

(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
18. Oktober 2007 (18.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/115610 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/06 (2006.01) *C07C 209/10* (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01) *C07C 211/55* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/001839

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. März 2007 (03.03.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 015 183.6 1. April 2006 (01.04.2006) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STOESSEL, Philipp**
[DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt am Main
(DE). **HEIL, Holger** [DE/DE]; Wormser Strasse 17, 64295
Darmstadt (DE). **BUESING, Arne** [DE/DE]; Liederbach-
erstrasse 5, 65959 Frankfurt am Main (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2007/115610 A1

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung: MATERIALEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to triarylamine which are substituted by defined groups. These compounds can be used for producing organic electroluminescent devices.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Triarylamine, welche mit bestimmten Gruppen substituiert sind. Diese Verbindungen können zur Herstellung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden.

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Arylamine, deren Verwendung zur Herstellung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen und organische
5 Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend diese Verbindungen.

Der allgemeine Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen, die halbleitende organische Verbindungen enthalten und zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, ist beispielsweise in
10 US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Allerdings zeigen diese Vorrichtungen noch erhebliche Probleme, die für die Verwendung in hochwertigen Displays einer dringenden Verbesserung bedürfen. So ist insbesondere die operative Lebensdauer bei blauer Emission noch nicht ausreichend, so dass bis dato nur einfache
15 Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten. Auch sind die üblicherweise verwendeten blauen Emittier thermisch nicht ausreichend stabil.

In JP 04-184892 werden Distilbenamine, Tristilbenamine und weitere Stilbenderivate als emittierende Verbindungen für OLEDs beschrieben. Die Vorrichtungen mit den vorgeschlagenen Verbindungen weisen keine zufrieden stellenden Lebensdauern auf. Außerdem ist die thermische Stabilität dieser Verbindungen bei der Device-Herstellung durch Vakuum-Sublimation nicht ausreichend. Die Zersetzungsprodukte führen zu einer
20 Verunreinigung der Elektrolumineszenzvorrichtung und damit zu schlechteren elektronischen Eigenschaften. Auch andere Stilbenamine, wie sie gemäß dem Stand der Technik verwendet werden (z. B. gemäß JP 08-239655 oder EP 1167488) weisen nur eine unzureichende thermische Stabilität auf.

30 In WO 06/000388 werden Aryl-substituierte Tristilbenamine als emittierende Verbindungen für OLEDs beschrieben. Die Vorrichtungen mit den vorgeschlagenen Verbindungen zeigen hellblaue, aber keine tiefblaue Emission.

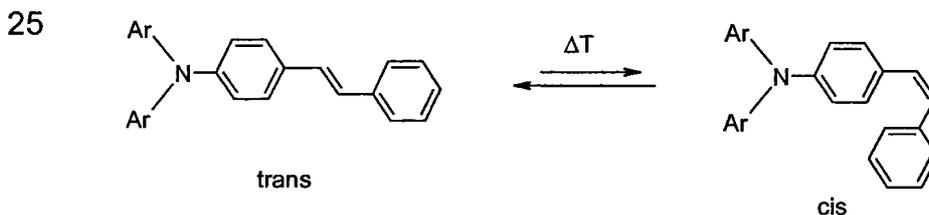
35

- 2 -

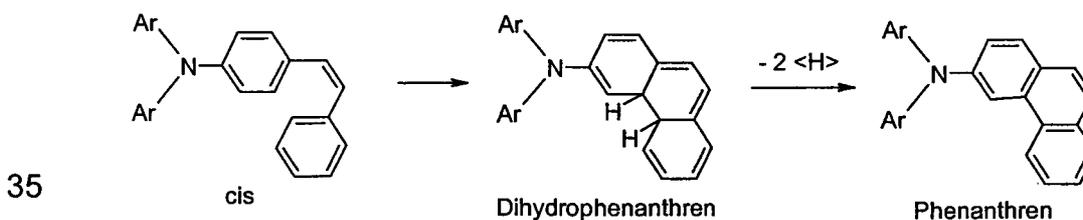
Allgemein wird bei Stilbenaminen beobachtet, dass diese bei hoher Temperatur, wie sie bei der Sublimation zur Reinigung der Materialien und bei der Deviceherstellung verwendet wird, unerwünschte Nebenreaktionen zeigen (Schema 1). So zeigen diese Verbindungen eine thermisch induzierte cis-trans-Isomerisierung. Das cis-Stilbenamin kann in einer intramolekularen Ringschlussreaktion zum entsprechenden Dihydrophenanthren und in Anwesenheit eines Oxidationsmittels, beispielsweise Resten von Sauerstoff, zum entsprechenden Phenanthren weiterreagieren. Dies führt zu uneinheitlichen Materialmischungen in der OLED, was eine reproduzierbare Deviceherstellung erschwert. Weiterhin beobachtet man generell eine thermisch induzierte Olefinmetathesereaktion. Diese führt einerseits zu niedermolekularen Verbindungen, welche zu Verunreinigungen der OLED führen, und andererseits zu einem hochmolekularen verharzten Rückstand, da die Metathesereaktion bei mehreren Stilbengruppen im Molekül zu einer Vernetzung des Materials führt. Dieser verharzte Rückstand führt bei vielen Materialien zu einem erheblichen Materialverlust. Zusätzlich führt höhermolekulares aufgedampftes Material, das durch Olefinmetathese entstanden ist, zu einer längerwelligen Emission, da diese Verbindungen ein weiter ausgedehntes π -Elektronensystem aufweisen.

Schema 1:

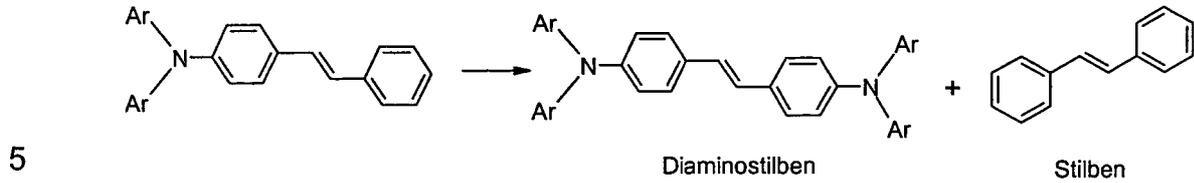
1) Thermisch induzierte trans-cis-Isomerisierung



2) Dihydrophenanthren und Phenanthrenbildung



3) Thermisch induzierte Olefinmetathese



Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, hierfür Verbesserungen anzubieten, insbesondere Verbindungen mit verbesserter Lebensdauer bei verbesserten tiefblauen Farbkoordinaten und hoher thermischer Stabilität.

10

Überraschend wurde gefunden, dass organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Triarylamin-Derivate, welche mit Dibenzosuberen, Dibenzooxepin, Dibenzoozepin oder Derivaten dieser Verbindungen substituiert sind, in der emittierenden Schicht enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Materialien werden verbesserte Lebensdauern bei tiefblauer Emissionsfarbe und guter Effizienz erhalten. Weiterhin weisen diese Materialien eine höhere thermische Stabilität auf als die Stilbenamine, die gemäß dem Stand der Technik als blau emittierende Verbindungen verwendet werden. Diese Verbindungen und deren Verwendung in OLEDs, insbesondere in der emittierenden Schicht, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

15

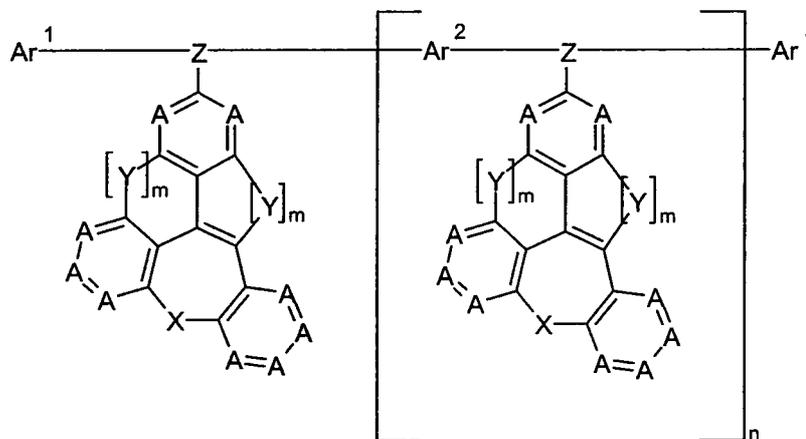
20

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel (1),

25

30

35



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- 5 Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P, As oder P=O;
- X, Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR₂, C=O, O, S, NR, SiR₂, PR, P(=O)R, S(=O) oder SO₂;
- 10 A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N;
- Ar¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein monovalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sind kann;
- 15 Ar² ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sind kann;
- 20 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, Si(R¹)₃, N(R¹)₂, B(OR¹)₂, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, -O-, -S-, -N(R¹)- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; dabei können auch zwei oder mehrere Substituenten R
- 35

- 5 -

miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

5 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher aliphatisch oder aromatisch oder eine Kombination aus aliphatisch und aromatisch sein kann; dabei können auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein; dabei können auch zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder
10 aromatisches Ringsystem bilden;

n ist 0, 1, 2 oder 3;

15 m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1, wobei $m = 0$ bedeutet, dass die Gruppe Y nicht vorhanden ist und stattdessen in diesen Positionen Reste R gebunden sind.

Unter einer Arylgruppe bzw. einer Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird eine aromatische Gruppe bzw. heteroaromatische Gruppe
20 mit einem gemeinsamen aromatischen π -Elektronensystem verstanden. Dies kann im Sinne dieser Erfindung ein einfacher Homo- oder Heterocyclus sein, beispielsweise Benzol, Pyridin, Thiophen, etc., oder es kann ein kondensiertes aromatisches Ringsystem sein, in dem mindestens zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe, beispielsweise Benzolringe,
25 miteinander „verschmolzen“, d. h. durch Anellierung einander ankondensiert sind, also mindestens eine gemeinsame Kante und dadurch auch ein gemeinsames aromatisches π -Elektronensystem aufweisen. Diese Aryl- oder Heteroarylgruppen können substituiert oder unsubstituiert sein; ebenso können gegebenenfalls vorhandene Substituenten weitere Ring-
30 systeme bilden. So sind beispielsweise Systeme wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, etc. als Arylgruppen und Chinolin, Acridin, Benzothiophen, Carbazol, etc. als Heteroarylgruppen im Sinne dieser Erfindung zu sehen, während beispielsweise Biphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, etc. keine Arylgruppen darstellen, da es sich hierbei um separate
35 aromatische π -Elektronensysteme handelt.

- 6 -

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 30 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 30 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine kurze, nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können oder in dem eine oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen an eine nicht-aromatische cyclische Gruppe kondensiert sind. So sollen beispielsweise mehrere miteinander verknüpfte Aromaten, wie z. B. Biphenyl, oder auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Ebenso werden Systeme wie Dibenzosuberen, Dibenzooxepin, Dibenzazepin, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden.

Unter einer cyclischen Alkylgruppe im Sinne dieser Erfindung werden sowohl monocyclische wie auch bi- und polycyclische Alkylgruppen verstanden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben 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, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkoxygruppe werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy,

- 7 -

n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R bzw. R¹ substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Tetracen, Pentacen, Benzopyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Truxen, Isotruxen, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, 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, 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, Benzothiadiazol, Triphenylamin, Naphthyl-diphenylamin, Dinaphthylphenylamin, Diphenylether, Dibenzosuberen, Dibenzooxepin, Dibenzoozepin und Kombinationen dieser Systeme.

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen für Verbindungen der Formel (1) beschrieben.

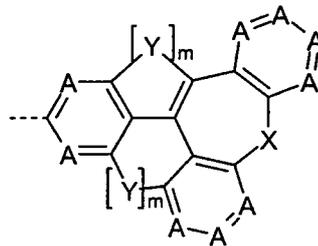
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol Z, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für N oder P=O. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol Z für N.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht maximal ein Symbol A in jedem aromatischen Ring für N, und die anderen Symbole A in diesem aromatischen Ring stehen für CR. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol A für CR.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens eine Gruppe Ar¹ für eine Gruppe der Formel (2),

10



Formel (2)

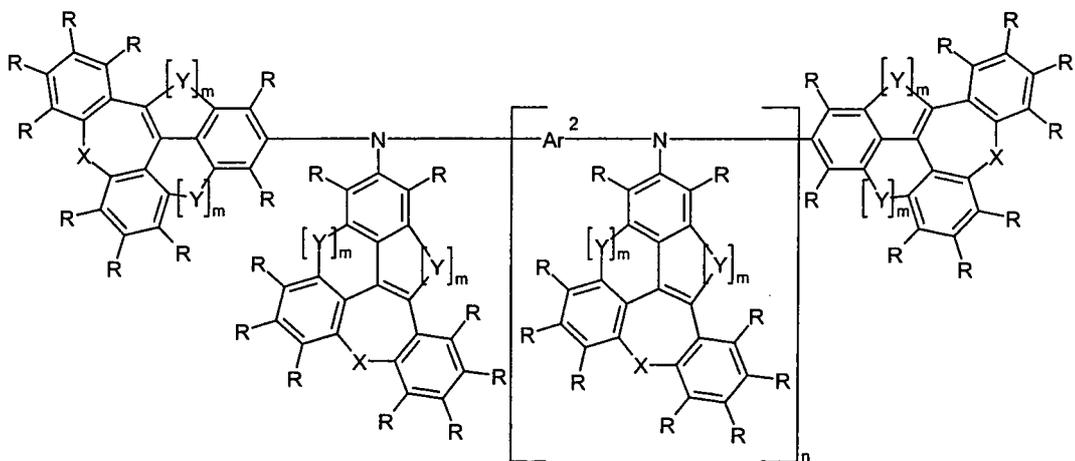
15

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und die gestrichelte Bindung die Anknüpfung an die Gruppe Z bedeutet. Dabei steht bevorzugt maximal ein Symbol A in jedem aromatischen Ring für N und die anderen Symbole A in diesem aromatischen Ring stehen für CR; besonders bevorzugt steht das Symbol A für CR.

20

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1a),

25



30

35

Formel (1a)

- 9 -

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

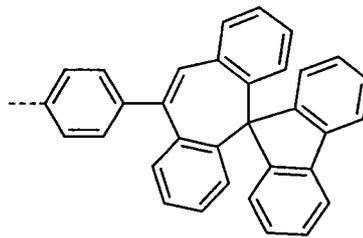
5 Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a), in denen das Symbol X, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für CR_2 , O, NR oder SiR_2 steht. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a), in denen das Symbol X, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für CR_2 oder O steht.

10 Wenn das Symbol X für eine Gruppe der Formel CR_2 steht, dann steht R in der Einheit CR_2 bevorzugt, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder für eine Aryl- oder

15 Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme; dabei können auch die zwei Reste R der Gruppe CR_2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und dadurch ein Spirosystem aufbauen. Besonders bevorzugte Reste R sind Methyl, tert-Butyl, Phenyl, ortho-Tolyl, para-Tolyl oder para-tert-Butylphenyl. Dabei können

20 jeweils zwei Phenylgruppen auch miteinander ein Ringsystem bilden und dadurch ein Spirosystem aufspannen, wie in Formel (3) am Grundgerüst des Dibenzosuberens gezeigt:

25



30

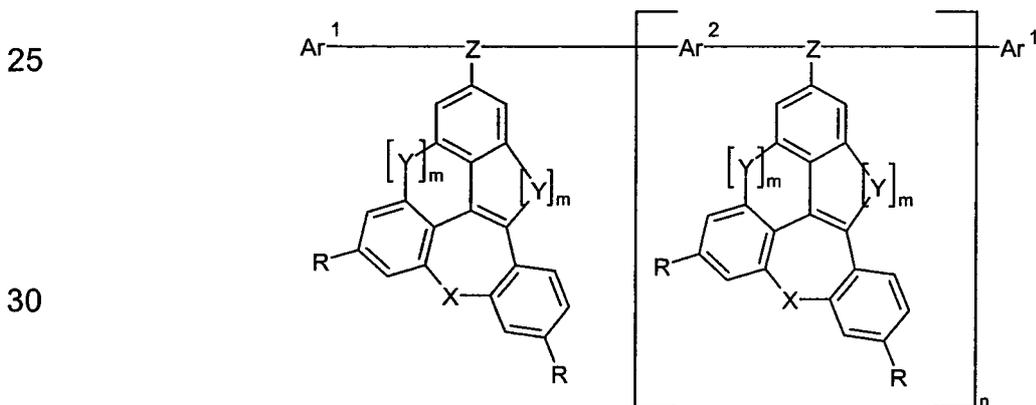
Formel (3)

35 Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a), in denen das Symbol Y, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für CR_2 , O, NR oder SiR_2 steht. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a), in denen das Symbol Y, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für CR_2 oder O steht.

- 10 -

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a), in denen das Symbol R, welches nicht an der Gruppe X gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für H, F, $\text{Si}(\text{R}^1)_3$, $\text{B}(\text{OR}^1)_2$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1-$, $\text{Si}(\text{R}^1)_2$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{N}(\text{R}^2)-$ ersetzt sein können und wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder für eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme steht; dabei können auch zwei oder mehrere benachbarte Reste R miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, F, $\text{Si}(\text{R}^1)_3$, $\text{B}(\text{OR}^1)_2$, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, verzweigten Alkylgruppen mit 3 bis 5 C-Atomen oder cyclischen Alkylgruppen mit 5 bis 10 C-Atomen, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder monovalenten Aryl- oder Heteroarylgruppen mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen oder eine Kombination aus zwei dieser Systeme.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1b),



Formel (1b)

35 wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

- 11 -

5 Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) bzw. (1b), in denen das Symbol Ar^2 , gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen steht. Besonders bevorzugt steht das Symbol Ar^2 , gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für eine Aryl-, Heteroaryl- oder Biarylgruppe mit 6 bis 16 aromatischen Ringatomen oder für ein durch R substituiertes oder unsubstituiertes Fluoren, Spirofluoren oder Indenofluoren.

10

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) bzw. (1b), in denen der Index n für 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt für 0 oder 1, ganz besonders bevorzugt für 0 steht.

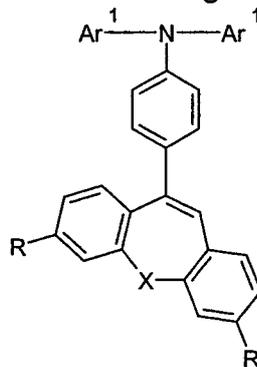
15

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) bzw. (1b), in denen an jeder Einheit der Formel (2) höchstens ein Index m gleich 1 ist. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a), in denen alle Indizes m gleich 0 sind.

20

Besonders bevorzugt sind also Verbindungen der Formel (1c),

25



Formel (1c)

30

wobei die Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und worin die Symbole Ar^1 bevorzugt eine Gruppe der oben abgebildeten Formel (2) darstellen.

35

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) bis (1c), in denen alle Gruppen X gleich gewählt sind und alle Gruppen Y, falls

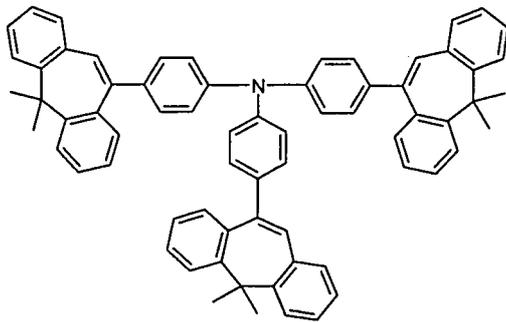
- 12 -

vorhanden, gleich gewählt sind und in denen die Gruppen auch jeweils gleich substituiert sind, also symmetrische Verbindungen. Insbesondere bevorzugt sind für $n = 0$ Verbindungen, die eine dreizählige Symmetrieachse aufweisen.

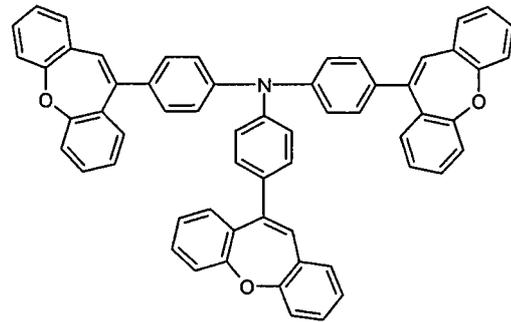
5

Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) bis (1c) sind die im Folgenden abgebildeten Verbindungen (1) bis (33).

10

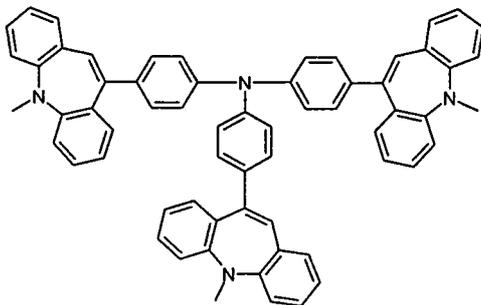


(1)

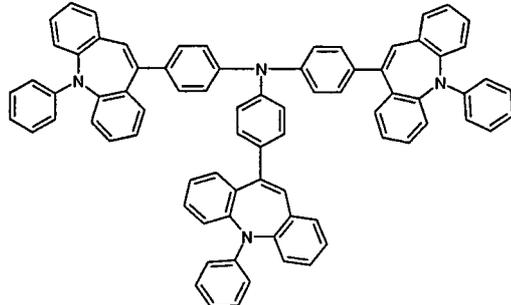


(2)

15



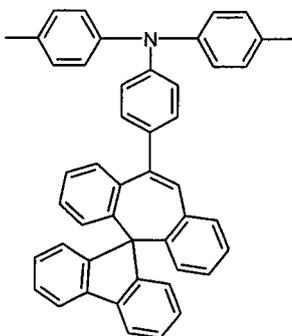
(3)



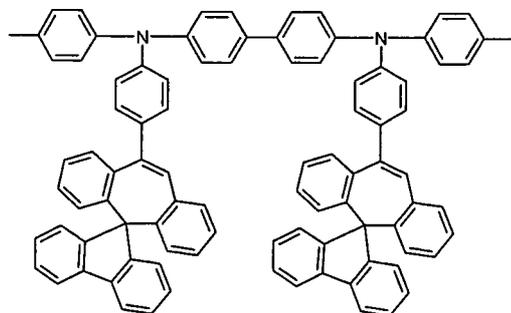
(4)

20

25



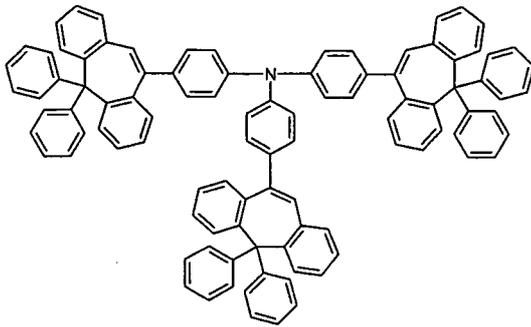
(5)



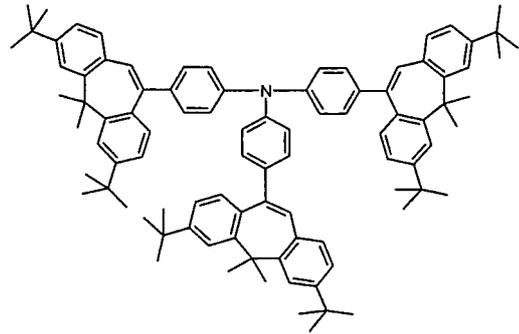
(6)

30

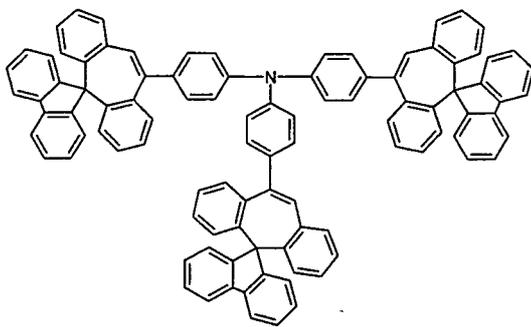
35



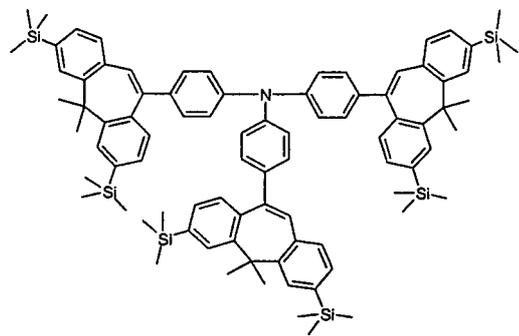
(7)



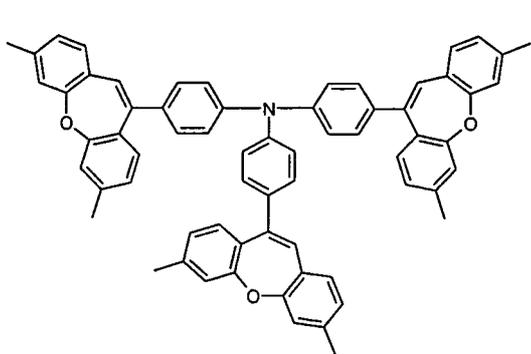
(8)



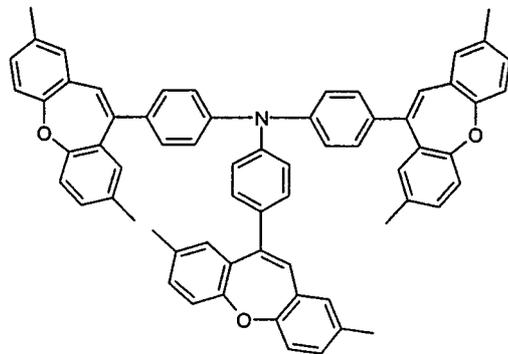
(9)



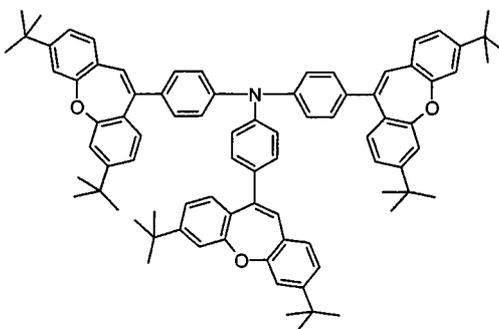
(10)



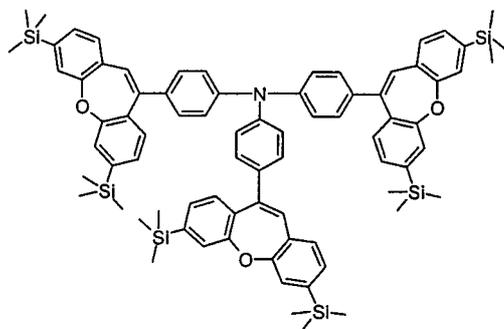
(11)



(12)



(13)



(14)

5

10

15

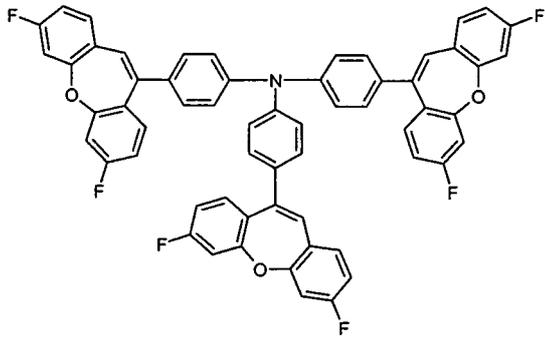
20

25

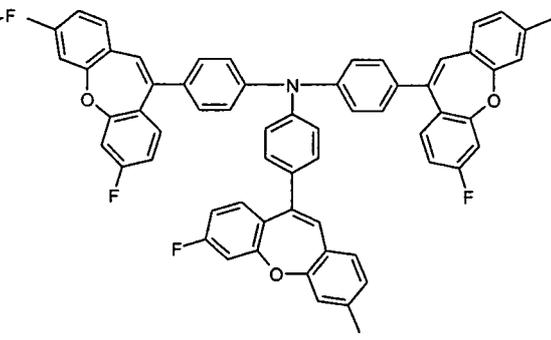
30

35

5

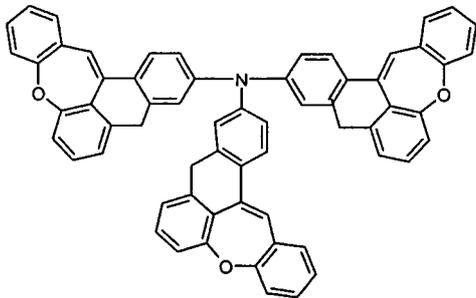


(15)

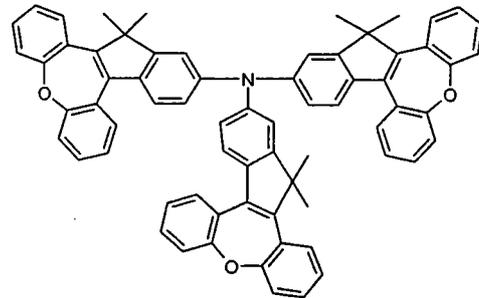


(16)

10



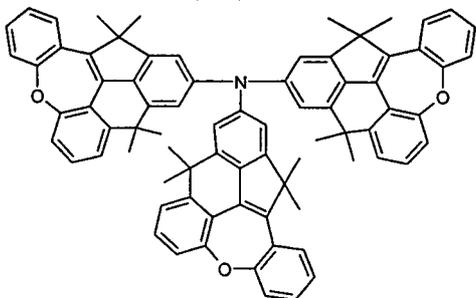
(17)



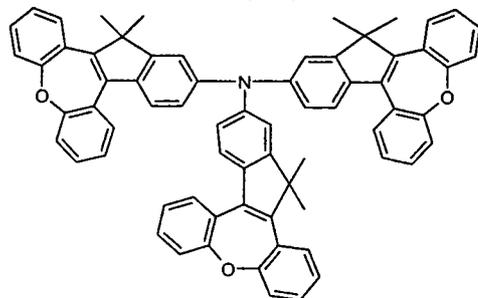
(18)

15

20



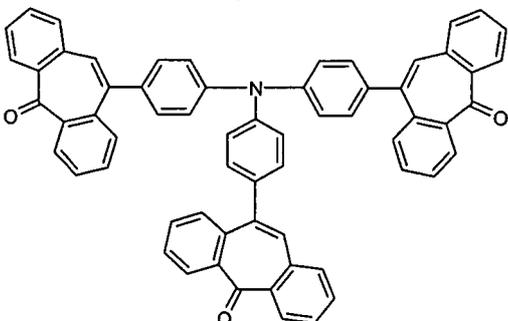
(19)



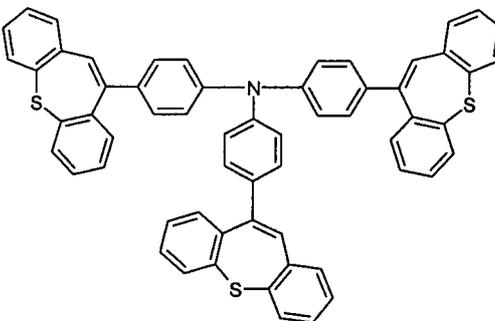
(20)

25

30

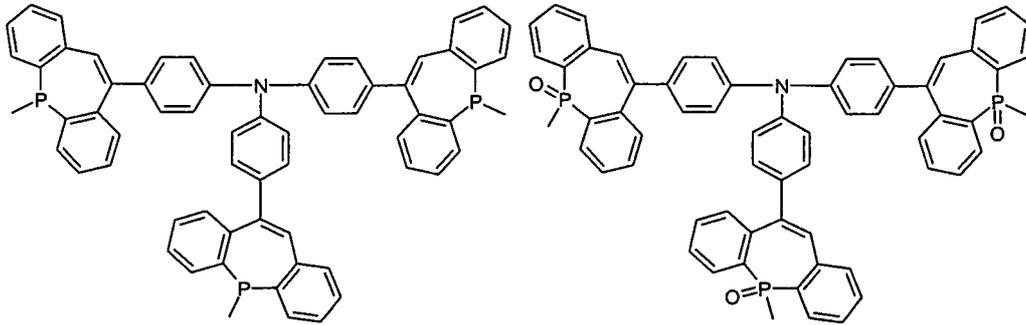


(21)



(22)

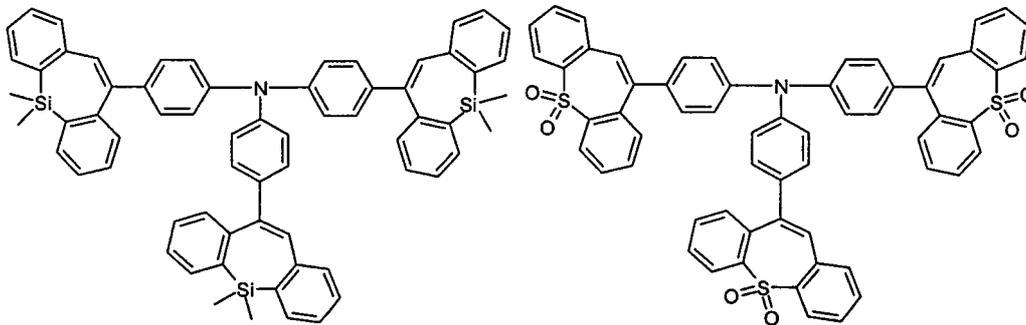
35



5

(23)

(24)

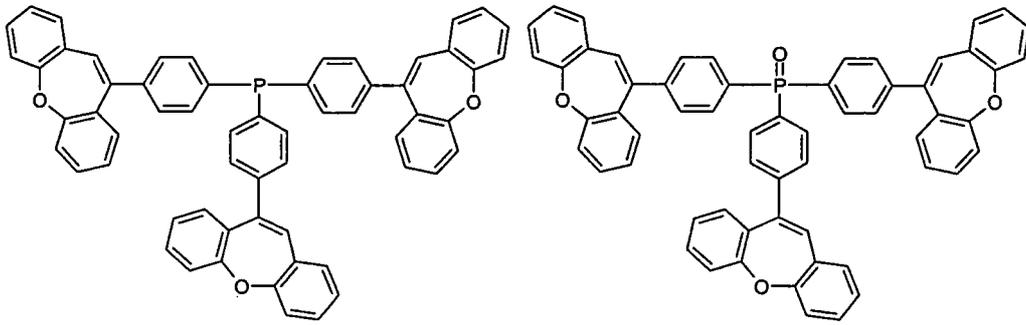


10

15

(25)

(26)

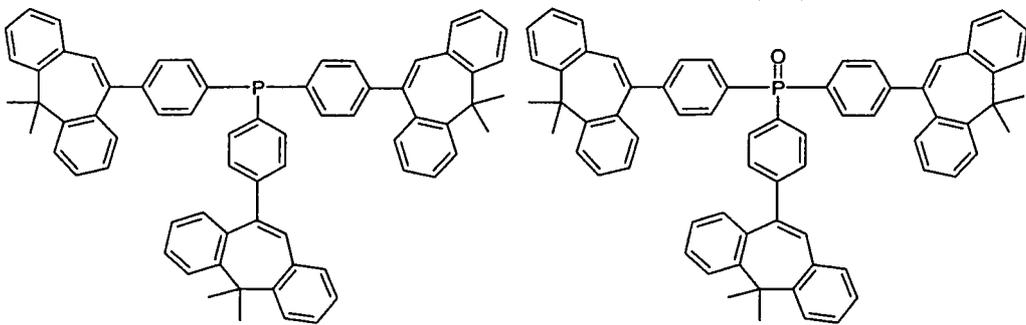


20

25

(27)

(28)



30

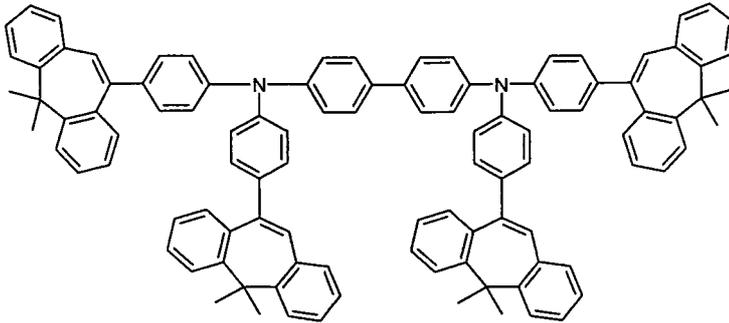
(29)

(30)

35

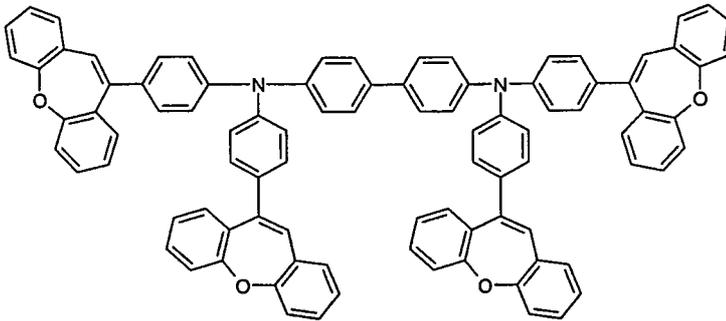
- 16 -

5



(31)

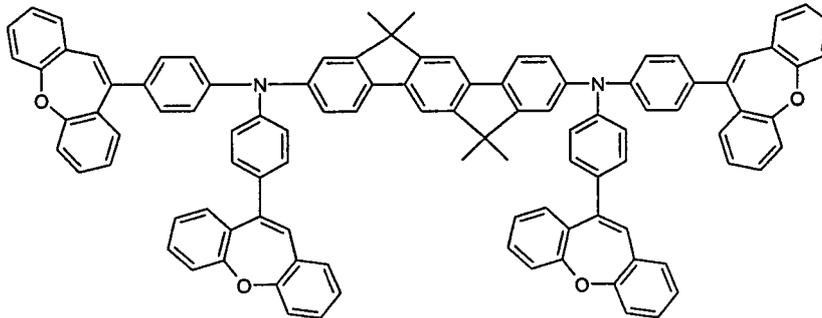
10



(32)

15

20



(33)

25

30

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen können beispielsweise auch als Comonomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere, Oligomere oder auch als Kern von Dendrimern Verwendung finden. Hierfür eignen sich insbesondere halogenierte Verbindungen, wobei die Polymerisation dann bevorzugt über die Halogenfunktionalität erfolgt.

35

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit konjugierte, teilkonjugierte und nicht-konjugierte Polymere, Oligomere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1), wobei ein oder

- 17 -

mehrere Reste R Bindungen der Verbindung gemäß Formel (1) zum Polymer oder Dendrimer darstellen.

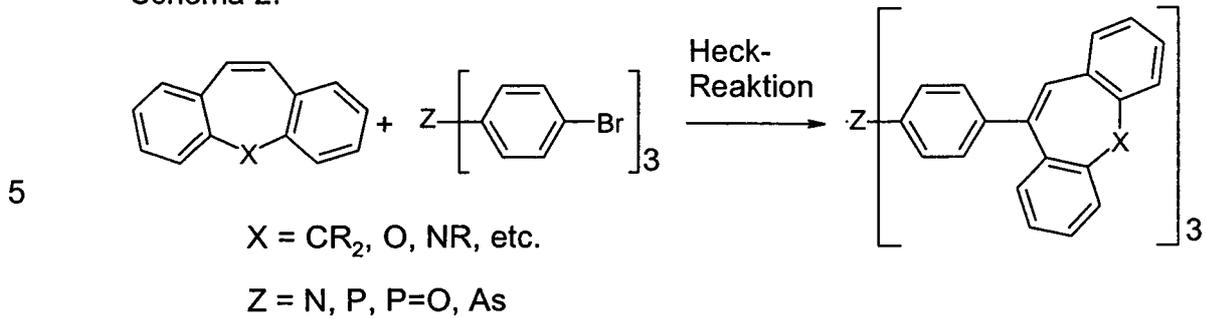
5 Diese Polymere können weitere Wiederholeinheiten enthalten. Diese weiteren Wiederholeinheiten sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Triarylaminen, Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 und 10 WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 und WO 04/113412), aromatischen Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264) und/oder Metallkomplexen, insbesondere ortho-metallierten Iridium- 15 komplexen. Dabei sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Polymere auch mehrere verschiedene Wiederholeinheiten aufweisen können, welche aus einer oder mehreren der oben genannten Gruppen ausgewählt sind.

20 Die Synthese der Verbindungen erfolgt nach Methoden der organischen Chemie, die dem Fachmann geläufig sind. So können beispielsweise Dibenzosuberen (Schmuck *et al.*, *Synthesis* **2002**, 5, 655), 5,5'-Dimethyldibenzosuberen (Vinatoru *et al.*, *Org. Prep. Proced. Int.* **1975**, 7(2), 98), Dibenzooxepin (Hess *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89(11), 2746) und 25 N-Methyldibenzoazepin (Ohta *et al.*, *Chem. Pharm Bull.* **1981**, 29(5), 1221) und entsprechende substituierte Derivate nach Literaturmethoden synthetisiert werden. Unzählige weitere Derivate der o. g. Grundkörper sind in der Literatur beschrieben worden und spielen vor allem als Pharmazwischenprodukte eine Rolle. Diese Verbindungen können dann 30 beispielsweise in einer Heck-Kupplung mit einem Triarylamin, welches an mindestens einer Arylgruppe durch Chlor, Brom, Iod oder eine andere Abgangsgruppe wie beispielsweise Sulfonat substituiert ist, beispielsweise mit Tris(para-bromphenyl)amin, umgesetzt werden (Schema 2).

35

- 18 -

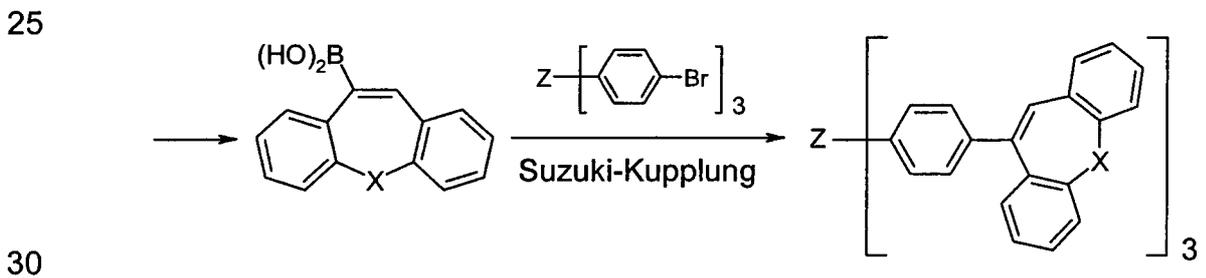
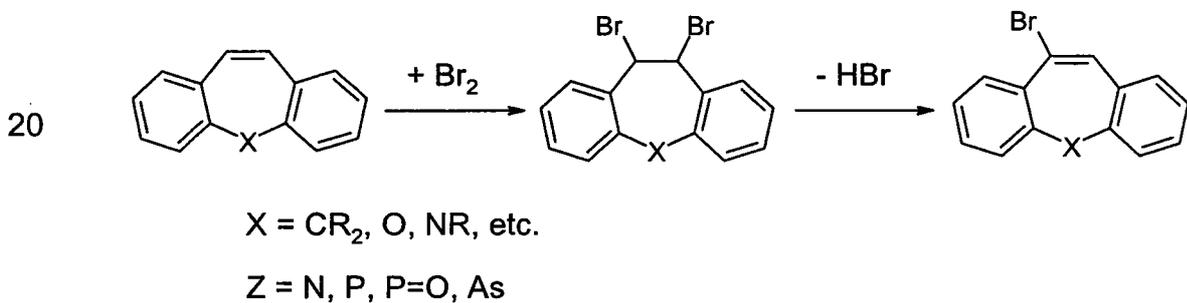
Schema 2:



10 Alternativ ist eine Brom-Addition an die Doppelbindung, gefolgt von einer HBr-Eliminierung, anschließender Umwandlung der Vinylbromids in die entsprechende Boronsäure und abschließende Suzuki-Kupplung möglich (Schema 3). Dabei wird die Boronsäure bevorzugt nicht isoliert, sondern wird in situ hergestellt und direkt für die Suzuki-Kupplung eingesetzt. Als Ligand für das Palladium eignet sich bei der Suzuki-Kupplung hier besonders Tris(1-furyl)phosphin.

15

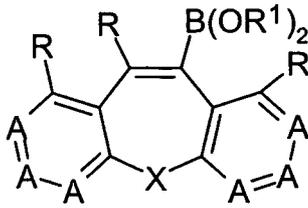
Schema 3:



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass ein Boronsäurederivat gemäß Formel (4),

35

- 19 -



5

Formel (4)

wobei die Symbole die oben aufgeführte Bedeutung haben, in einer Suzuki-Kupplung mit der zentralen Einheit der Verbindung gemäß Formel (1) umgesetzt wird, wobei diese Chlor, Brom, Iod, Triflat, Tosylat oder OSO_2R^1 als reaktive Gruppe enthält, wobei R^1 dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben.

10

Die Verbindungen gemäß Formel (1) können in organischen elektronischen Vorrichtungen verwendet werden, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

15

Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) in organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

20

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine organische Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Schicht mindestens eine Verbindung der Formel (1) enthält.

25

Die organische elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen Photorezeptoren, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser). Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs).

35

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie weitere Schichten enthalten, insbesondere ausgewählt aus Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht, Elektroneninjektionsschicht und/oder Charge-Generation Layer (T. Matsumoto *et al.*, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5)). Es muss nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein. Als Lochinjektions- und Lochtransportmaterialien eignen sich beispielsweise aromatische Amine, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik verwendet werden, welche auch p-dotiert sein können. Als Elektronentransportmaterialien eignen sich beispielsweise Metallchelatkomplexe, z. B. AlQ₃, Verbindungen auf Basis elektronenarmer Heterocyclen, z. B. Triazinderivate, oder Verbindungen enthaltend aromatische Carbonyle oder Phosphinoxide, wie z. B. beschrieben in WO 05/084081 und WO 05/084082, welche jeweils auch n-dotiert sein können. Als Elektroneninjektionsmaterialien eignen sich insbesondere Fluoride und Oxide der Alkali- und Erdalkalimetalle, beispielsweise NaF, BaF₂, CaF₂, LiF oder Li₂O.

Die Verbindungen gemäß Formel (1) können in der organischen elektronischen Vorrichtung in verschiedenen Funktionen verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht verwendet. Die Verbindungen gemäß Formel (1) sind insbesondere dann für diese Funktion besonders geeignet, wenn das Symbol Z für N steht und die Symbole X und, falls vorhanden, Y für CR₂, O, NR und/oder SiR₂.

Die Verbindungen werden bevorzugt als Mischung mit einem Hostmaterial verwendet. Unter einem Hostmaterial wird in einem System aus Host und Dotand (binäres System) diejenige Komponente verstanden, die in dem System im höheren Anteil vorliegt. Bei einem System aus einem Host und

- 21 -

mehreren Dotanden (ternäre und höhere Systeme) wird als Host diejenige Komponente verstanden, deren Anteil der höchste in der Mischung ist. Als Hostmaterialien kommen verschiedene Stoffklassen in Frage, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik als Hostmaterialien für

5 fluoreszierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden. Bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligo-arylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenyl-spirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligo-arylene enthaltend

10 kondensierte aromatische Gruppen, der Oligo-arylenvinylene (z. B. DPVBi (Bis-diphenylvinylbiphenyl) oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 04/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 04/058911), insbesondere der Triarylamin-Derivate und der Carbazol-Derivate, der elektronenleitenden

15 Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide und Sulfoxide (z. B. gemäß WO 05/084081 und WO 05/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 06/048268), der Ansa-Verbindungen (z. B. gemäß WO 06/097208), der Cycloalkylphenylanthracene (z. B. gemäß der nicht

20 offen gelegten Anmeldung DE 102005026651.7) oder der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 06/177052). Besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Pyren und/oder Perylen oder Atropisomeren dieser

25 Verbindungen, der Ketone, der Phosphinoxide, der Sulfoxide und der Boronsäurederivate. Ganz besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen

und/oder Pyren oder Atropisomeren dieser Verbindungen und der Phosphinoxide.

Der Anteil der Verbindung gemäß Formel (1) in der Mischung beträgt zwischen 0.1 und 99.0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 50.0 Gew.-%,

30 besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 20.0 Gew.-%, insbesondere zwischen 1.0 und 10.0 Gew.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Hostmaterials in der Mischung zwischen 1.0 und 99.9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 50.0 und 99.5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 80.0 und

35 99.0 Gew.-%, insbesondere zwischen 90.0 und 99.0 Gew.-%.

- 22 -

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten auf, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält, bevorzugt in Kombination mit einem Hostmaterial.

5 Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in der bzw. den weiteren emittierenden Schichten wird noch mindestens eine weitere emittierende Verbindung verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren kann und
10 die gelbes, orange oder rotes Licht emittiert. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält, bevorzugt in Kombination mit einem Hostmaterial und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B.
15 WO 05/011013).

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) als Lochtransport- und/oder Lochinjektionsmaterial verwendet. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Symbol Z für N oder P,
20 insbesondere für N, steht und die Symbole X und, wenn vorhanden, Y für CR₂, O, NR und/oder SiR₂ stehen. Die Verbindungen werden dann bevorzugt in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransport-
25 schicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen der Lochinjektionsschicht und der Emissionsschicht liegt. Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als Lochtransport- bzw. als Lochinjektionsmaterial verwendet wird, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-
30 Verbindungen dotiert ist, beispielsweise mit F₄-TCNQ oder mit Verbindungen, wie sie in EP 1476881 oder EP 1596445 beschrieben werden. Wird die Verbindung gemäß Formel (1) als Lochtransport- und/oder Lochinjektionsmaterial in einer Lochtransportschicht und/oder einer Lochinjektionsschicht eingesetzt, kann auch ein Anteil von 100 %
35 bevorzugt sein, also die Verwendung dieser Verbindung als Reinmaterial.

Es ist weiterhin bevorzugt, die Verbindungen der Formel (1) als Elektronentransportmaterial und/oder als Lochblockiermaterial für fluoreszierende und phosphoreszierende OLEDs und/oder als Triplett-Matrixmaterial für phosphoreszierende OLEDs einzusetzen. Dies gilt insbesondere für Verbindungen, in denen die Gruppe Z für P=O steht und/oder die Gruppen X und, falls vorhanden, Y für C=O, P=O, S=O oder SO₂ stehen.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10⁻⁵ mbar, bevorzugt kleiner 10⁻⁶ mbar, besonders bevorzugt kleiner 10⁻⁷ mbar aufgedampft.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10⁻⁵ mbar und 1 bar aufgebracht.

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

Weiterer Gegenstand sind Mischungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) und mindestens ein Hostmaterial.

Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen folgenden überraschenden Vorteil gegenüber dem Stand der Technik auf:

- 24 -

- 5
1. Die Stabilität der Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, was sich vor allem in einer deutlich höheren Lebensdauer zeigt.
 - 10 2. Die Verbindungen weisen eine höhere thermische Stabilität auf als Stilbenamine, die gemäß dem Stand der Technik als blaue Emitter verwendet werden. Insbesondere wird bei diesen Verbindungen weder eine thermisch induzierte cis-trans-Isomerisierung noch eine thermisch induzierte Metathesereaktion beobachtet. So lassen sich diese Verbindungen nahezu verlustfrei und ohne im Device zu Verunreinigungen zu führen, sublimieren und ermöglichen eine reproduzierbare Deviceherstellung.
 - 15 3. Die Verbindungen zeigen bei Verwendung in OLEDs eine tiefblaue Emissionsfarbe.

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

20

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR (2-Brombiphenyl, Palladium(II)acetat, Tris-1-furylphosphin, Anorganika, Lösemittel) bezogen werden. Die Synthese von 10-Brom-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on ist in der Literatur (B. Taljaard *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *12*, 2607), die von 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten ist in der Literatur (C. Schmuck *et al.*, *Synthesis* **2002**, *5*, 655), die von 10-Brom-dibenz[b,f]oxepin ist in der Literatur (M. Nogradi *et al.*, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae* **1978**, *96(4)*, 393) beschrieben.

25

30

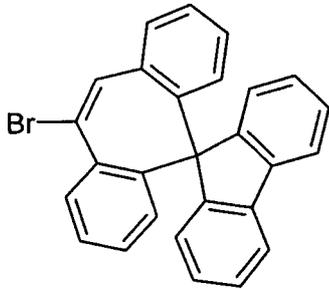
35

- 25 -

Beispiel 1: Tris(4-(10-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-spiro-9-bifluoren)-phenyl)amin

A) 10-Brom-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-spiro-9-bifluoren

5



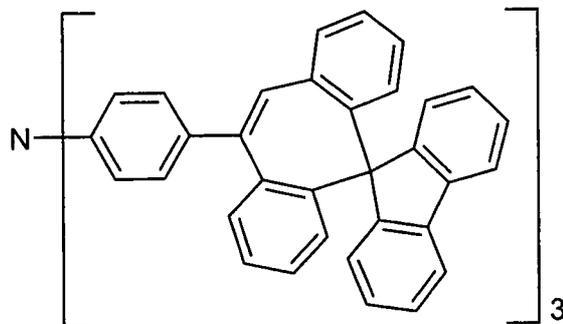
10

Aus einer Mischung von 49.0 ml (284 mmol) 2-Brombiphenyl und 4.3 ml (55 mmol) 1,2-Dichlorethan in 400 ml THF und 8.1 g (333 mmol) Magnesium wird das entsprechende Grignardreagenz dargestellt. Zu dieser Lösung lässt man unter gutem Rühren eine Lösung von 77.0 g (270 mmol) 10-Bromo-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on in 400 ml THF schnell zulaufen und rührt 16 h bei Raumtemperatur nach. Man versetzt die Lösung mit 20 ml EtOH, entfernt das Lösemittel komplett im Vakuum, nimmt den Rückstand in 1000 ml Eisessig auf, versetzt mit 5 ml konz. Salzsäure, kocht die Mischung 3 h unter Rückfluss, versetzt dann mit 200 ml Toluol, lässt unter Rühren erkalten, saugt vom kristallinen Niederschlag ab, wäscht diesen dreimal mit je 100 ml Eisessig, dreimal mit 100 ml Ethanol und trocknet dann in Vakuum. Ausbeute: 102.0 g (89.6 % d. Th.), Reinheit ca. 98% ig n. NMR.

25

B) Tris(4-(10-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-spiro-9-bifluoren)phenyl)amin

30



35

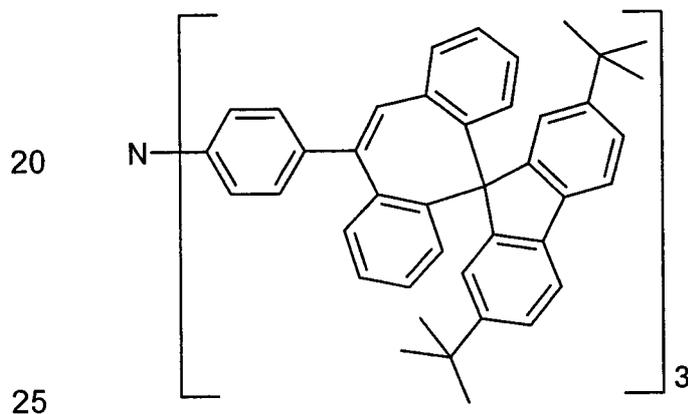
- 26 -

Eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 25.3 g (60 mmol) 10-Brom-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-spiro-9-bifluoren in 600 ml THF wird tropfenweise mit 26.0 ml (65 mmol) n-Butyllithium (2.5 M in n-Hexan) versetzt und 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ nachgerührt. Dann gibt man 8.0 ml (72 mmol) Bor-

5 säuretrimethylester zu, rührt 30 min. bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach, erwärmt im Warmwasserbad auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, versetzt mit 600 ml Dioxan, 180 ml 1.0 M Natriumcarbonatlösung, 8.7 g (18 mmol) Tris(4-bromphenyl)amin, 135 mg (0.6 mmol) Palladium(II)acetat und 1.4 g (6 mmol) Tris-2-furylphosphin und erhitzt die Mischung 16 h unter Rückfluss. Nach Erkalten wird der

10 Niederschlag abgesaugt, dreimal mit 200 ml Wasser und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen, getrocknet, fünfmal aus Dioxan (ca. 40 ml/g) umkristallisiert und dann bei $T = 365\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar sublimiert. Ausbeute: 9.8 g (43.2 % d. Th.), Reinheit 99.9 %ig n. HPLC.

15 **Beispiel 2: Tris(4-(10-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-spiro-9-(2,7-di-tert-butyl)bifluoren)phenyl)amin**

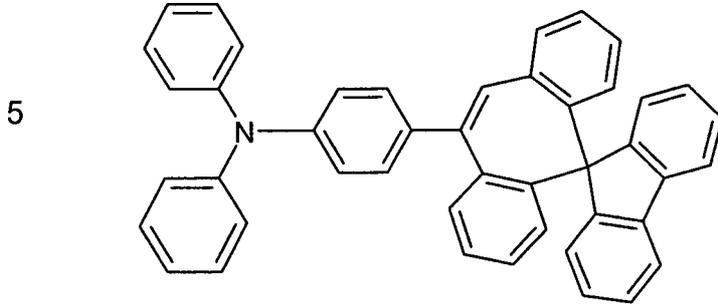


Durchführung analog Beispiel 1, wobei anstatt 2-Brombiphenyl 98.1 g (284 mmol) 2-Brom-4,4'-di-tert-butyl-biphenyl eingesetzt werden. Sublimation bei $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar. Ausbeute: 16.4 g (56.7 %

30 d. Th.), Reinheit 99.9 %ig n. HPLC.

35

Beispiel 3: Diphenyl-(4-(10-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-spiro-9-bifluoren)phenyl)amin



10

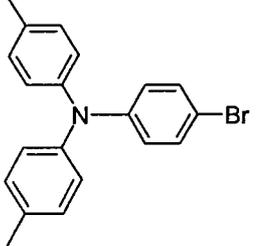
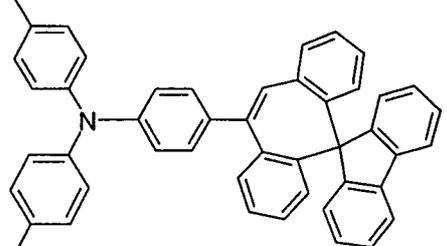
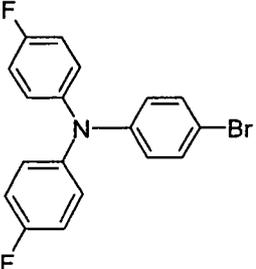
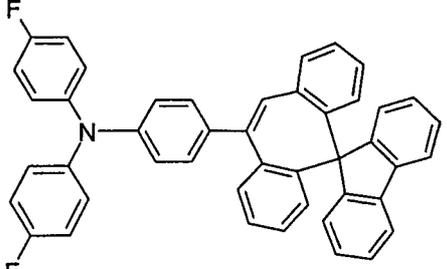
Durchführung analog Beispiel 1, wobei anstatt Tris(4-bromphenyl)amin 17.8 g (55 mmol) Diphenyl-(4-bromphenyl)amin eingesetzt werden. Umkristallisation aus Toluol / Acetonitril. Sublimation bei $T = 315\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar. Ausbeute: 22.9 g (71.0 % d. Th.), Reinheit 99.9 %ig n. HPLC.

15

Weitere Beispiele:

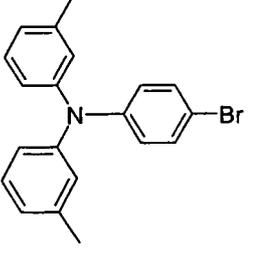
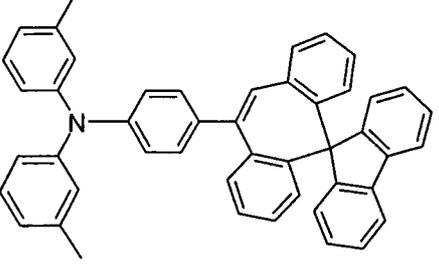
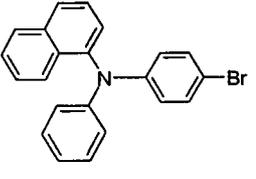
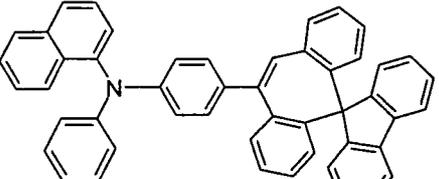
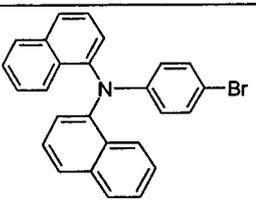
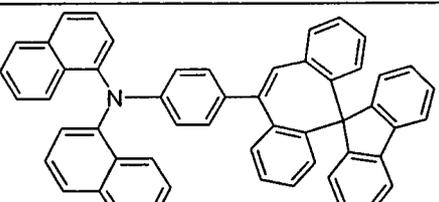
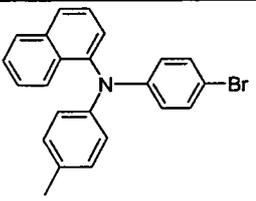
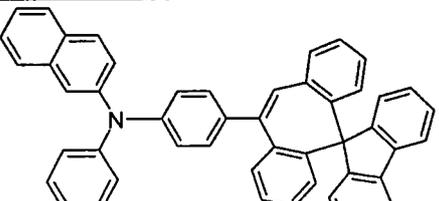
Analog Beispiel 3 werden folgende Verbindungen, ausgehend von den gezeigten Bromarylaminen, dargestellt.

20

Beispiel	Boronsäure	Produkt	Ausbeute
4			45.0 %
5			67.5 %

35

- 28 -

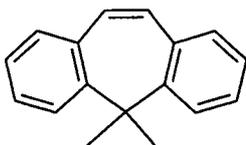
5	6			71.8 %
10	7			73.4 %
15	8			77.7 %
20	9			65.2 %

25

Beispiel 10: : Tris(4-(10-(5-dimethyl)dibenzo[a,d]cyclohepten)-phenyl)-amin

A) 5-Dimethyl-dibenzo[a,d]cyclohepten

30



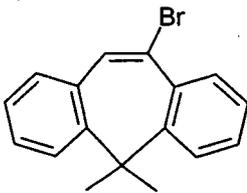
35

Eine Lösung von 19.2 g (100 mmol) 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten in 300 ml DMSO wird bei 10 °C mit 12.3 g (110 mmol) Kalium-tert-butylat versetzt, 10 min. gerührt, dann mit 7.2 ml (115 mmol) Methyljodid versetzt

- 29 -

und 30 min. nachgerührt. Anschließend wird bei 10 °C mit 12.3 g
(110 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt, 10 min. gerührt, dann mit 7.2 ml
(115 mmol) Methyljodid versetzt und 30 min. nachgerührt. Man gibt 500 ml
Wasser zu, saugt vom Feststoff ab und kristallisiert diesen dreimal aus
Butanol um. Ausbeute: 14.8 g (67.1 % d. Th.), Reinheit 95 %ig n. NMR.

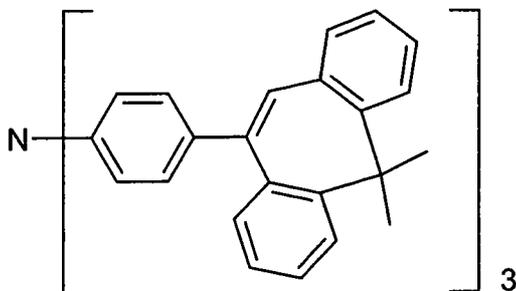
B) 10-Brom-5-dimethyl-dibenzo[a,d]cyclohepten



Eine Suspension von 110.2 g (500 mmol) 5-Dimethyl-dibenzo[a,d]cyclo-
hepten in 1000 ml Eisessig wird tropfenweise mit 38.4 ml (750 mmol)
Brom versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der kristalline Fest-
stoff wird abgesaugt, mit wenig Eisessig und Ethanol gewaschen und
getrocknet.

Zu einer Lösung von 60 g (1.5 mol) Natriumhydroxid in 3000 ml Methanol
bei 50 °C gibt man den so erhaltenen Feststoff unter gutem Rühren zu,
kocht die Mischung 1.5 h unter Rückfluss, destilliert dann 1500 ml
Methanol ab, gibt die gleiche Menge Wasser zu, lässt erkalten, saugt vom
kristallinen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 200 ml Wasser und
dreimal mit je 200 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute:
132.4 g (88.5 % d. Th.), Reinheit 98 %ig n. NMR.

C) Tris(4-(10-(5-dimethyl)dibenzo[a,d]cyclohepten)-phenyl)amin

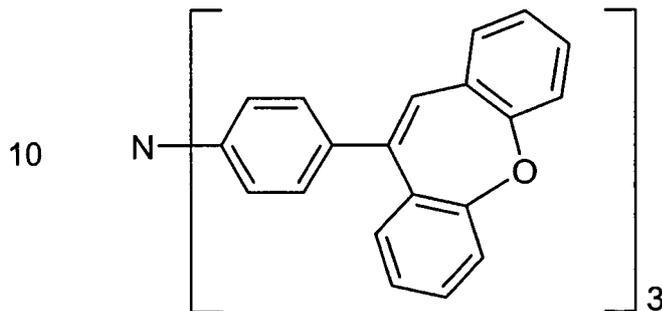


Durchführung analog Beispiel 1B, wobei anstatt 10-Brom-5H-dibenzo[a,d]-
cyclohepten-5-spiro-9-bifluoren 18.0 g (60 mmol) 10-Brom-5-dimethyl-

- 30 -

dibenzo[a,d]cyclohepten eingesetzt werden. Umkristallisation aus DMF. Sublimation bei $T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar. Ausbeute: 8.7 g (53.8 % d. Th.), Reinheit 99.9 %ig n. HPLC.

5 **Beispiel 11: Tris(4-(10-dibenzo[b,f]oxepin)-phenyl)amin**



15 Durchführung analog Beispiel 1B, wobei anstatt 10-Brom-5H-dibenzo[a,d]-cyclohepten-5-spiro-9-bifluoren 16.4 g (60 mmol) 10-Brom-dibenzo[b,f]-oxepin eingesetzt werden. Umkristallisation aus NMP. Sublimation bei $T = 310\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar. Ausbeute: 6.9 g (46.5 % d. Th.), Reinheit 99.9 %ig n. HPLC.

20

Beispiel 12: Vergleich der thermischen Stabilität

Zum Vergleich der thermischen Stabilität der erfindungsgemäßen Verbindungen nach Beispiel 1, 2, 3, 10 und 11 mit der offenkettigen Styrylverbindung Tris(4-stilben)amin [114869-94-2] gemäß dem Stand der Technik wurden jeweils 100 mg dieser Verbindungen mit einer Reinheit von 99.9 % n. HPLC unter Vakuum in Ampullen abgeschmolzen und dann 100 h bei $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgelagert.

25

Die HPLC-MS Analyse ergibt eine sehr gute thermische Stabilität der erfindungsgemäßen Verbindungen nach Beispiel 1, 2, 3, 10 und 11, die keine wesentliche Veränderung zeigen. Dagegen unterliegt die Vergleichsverbindung Tris(4-stilben)amin weitgehender Zersetzung; unter den beschriebenen Bedingungen sind nach 100 h nur noch ca. 25 % Tris(4-stilben)amin nachweisbar. Neben oligomeren Anteilen bildet sich hauptsächlich 4,4'-Di-*tert*-butylstilben.

30

35

Beispiel 13: Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von OLEDs erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepasst wird.

5

In den folgenden Beispielen 14 bis 21 werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplatten, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) beschichtet sind, bilden die Substrate der OLEDs. Zur verbesserten Prozessierung wird PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland; Poly(3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen)) direkt auf das Substrat aufgebracht. Die OLEDs bestehen immer aus folgender Schichtenfolge: Substrat / PEDOT 20 nm / Lochinjektionsschicht (HIL1) 20 nm / Lochtransportschicht (HTM1) 20 nm / Emissionsschicht (EML) 30 nm / Elektronentransportschicht (ETM1) 20 nm und abschließend eine Kathode. Die Materialien bis auf PEDOT werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die EML immer aus einem Matrixmaterial (Host) und einem Dotierstoff (Guest oder Dotand), der durch Coverdampfung dem Host beigemischt wird. Als Hostmaterial wird der Host H1 verwendet. Die Kathode wird durch eine 1 nm dünne LiF-Schicht und eine darauf abgeschiedene 150 nm Al-Schicht gebildet. Die Tabelle 1 zeigt die chemischen Strukturen der zum Aufbau der OLEDs verwendeten Materialien.

10

15

20

25

30

Diese OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit von 1000 cd/m² auf die Hälfte gesunken ist.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse einiger OLEDs (Beispiele 14 bis 21) zusammengefasst.

35

Tabelle 1 – Verwendete Materialien

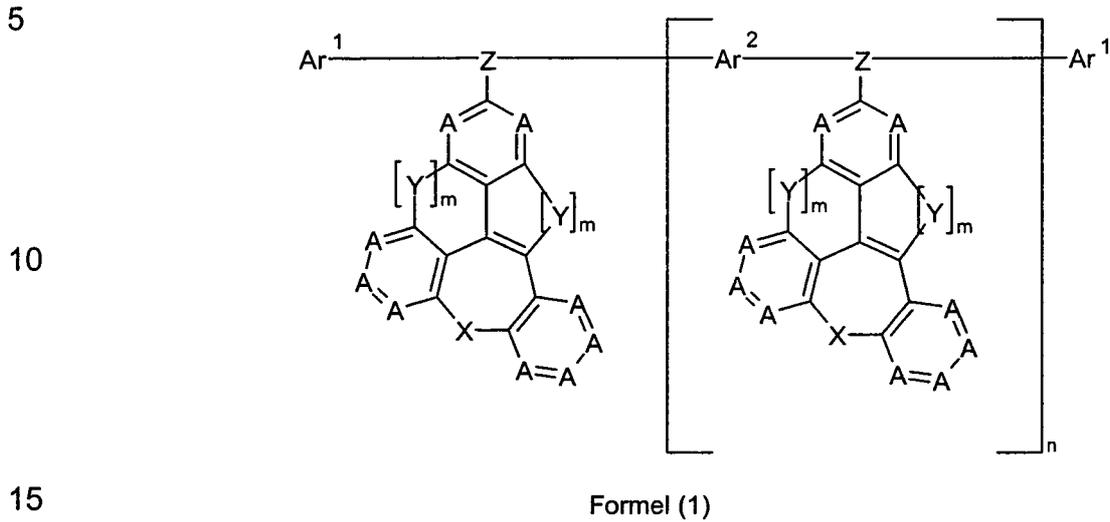
5			
	HIL1	HTM1	ETM1
10			
15	H1	D1 (Beispiel 1)	D4 (Beispiel 4)
20			
	D10 (Beispiel 10)	D11 (Beispiel 11)	

Tabelle 2 – Ergebnisse einiger OLEDs

25	Bsp.	EML	Max. Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 1000 cd/m ²	CIE	Lebensdauer (h) bei 1000 cd/m ²
	14	H1 + 5% D1	6.5	5.6	x=0.17 / y=0.19	2200
	15	H1 + 3% D1	6.3	5.7	x=0.16 / y=0.18	1800
30	16	H1 + 5% D4	10.5	5.5	x=0.18 / y=0.21	2400
	17	H1 + 3% D4	3.8	5.8	x=0.18 / y=0.20	2000
	18	H1 + 5% D10	6.2	5.5	x=0.17 / y=0.18	2300
	19	H1 + 3% D10	6.1	5.7	x=0.16 / y=0.18	2100
	20	H1 + 5% D11	12.5	5.4	x=0.18 / y=0.45	8100
35	21	H1 + 7% D11	13.5	5.3	x=0.18 / y=0.46	8500

Patentansprüche

1. Verbindungen gemäß Formel (1),



wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- 20
- Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P, As oder P=O;
- X, Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR₂, C=O, O, S, NR, SiR₂, PR, P(=O)R, S(=O) oder SO₂;
- 25
- A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N;
- Ar¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein monovalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sind kann;
- 30
- Ar² ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sind kann;
- 35

- 34 -

- 5 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, Si(R¹)₃, N(R¹)₂, B(OR¹)₂, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, -O-, -S-, -N(R¹)- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; dabei können auch zwei oder mehrere Substituenten R miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 10
- 15
- 20 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher aliphatisch oder aromatisch oder eine Kombination aus aliphatisch und aromatisch sein kann; dabei können auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein; dabei können auch zwei oder mehrere Reste R² miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 25
- 30 n ist 0, 1, 2 oder 3;
- m ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1, wobei m = 0 bedeutet, dass die Gruppe Y nicht vorhanden ist und stattdessen in diesen Positionen Reste R gebunden sind.

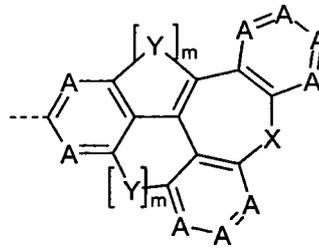
35

- 35 -

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol Z, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für N oder P=O steht.

- 5 3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass maximal ein Symbol A in jedem aromatischen Ring für N steht und die anderen Symbole A in diesem aromatischen Ring für CR stehen.

- 10 4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Gruppe Ar¹ für eine Gruppe der Formel (2) steht,



Formel (2)

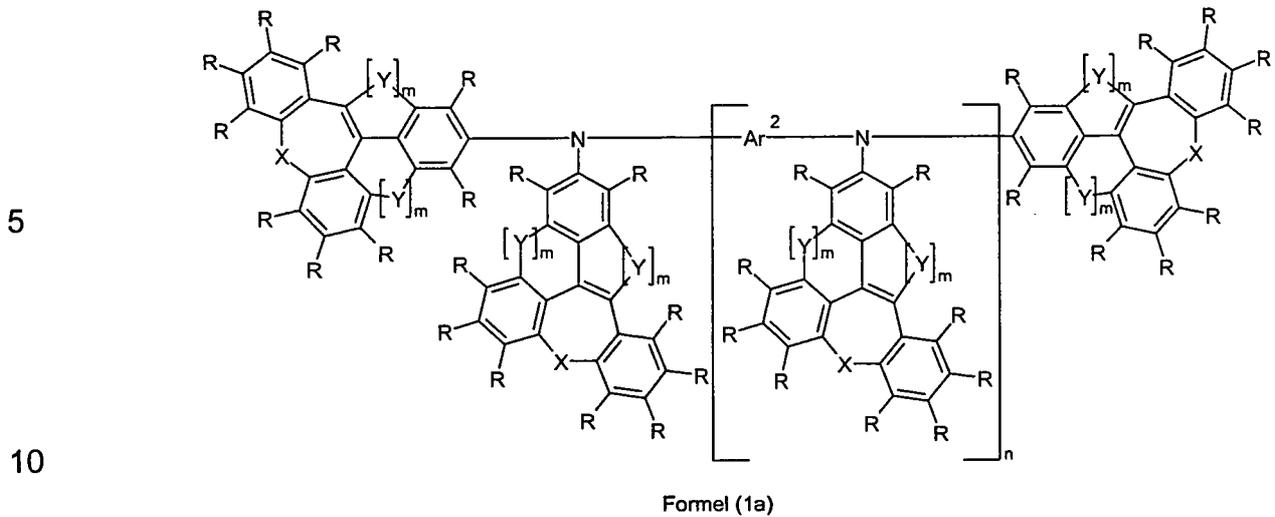
- 20 wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben, und die gestrichelte Bindung die Anknüpfung an Z bedeutet.

- 25 5. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) für eine Verbindung der Formel (1a) steht,

30

35

- 36 -



wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben.

15

6. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol X, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für CR_2 , O, NR oder SiR_2 steht.

20

7. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn das Symbol X für eine Gruppe der Formel CR_2 steht, das Symbol R an dieser Gruppe X, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, bevorzugt für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder für eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme steht; dabei können auch die zwei Reste R der Gruppe CR_2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und dadurch ein Spirosystem aufbauen.

25

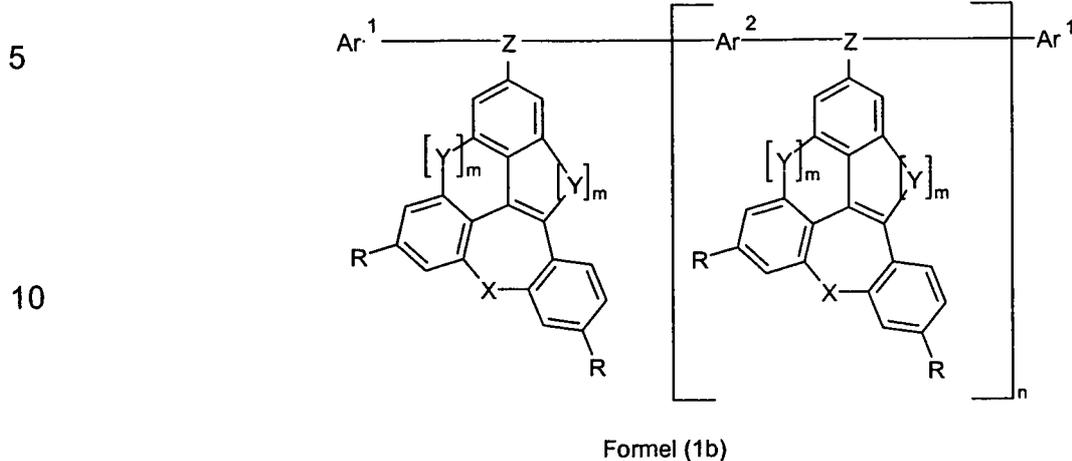
30

8. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol Y, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für CR_2 , O, NR oder SiR_2 steht.

35

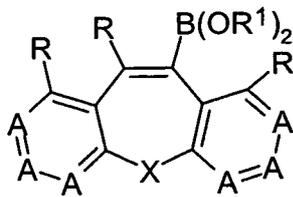
- 37 -

9. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 gemäß Formel (1b),



- 15 wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben.
10. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Index n für 0, 1 oder 2 steht, bevorzugt für 0 oder 1.
- 20
11. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Index m gleich 0 ist.
- 25
12. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine dreizählige Symmetrieachse aufweisen.
- 30
13. Polymere, Oligomere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, wobei ein oder mehrere Reste R Bindungen der Verbindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellen.
- 35
14. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass ein Boronsäurederivat gemäß Formel (4),

5



Formel (4)

10

wobei die Symbole die in Anspruch 1 aufgeführte Bedeutung haben, in einer Suzuki-Kupplung mit der zentralen Einheit der Verbindung gemäß Formel (1) umgesetzt wird, wobei diese Chlor, Brom, Iod, Triflat, Tosylat oder OSO₂R¹ als reaktive Gruppe enthält, wobei R¹ dieselbe Bedeutung hat, wie in Anspruch 1 beschrieben.

15

15. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 in organischen elektronischen Vorrichtungen.

20

16. Organische elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine organische Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Schicht mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 enthält.

25

17. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 16, ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen Photorezeptoren, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser).

30

35

18. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 17, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht und gegebenenfalls weitere Schichten, ausgewählt aus Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Lochblockierschicht,

- 39 -

Elektronentransportschicht, Elektroneninjectionsschicht und/oder Charge-Generation Layer.

- 5 19. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht verwendet wird, bevorzugt in Kombination mit einem Hostmaterial, und/oder als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial, bevorzugt in einer Lochtransport- bzw. Lochinjektionsschicht, und/oder als Elektronentransportmaterial und/oder als Lochblockiermaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende OLEDs und/oder als Triplett-Matrixmaterial für phosphoreszierende OLEDs.
- 10
- 15 20. Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 und mindestens ein Hostmaterial.
- 20
- 25
- 30
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/001839A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/06 H05B33/14 C07C209/10 C07C211/55

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 H05B C07C

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/000388 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; VESTWEBER HORST [DE]; STOESEL PHI) 5 January 2006 (2006-01-05) cited in the application examples 21-27	1-20
A	EP 0 786 926 A2 (TOYO INK MFG CO [JP] TOYO INK MFG CO) 30 July 1997 (1997-07-30) compound (42)	1-20

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

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

26 April 2007

Date of mailing of the international search report

07/05/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/001839

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006000388	A	05-01-2006	DE 102004031000 A1	12-01-2006
			EP 1761962 A1	14-03-2007
EP 0786926	A2	30-07-1997	DE 69706203 D1	27-09-2001
			DE 69706203 T2	06-12-2001
			US 5811834 A	22-09-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/001839

<p>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09K11/06 H05B33/14 C07C209/10 C07C211/55</p>											
<p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC</p>											
<p>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</p> <p>Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K H05B C07C</p> <p>Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p> <p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data</p>											
<p>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Kategorie*</th> <th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th> <th>Betr. Anspruch Nr.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2006/000388 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; VESTWEBER HORST [DE]; STOESEL PHI) 5. Januar 2006 (2006-01-05) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 21-27</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0 786 926 A2 (TOYO INK MFG CO [JP] TOYO INK MFG CO) 30. Juli 1997 (1997-07-30) compound (42)</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	A	WO 2006/000388 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; VESTWEBER HORST [DE]; STOESEL PHI) 5. Januar 2006 (2006-01-05) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 21-27	1-20	A	EP 0 786 926 A2 (TOYO INK MFG CO [JP] TOYO INK MFG CO) 30. Juli 1997 (1997-07-30) compound (42)	1-20
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.									
A	WO 2006/000388 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; VESTWEBER HORST [DE]; STOESEL PHI) 5. Januar 2006 (2006-01-05) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 21-27	1-20									
A	EP 0 786 926 A2 (TOYO INK MFG CO [JP] TOYO INK MFG CO) 30. Juli 1997 (1997-07-30) compound (42)	1-20									
<p><input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</p>											
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>											
<p>Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</p> <p>26. April 2007</p>		<p>Absenddatum des internationalen Recherchenberichts</p> <p>07/05/2007</p>									
<p>Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde</p> <p>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Bevollmächtigter Bediensteter</p> <p>Lehnert, Andreas</p>									

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/001839

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006000388	A	05-01-2006	DE 102004031000 A1	12-01-2006
			EP 1761962 A1	14-03-2007
<hr/>				
EP 0786926	A2	30-07-1997	DE 69706203 D1	27-09-2001
			DE 69706203 T2	06-12-2001
			US 5811834 A	22-09-1998
<hr/>				

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	EP2001972A1	公开(公告)日	2008-12-17
申请号	EP2007711763	申请日	2007-03-03
申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
当前申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
[标]发明人	STOESSEL PHILIPP HEIL HOLGER BUESING ARNE		
发明人	STOESSEL, PHILIPP HEIL, HOLGER BUESING, ARNE		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 C07C209/10 C07C211/55		
CPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 C07C225/22 C07C2603/94 C07D223/22 C07D313/14 C07D337/14 C07F9/5022 C07F9/5325 C07F9/65527 C07F9/65683 C07F9/65685 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/1096 H01L51/0057 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0073 H01L51/0094 H01L51/5012 H01L51/5048 H05B33/14 Y02E10/549 Y10S428/917		
优先权	102006015183 2006-04-01 DE		
其他公开文献	EP2001972B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及被限定基团取代的三芳基胺。这些化合物可用于制备有机电致发光器件。