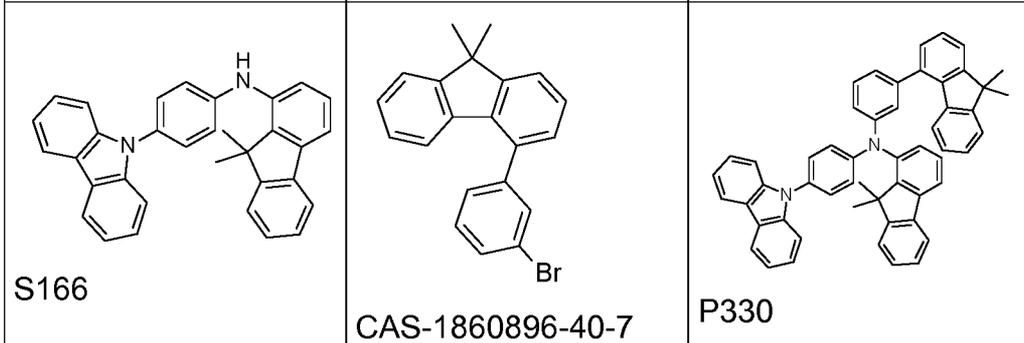


10



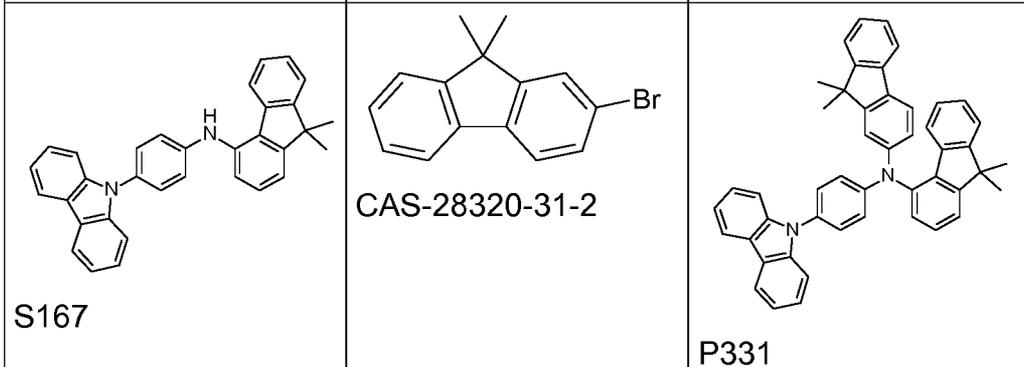
15

20



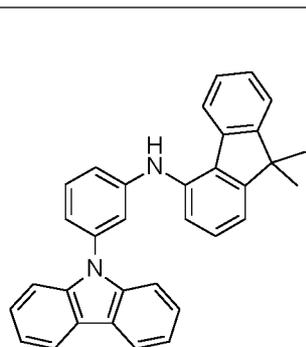
25

30

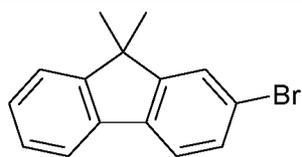


35

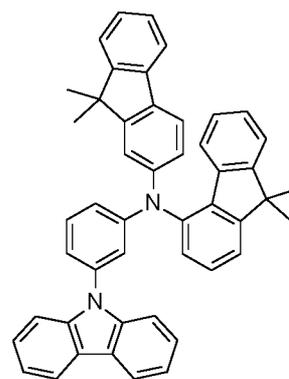
5



S168

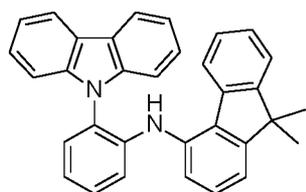


CAS-28320-31-2

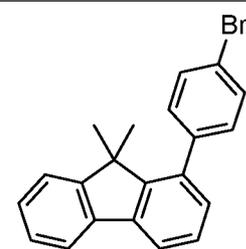


P332

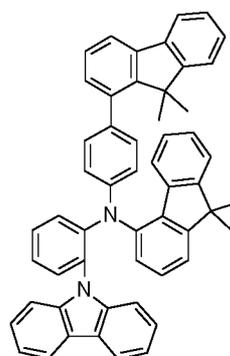
10



S169



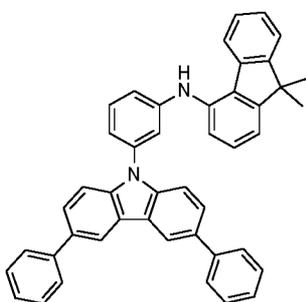
CAS-1786416-87-2



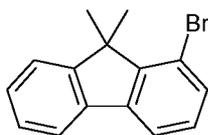
P333

15

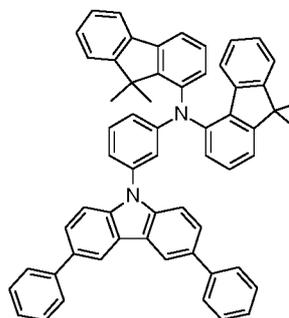
20



S170



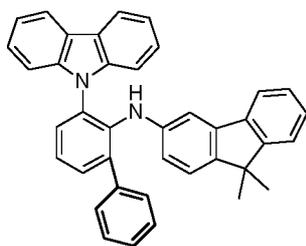
CAS-1225053-54-2



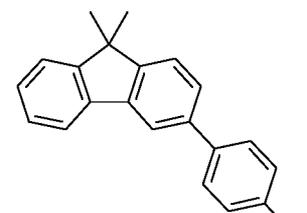
P334

25

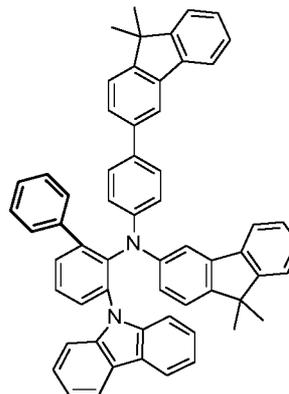
30



S171



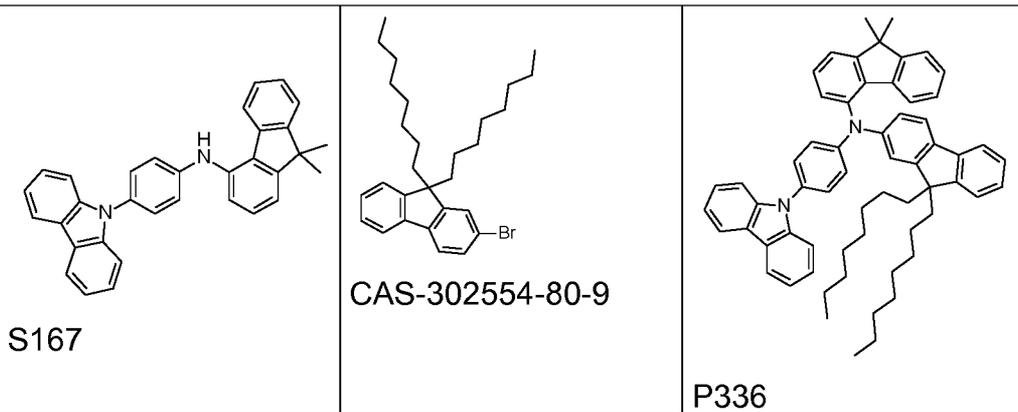
CAS-1421789-06-1



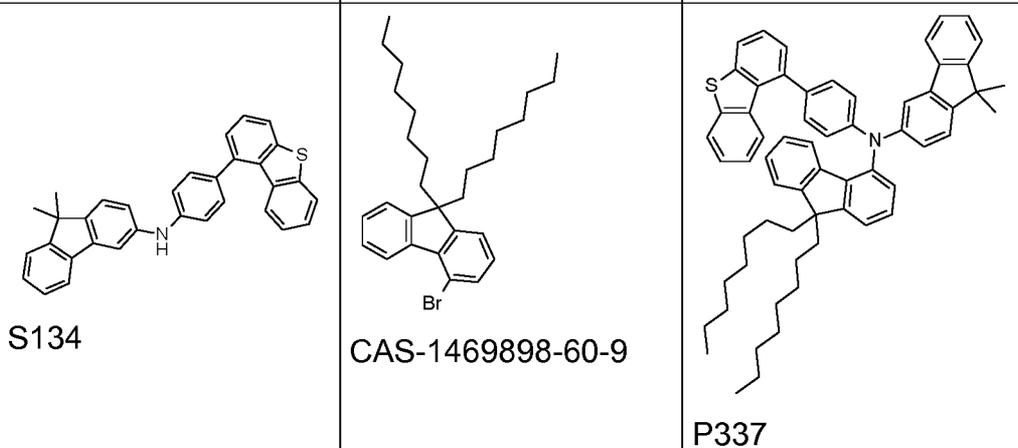
P335

35

5

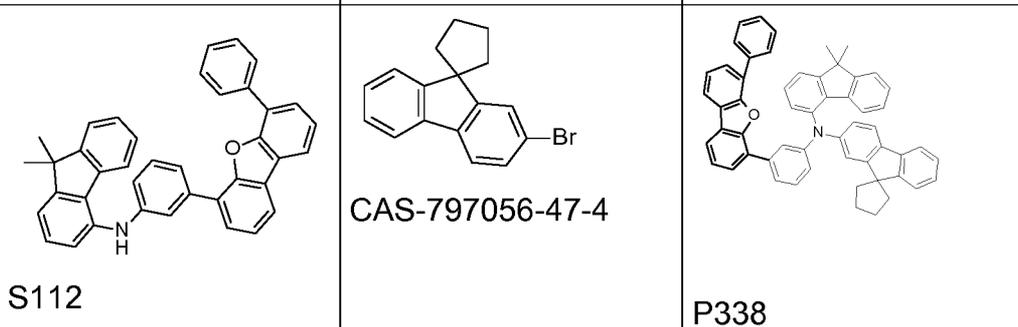


10



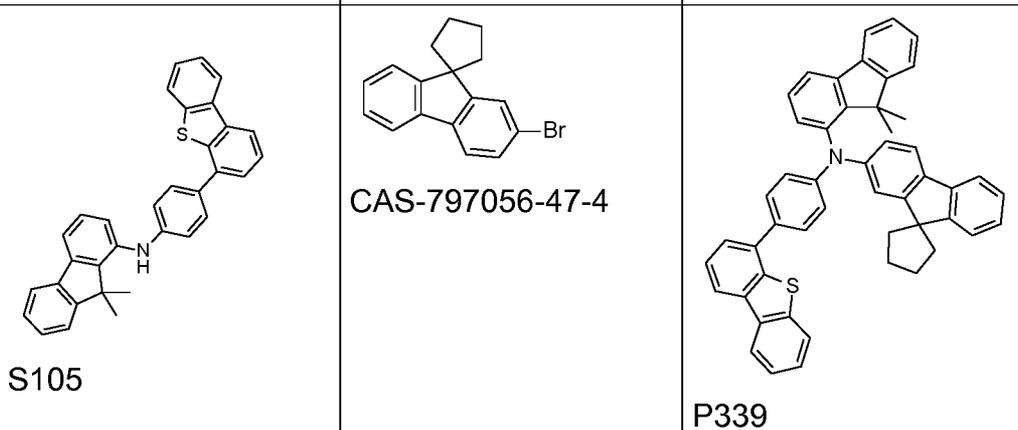
15

20



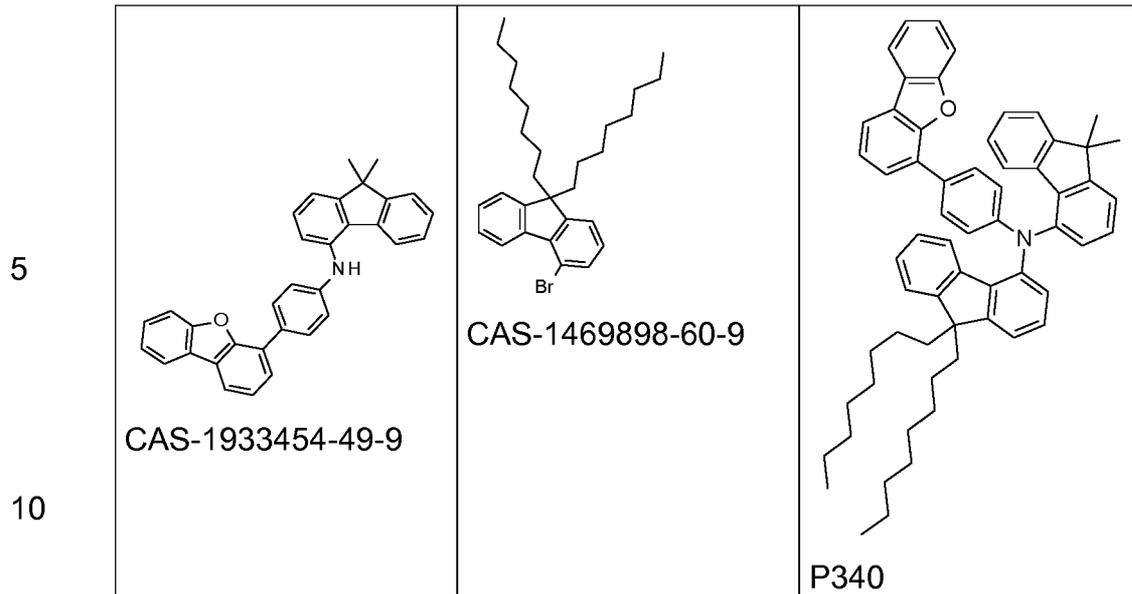
25

30



35

- 206 -



B) Device-Beispiele

15

Die OLEDs werden wie folgt hergestellt:

20

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

25

Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) / Elektronenblockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 2 gezeigt. Die Daten der OLEDs sind in Tabelle 3 aufgelistet.

30

35

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien

durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie IC1:EG1:TEG1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material IC1 in einem Volumenanteil von 55%, EG1 in einem Anteil von 35% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog besteht auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien.

5

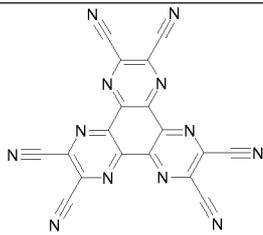
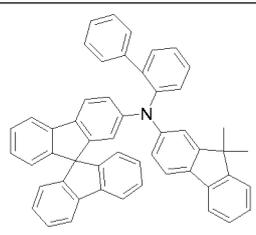
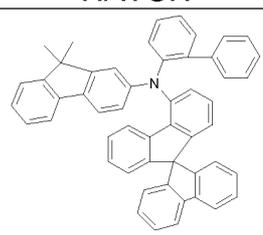
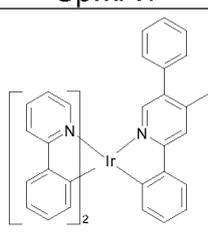
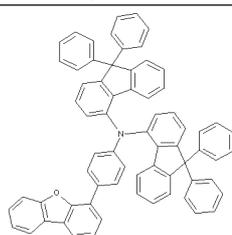
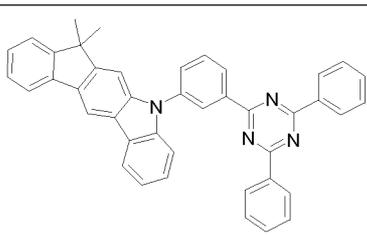
Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp	HIL Dicke	HTL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
V1	HATCN 5nm	SpMA1 230nm	SpMA2 20nm	IC1:SdT1:TEG1 (59%:29%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E2	s.o.	s.o.	s.o.	IC1:EG1:TEG1 (59%:29%:12%) 30nm	s.o.	s.o.
E2	s.o.	s.o.	s.o.	IC1:EG2:TEG1 (59%:29%:12%) 30nm	s.o.	s.o.

10

15

Tabelle 2: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

	
HATCN	SpMA1
	
SpMA2	TEG1
	
SdT1	IC1

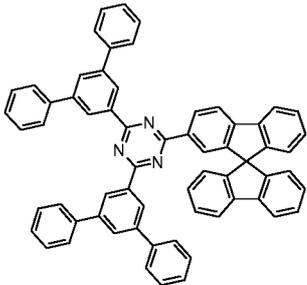
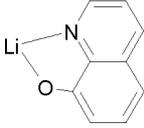
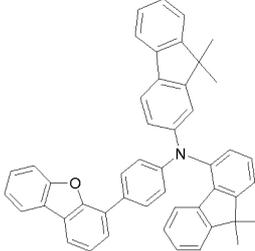
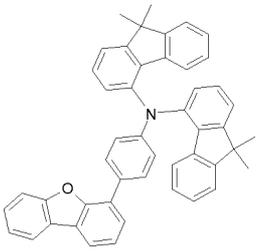
20

25

30

35

- 208 -

5		
	ST2	LiQ
10		
	EG1 (P200)	EG2 (P1)

15

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (SE, gemessen in cd/A) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in %) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 3 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² benötigt wird. SE1000 und EQE1000 bezeichnen die Stromeffizienz bzw. die externe Quanteneffizienz, die bei 1000cd/m² erreicht werden. Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit konstanter Stromdichte j_0 von der Startleuchtdichte auf einen gewissen Anteil L1 absinkt. Eine Angabe L1=80% in Tabelle 3 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Leuchtdichte auf 80% ihres Anfangswertes absinkt.

20

25

30

35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen EG1 und EG2 werden in den Beispielen E1 und E2 als Matrixmaterial in einer Emissionsschicht enthaltend einen grünen Triplett-Emitter eingesetzt. Dabei werden sehr

gute Ergebnisse für die oben genannten Leistungsdaten erhalten (Tabelle 3a).

Tabelle 3a: Daten der OLEDs

5

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	EQE 1000 (%)	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	j ₀ (mA/cm ²)	L1 (%)	LD (h)
E1	3.2	73	19.5	0.33/0.63	20	80	440
E2	3.1	70	19.0	0.35/0.62	20	80	700

10

Nach dem Vorbild der Beispiele E1 bis E2 erhält man durch Verwendung von weiteren erfindungsgemäßen Verbindungen, wie in Tabelle 4 gezeigt, OLEDs mit ausgezeichneten Leistungsdaten, was die breite Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen demonstriert. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich in den Beispielen durch eine sehr gute Lebensdauer aus.

15

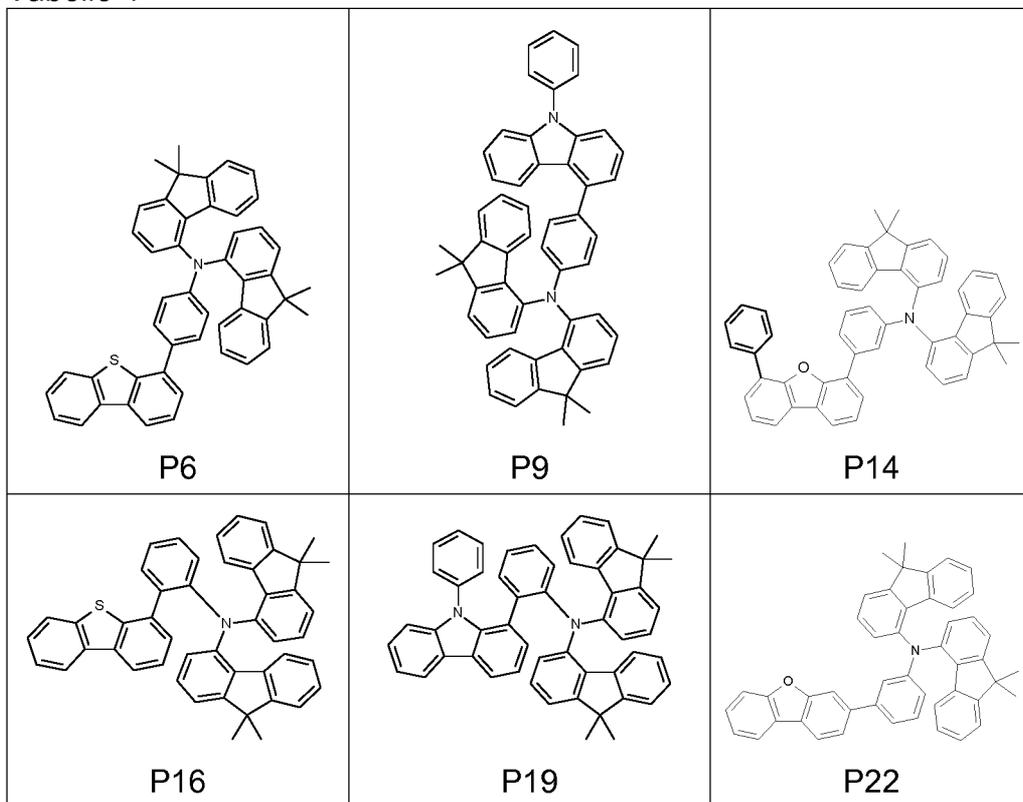
Tabelle 4

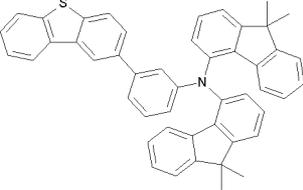
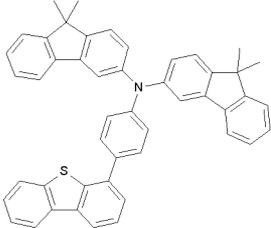
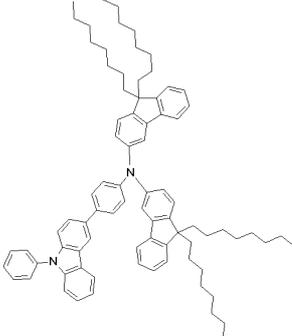
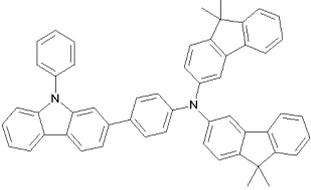
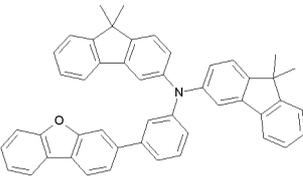
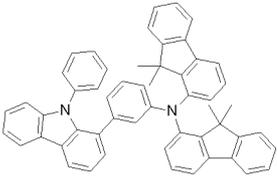
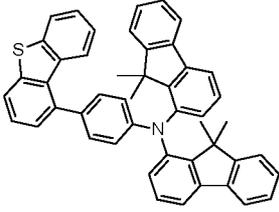
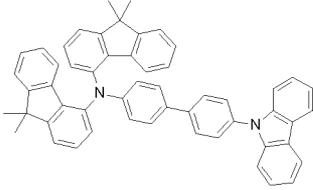
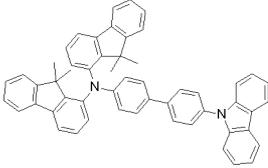
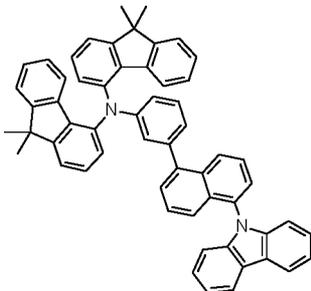
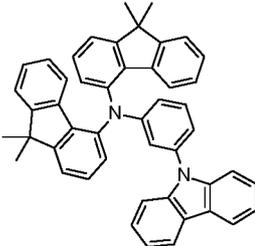
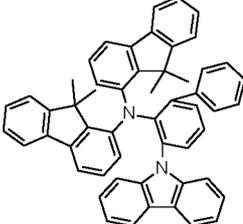
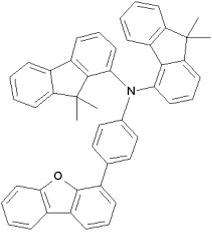
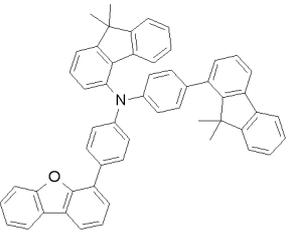
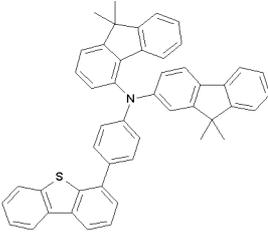
20

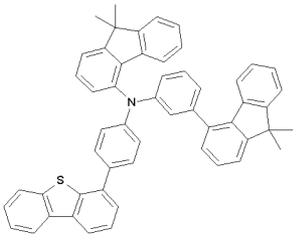
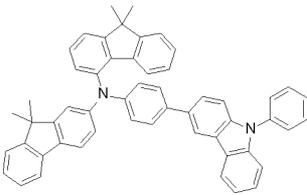
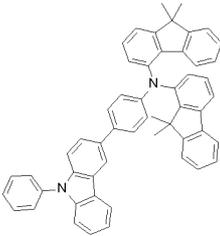
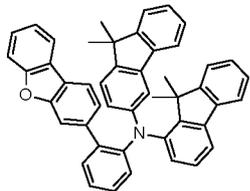
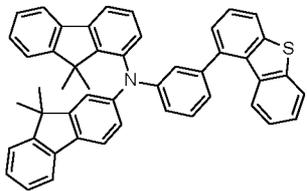
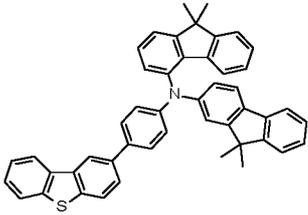
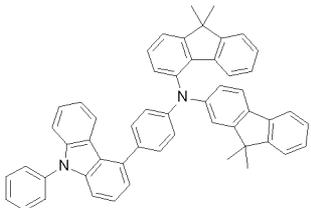
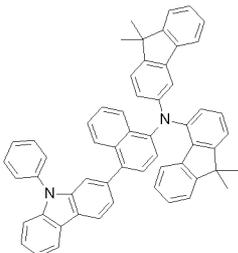
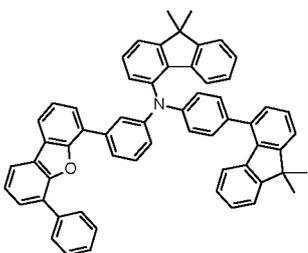
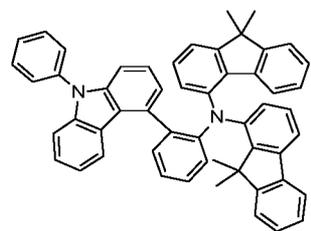
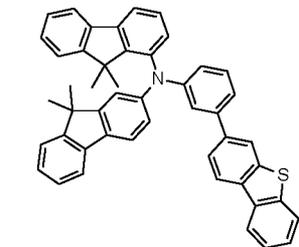
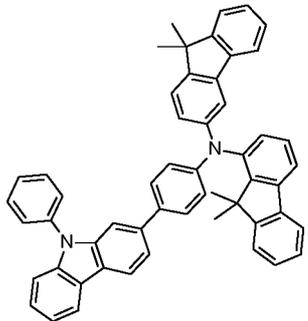
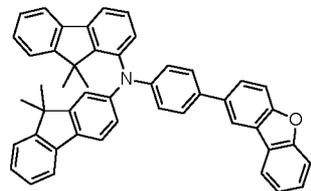
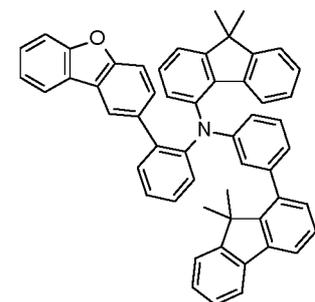
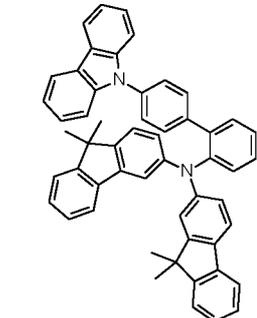
25

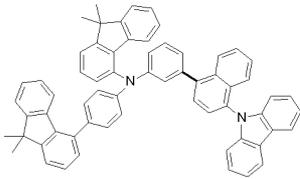
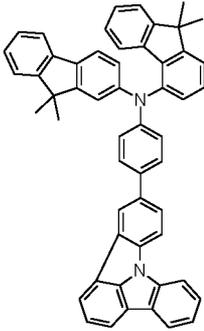
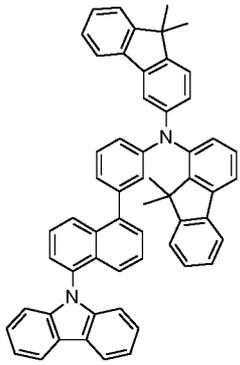
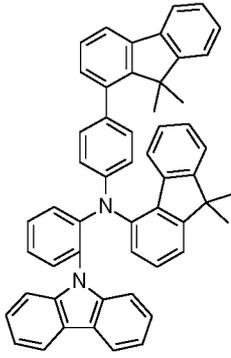
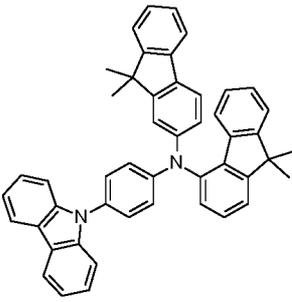
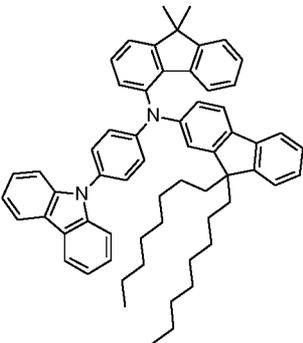
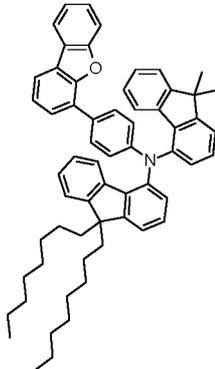
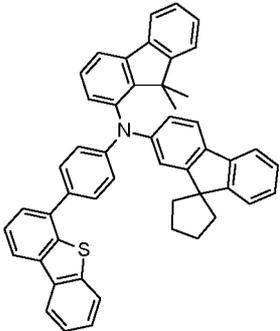
30

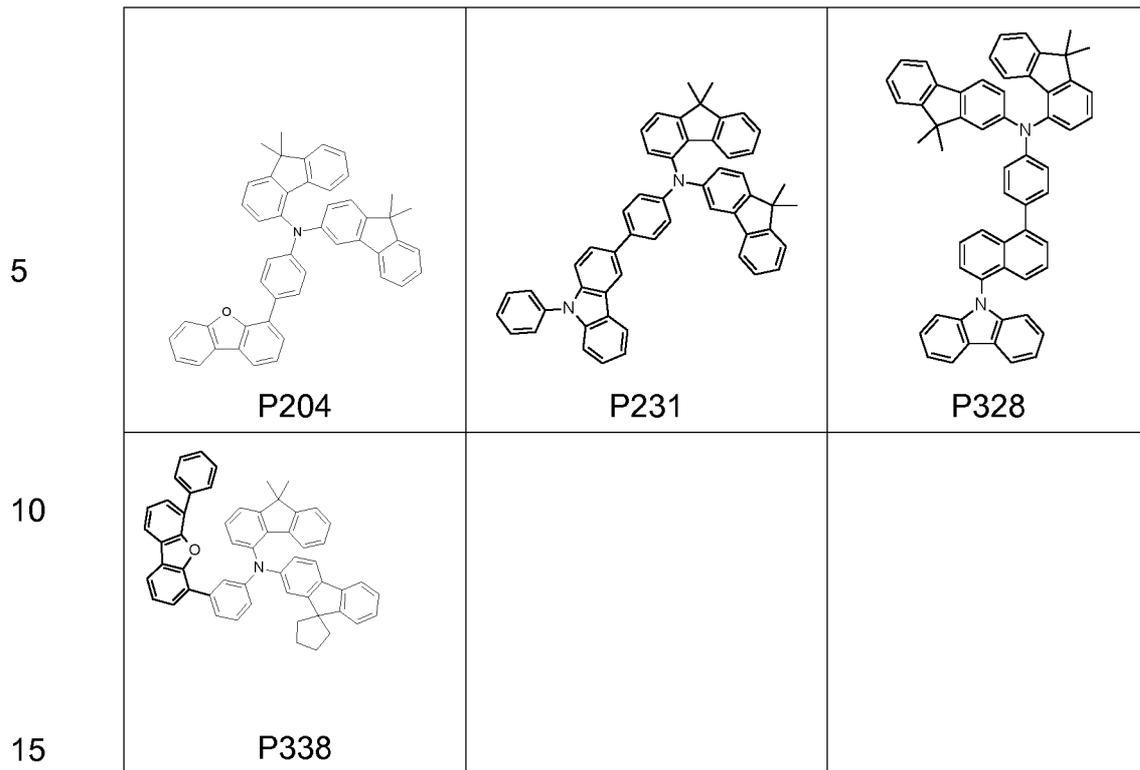
35



5	 <p>P27</p>	 <p>P46</p>	 <p>P48</p>
10	 <p>P50</p>	 <p>P61</p>	 <p>P70</p>
15	 <p>P74</p>	 <p>P85</p>	 <p>P86</p>
20	 <p>P105</p>	 <p>P109</p>	 <p>P113</p>
30	 <p>P203</p>	 <p>P205</p>	 <p>P217</p>
35			

5	 <p>P226</p>	 <p>P229</p>	 <p>P230</p>
10	 <p>P237</p>	 <p>P239</p>	 <p>P251</p>
15	 <p>P256</p>	 <p>P261</p>	 <p>P266</p>
20	 <p>P273</p>	 <p>P281</p>	 <p>P289</p>
30	 <p>P291</p>	 <p>P291</p>	 <p>P291</p>
35			

	P298	P305
5	 P315	 P321
10	 P327	 P333
15	 P331	
20	 P336	 P340
25	 P339	
30		
35		



Dabei werden ebenfalls gute Leistungsdaten, insbesondere gute Lebensdauern, erzielt.

20 Beim direkten Vergleich der beiden Verbindungen SdT1 und EG2 in den ansonsten identisch aufgebauten OLEDs V1 (prior art, mit SdT1) und E2 (erfindungsgemäß, mit EG2) zeigt sich, dass die OLED mit der erfindungsgemäßen Verbindung EG2 eine deutlich bessere Lebensdauer aufweist, bei leicht verringerter Betriebsspannung.

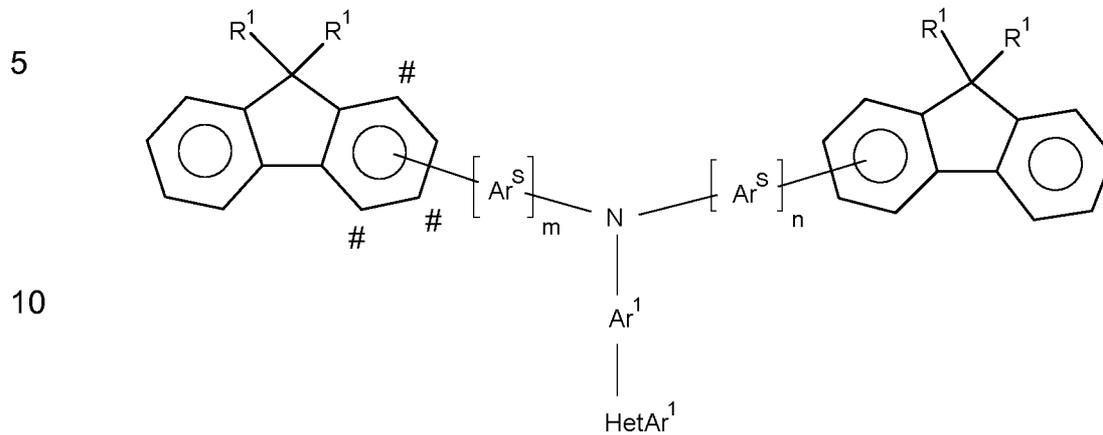
25 Tabelle 3b: Daten der OLEDs

Bsp.	U1000 (V)	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	j ₀ (mA/cm ²)	L1 (%)	LD (h)
V1	3.3	0.34/0.62	20	80	250
E2	3.1	0.35/0.62	20	80	700

35

Patentansprüche

1. Verbindung einer Formel (I)



Formel (I),

15 wobei die freien Positionen an den Fluorenylgruppen jeweils mit einem Rest R² substituiert sein können und wobei weiterhin gilt:

20 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, Si(R¹¹)₃, geradkettigen Alkyl- und Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, und verzweigten oder cyclischen Alkyl- und Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei zwei oder mehr Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten Alkyl- und Alkoxygruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹¹ substituiert sein können;

25 Ar^S ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein können, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein können;

30 Ar¹ ist gewählt aus aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen

35

- 215 -

Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können;

5 HetAr¹ ist gewählt aus heteroaromatischen Ringsystemen mit 13 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein können;

10 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, C(=O) R^{11} , CN, Si(R^{11})₃, N(R^{11})₂, P(=O)(R^{11})₂, OR¹¹, S(=O) R^{11} , S(=O)₂ R^{11} , geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-
15 Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkinygruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste gewählt aus Resten R^2 , zwei oder mehr Reste gewählt aus Resten R^3 , zwei oder mehr Reste gewählt aus Resten R^4 und zwei oder mehr Reste gewählt aus Resten R^5 jeweils miteinander
20 verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinygruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{11} substituiert sein können; und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinygruppen durch - $R^{11}C=CR^{11}$ -, - $C\equiv C$ -, Si(R^{11})₂, C=O, C=NR¹¹, -C(=O)O-, -C(=O)NR¹¹-, NR¹¹, P(=O)(R^{11}), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können;

25 R^{11} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, C(=O) R^{21} , CN, Si(R^{21})₃, N(R^{21})₂, P(=O)(R^{21})₂, OR²¹, S(=O) R^{21} , S(=O)₂ R^{21} , geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-
30 Atomen, Alkenyl- oder Alkinygruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R^{11} miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinygruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme und
35

- 216 -

heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{21} substituiert sein können; und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen durch - $R^{21}C=CR^{21}$ -, $-C\equiv C$ -, $Si(R^{21})_2$, $C=O$, $C=NR^{21}$, $-C(=O)O$ -, $-C(=O)NR^{21}$ -, NR^{21} , $P(=O)(R^{21})$, $-O$ -, $-S$ -, SO oder SO_2 ersetzt sein können;

5

R^{21} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkinylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; und wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen, aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme mit einem oder mehreren Resten gewählt aus F und CN substituiert sein können;

10

15

m, n sind gleich oder verschieden gewählt aus 0, 1, 2 und 3,

wobei mindestens einer der Indices m und n gleich 0 ist; und

20

wobei die linke Fluorenylgruppe über eine der mit # markierten Positionen an die Gruppe Ar^S bzw. das N gebunden ist.

25

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen und verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei zwei oder mehr Reste R^1 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können, und wobei ein oder mehrere H-Atome in den Alkylgruppen durch D ersetzt sein können.

30

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^S gewählt ist aus Benzol, Biphenyl, Terphenyl, Naphthalin, Fluoren,

35

- 217 -

Indenofluoren, Indenocarbazol, Spirobifluoren, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, und Carbazol, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können.

5 4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass n und m gleich 0 sind.

10 5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^1 gleich Benzol ist, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann.

15 6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass $HetAr^1$ gewählt ist aus Dibenzofuran, Dibenzothiophen und Carbazol, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein können.

20 7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 , R^3 , R^4 , R^5 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt sind aus H, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren
25 Resten R^{11} substituiert sein können.

30 8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R^{11} bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus H, D, F, CN, $Si(R^{21})_3$, $N(R^{21})_2$, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei die genannten Alkylgruppen, die
35 genannten aromatischen Ringsysteme und die genannten

- 218 -

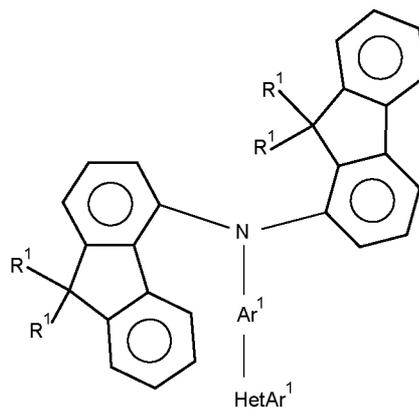
heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{21} substituiert sein können.

5 9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die linke Fluorenylgruppe in Formel (I) in 4-Position an die Gruppe Ar^S bzw. das N gebunden ist, und dass die rechte Fluorenylgruppe in Formel (I) in 4-Position oder in 2-Position an die Gruppe Ar^S bzw. das N gebunden ist.

10

10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie einer der folgenden Formeln entspricht

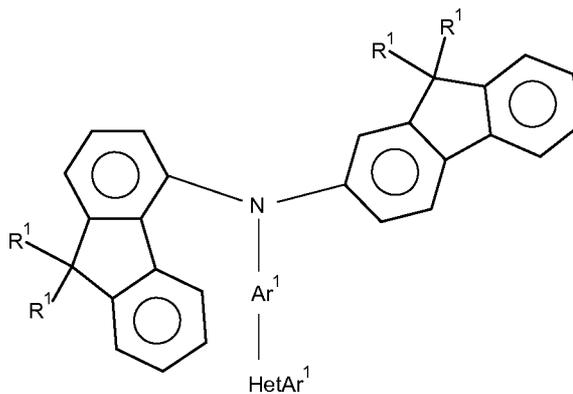
15



20

Formel (I-A-1)

25



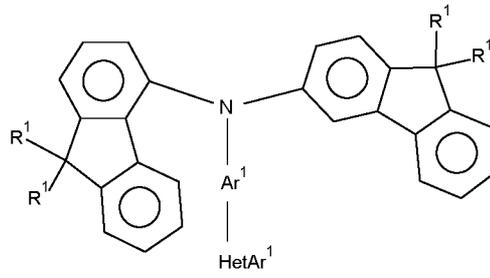
30

Formel (I-A-2)

35

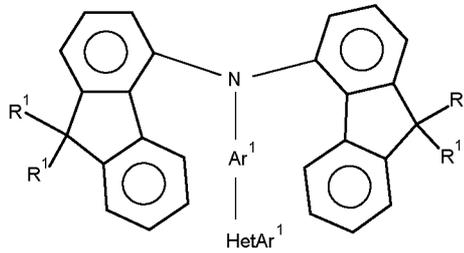
- 219 -

5



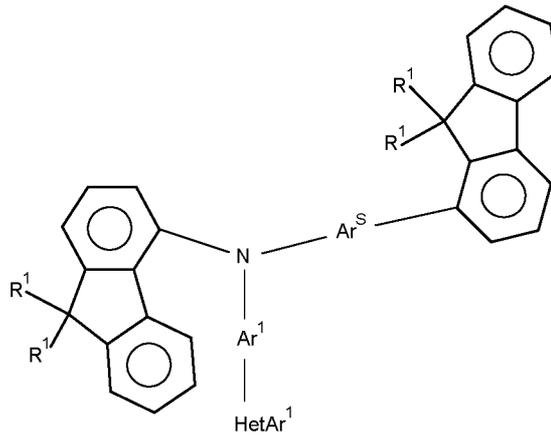
Formel (I-A-3)

10



Formel (I-A-4)

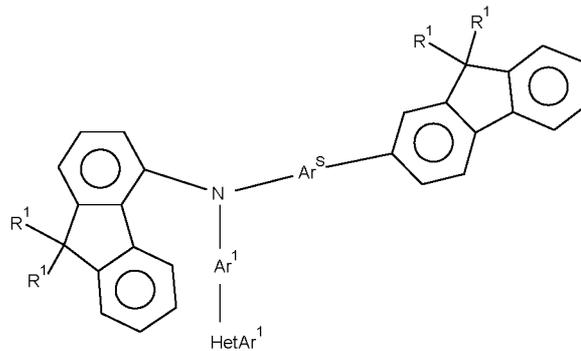
15



Formel (I-A-5)

20

25



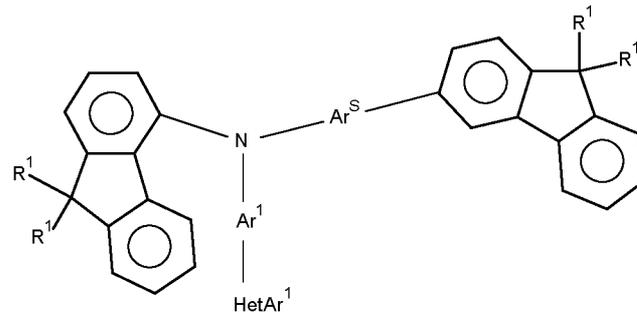
Formel (I-A-6)

30

35

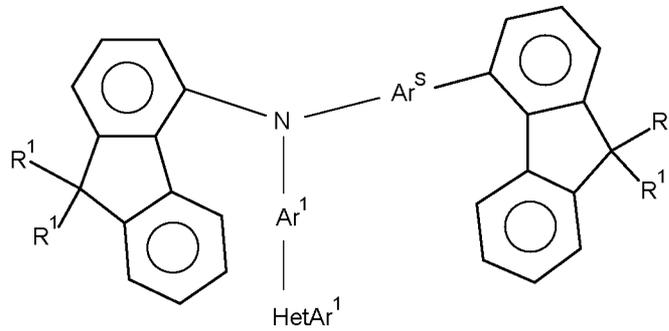
- 220 -

5



Formel (I-A-7)

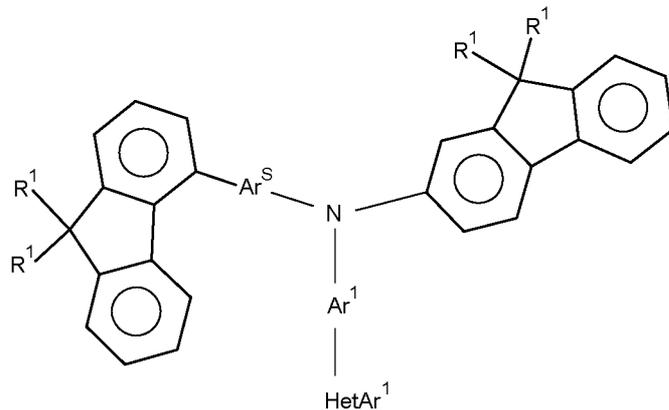
10



Formel (I-A-8)

15

20



25

Formel (I-A-9),

wobei die variablen Gruppen definiert sind wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, und wobei die freien Positionen an den Fluorenylgruppen jeweils mit einem Rest R^2 substituiert sein können.

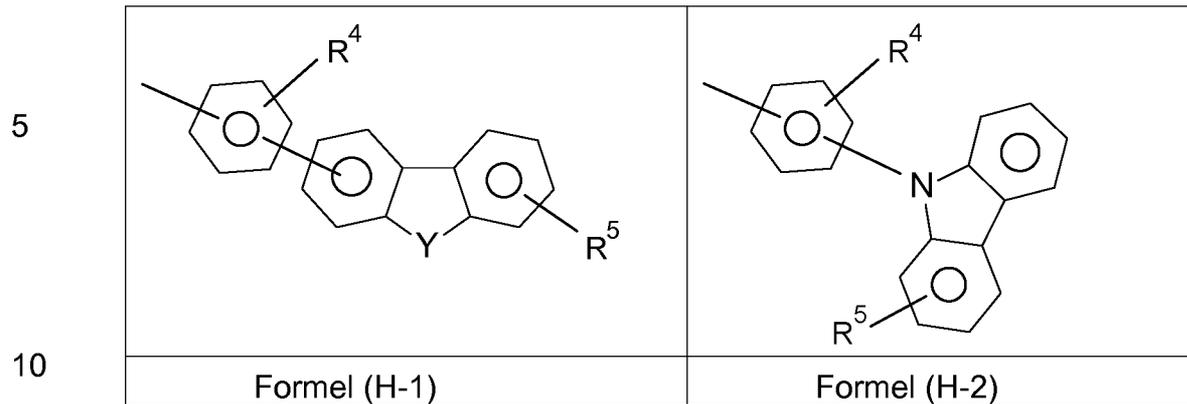
30

11. Verbindung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^S gewählt ist aus ortho-Phenylen, meta-Phenylen und para-Phenylen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können, und

35

- 221 -

dass R^3 gewählt ist aus H, Methyl und Phenyl, und dass die Gruppe $-Ar^1-$ HetAr¹ der Formel (H-1) oder (H-2) entspricht



wobei Y gleich O, S oder NR⁵ ist; und

15 wobei R⁴ und R⁵ definiert sind wie in Anspruch 7;

und wobei die Gruppe über die freie Bindung an das Stickstoffatom gebunden ist.

20 12. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung HetAr¹-Ar¹-NH₂, wobei die auftretenden Variablen definiert sind wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 für Formel (I), in einer Buchwald-Kupplungsreaktion mit einem Fluoren umgesetzt wird, das eine reaktive Gruppe X aufweist.

25

30 13. Oligomer, Polymer oder Dendrimer, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit R¹, R², R³, R⁴ oder R⁵ substituierten Positionen lokalisiert sein können.

35

- 222 -

14. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 oder ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 13, sowie mindestens ein Lösungsmittel.

5 15. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, oder ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 13.

10 16. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung ist, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, wobei mindestens eine organische Schicht der Vorrichtung, die gewählt ist aus emittierenden Schichten und Lochtransportierenden Schichten, die
15 mindestens eine Verbindung enthält.

17. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 16, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht,
20 dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Verbindung in einer emittierenden Schicht in Kombination mit mindestens einem phosphoreszierenden Emitter enthalten ist.

25 18. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 in einer elektronischen Vorrichtung.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/058174**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C09K 11/06**(2006.01)i; **C07C 211/00**(2006.01)i; **H01L 51/50**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K; C07C; H01L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2016176801 A1 (KATO TOMOKI [JP] ET AL) 23 June 2016 (2016-06-23) claims 1-25; compounds HA4 - HA7, HB5 - HB9	1-18
X	KR 20170134163 A (LG CHEMICAL LTD [KR]) 06 December 2017 (2017-12-06) pages 26-49; claims 1-12	1-18
X	US 2017194569 A1 (KIM MYEONG-SUK [KR] ET AL) 06 July 2017 (2017-07-06) claims 1-20	1-18
X	US 2016043317 A1 (TAKADA ICHINORI [JP] ET AL) 11 February 2016 (2016-02-11) claims 1-17	1-18
X	KR 20140043224 A (HEESUNG MATERIAL LTD [KR]) 08 April 2014 (2014-04-08) page 13; claims 1-8	1-18
X	WO 2017148565 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 08 September 2017 (2017-09-08) page 32 - page 52; claims 1-7	1-18

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

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2019

Date of mailing of the international search report

06 June 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Mehdaoui, Imed

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/058174

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)				
US	2016176801	A1	23 June 2016	CN	105431408	A	23 March 2016				
				CN	105431417	A	23 March 2016				
				CN	105658619	A	08 June 2016				
				EP	3018120	A1	11 May 2016				
				EP	3018128	A1	11 May 2016				
				EP	3127894	A1	08 February 2017				
				JP	WO2016006709	A1	27 April 2017				
				JP	WO2016006710	A1	27 April 2017				
				JP	WO2016006711	A1	27 April 2017				
				KR	20170026318	A	08 March 2017				
				KR	20170027691	A	10 March 2017				
				KR	20170030449	A	17 March 2017				
				US	2016176801	A1	23 June 2016				
				US	2016181525	A1	23 June 2016				
				US	2018190904	A1	05 July 2018				
				WO	2016006709	A1	14 January 2016				
				WO	2016006710	A1	14 January 2016				
				WO	2016006711	A1	14 January 2016				

KR	20170134163	A	06 December 2017	NONE							

US	2017194569	A1	06 July 2017	KR	20170075877	A	04 July 2017				
				US	2017194569	A1	06 July 2017				

US	2016043317	A1	11 February 2016	KR	20160017596	A	16 February 2016				
				US	2016043317	A1	11 February 2016				

KR	20140043224	A	08 April 2014	NONE							

WO	2017148565	A1	08 September 2017	CN	108699437	A	23 October 2018				
				CN	108699438	A	23 October 2018				
				EP	3423542	A1	09 January 2019				
				EP	3423543	A1	09 January 2019				
				JP	2019510011	A	11 April 2019				
				JP	2019512476	A	16 May 2019				
				KR	20180118744	A	31 October 2018				
				KR	20180118748	A	31 October 2018				
				TW	201805406	A	16 February 2018				
				TW	201808897	A	16 March 2018				
				US	2019088878	A1	21 March 2019				
				US	2019119260	A1	25 April 2019				
				WO	2017148564	A1	08 September 2017				
				WO	2017148565	A1	08 September 2017				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09K11/06 C07C211/00 H01L51/50 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K C07C H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2016/176801 A1 (KATO TOMOKI [JP] ET AL) 23. Juni 2016 (2016-06-23) Ansprüche 1-25; Verbindungen HA4 - HA7, HB5 - HB9 -----	1-18
X	KR 2017 0134163 A (LG CHEMICAL LTD [KR]) 6. Dezember 2017 (2017-12-06) Seiten 26-49; Ansprüche 1-12 -----	1-18
X	US 2017/194569 A1 (KIM MYEONG-SUK [KR] ET AL) 6. Juli 2017 (2017-07-06) Ansprüche 1-20 -----	1-18
X	US 2016/043317 A1 (TAKADA ICHINORI [JP] ET AL) 11. Februar 2016 (2016-02-11) Ansprüche 1-17 -----	1-18
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29. Mai 2019		06/06/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Mehdaoui, Imed

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KR 2014 0043224 A (HEESUNG MATERIAL LTD [KR]) 8. April 2014 (2014-04-08) Seite 13; Ansprüche 1-8 -----	1-18
X	WO 2017/148565 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 8. September 2017 (2017-09-08) Seite 32 - Seite 52; Ansprüche 1-7 -----	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/058174

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2016176801 A1	23-06-2016	CN 105431408 A	23-03-2016
		CN 105431417 A	23-03-2016
		CN 105658619 A	08-06-2016
		EP 3018120 A1	11-05-2016
		EP 3018128 A1	11-05-2016
		EP 3127894 A1	08-02-2017
		JP W02016006709 A1	27-04-2017
		JP W02016006710 A1	27-04-2017
		JP W02016006711 A1	27-04-2017
		KR 20170026318 A	08-03-2017
		KR 20170027691 A	10-03-2017
		KR 20170030449 A	17-03-2017
		US 2016176801 A1	23-06-2016
		US 2016181525 A1	23-06-2016
		US 2018190904 A1	05-07-2018
		WO 2016006709 A1	14-01-2016
		WO 2016006710 A1	14-01-2016
		WO 2016006711 A1	14-01-2016

KR 20170134163 A	06-12-2017	KEINE	

US 2017194569 A1	06-07-2017	KR 20170075877 A	04-07-2017
		US 2017194569 A1	06-07-2017

US 2016043317 A1	11-02-2016	KR 20160017596 A	16-02-2016
		US 2016043317 A1	11-02-2016

KR 20140043224 A	08-04-2014	KEINE	

WO 2017148565 A1	08-09-2017	CN 108699437 A	23-10-2018
		CN 108699438 A	23-10-2018
		EP 3423542 A1	09-01-2019
		EP 3423543 A1	09-01-2019
		JP 2019510011 A	11-04-2019
		JP 2019512476 A	16-05-2019
		KR 20180118744 A	31-10-2018
		KR 20180118748 A	31-10-2018
		TW 201805406 A	16-02-2018
		TW 201808897 A	16-03-2018
		US 2019088878 A1	21-03-2019
		US 2019119260 A1	25-04-2019
		WO 2017148564 A1	08-09-2017
		WO 2017148565 A1	08-09-2017
