

**WO 2013/017189 A1**

**(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**

**7. Februar 2013 (07.02.2013)**



**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**

**WO 2013/017189 A1**

**(51) Internationale Patentklassifikation:**

**H01L 51/00 (2006.01)**

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/002797

**(22) Internationales Anmeldedatum:** 3. Juli 2012 (03.07.2012)

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**(30) Angaben zur Priorität:**

11006267.6 29. Juli 2011 (29.07.2011)

EP

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

**(72) Erfinder; und**

**(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** PARHAM, Amir, Hossain [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE). PFLUMM, Christof [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt am Main (DE). JATSCH, Anja [DE/DE]; Voltastrasse 69a, 60486 Frankfurt am Main (DE).

**(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL,

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

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

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

**(54) Title:** COMPOUNDS FOR ELECTRONIC DEVICES

**(54) Bezeichnung :** VERBINDUNGEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

**(57) Abstract:** The invention relates to compounds for use in electronic devices, preferably organic electroluminescent devices. The invention further relates to methods for producing said compounds and to electronic devices containing said compounds, preferably in a function as matrix materials and/or as electron transport materials.

**(57) Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt organischen Elektroluminesenzvorrichtungen. Weiterhin betrifft die Erfindung Herstellungsverfahren für diese Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen, bevorzugt in einer Funktion als Matrixmaterialien und/oder als Elektronentransportmaterialien.

- 1 -

## Verbindungen für elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Weiterhin betrifft die Erfindung

5 Herstellungsverfahren für die genannten Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend die genannten Verbindungen, bevorzugt in einer Funktion als Matrixmaterialien und/oder als Elektronentransportmaterialien.

10 Die Entwicklung von neuartigen funktionellen Verbindungen zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen ist aktuell Gegenstand intensiver Forschung. Ziel ist hierbei die Entwicklung und Untersuchung von Verbindungen, welche bislang noch nicht in elektronischen Vorrichtungen eingesetzt wurden, sowie die Entwicklung von  
15 Verbindungen, welche ein verbessertes Eigenschaftsprofil der Vorrichtungen ermöglichen.

Unter dem Begriff elektronische Vorrichtung werden gemäß der vorliegenden Erfindung unter anderem organische integrierte Schaltungen (OICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische Dünnpfilmtransistoren (OTFTs), organische lichtemittierende Transistoren (OLETs), organische Solarzellen (OSCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (OFQDs), organische lichtemittierende elektrochemische Zellen (OLECs), organische 25 Laserdioden (O-Laser) und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) verstanden.

Der Aufbau der oben genannten organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) ist dem Fachmann bekannt und unter anderem in  
30 US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136 beschrieben.

Betreffend die Leistungsdaten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sind, insbesondere in Hinblick auf eine breite kommerzielle  
35 Verwendung, noch weitere Verbesserungen erforderlich. Von besonderer

- 2 -

Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie die realisierten Farbwerte. Insbesondere bei blau emittierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen besteht Verbesserungspotential bezüglich der Lebensdauer der Vorrichtungen.

- 5 Zudem ist es wünschenswert, dass die Verbindungen zur Verwendung als Funktionsmaterialien in elektronischen Vorrichtungen eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen.
- 10 Auf dem Gebiet der elektronischen Vorrichtungen enthaltend organische Materialien besteht Bedarf an Matrixmaterialien, insbesondere an Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, die gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung der elektronischen Vorrichtungen führen. Gerade die Eigenschaften der
- 15 Matrixmaterialien sind häufig limitierend für die Lebensdauer und die Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung. Bei Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter ist es wünschenswert, dass diese ein hochliegendes T<sub>1</sub>-Niveau (Triplettniveau) aufweisen. Besonders relevant ist dies bei Matrixmaterialien für blau emittierende
- 20 phosphoreszierende Emitter.

- Weiterhin ist die Bereitstellung neuer Elektronentransportmaterialien wünschenswert, da gerade auch die Eigenschaften des Elektronentransportmaterials einen wesentlichen Einfluss auf die oben genannten Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ausüben. Insbesondere besteht Bedarf an Elektronentransportmaterialien, welche gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen.
- 25
- 30 Gemäß dem Stand der Technik werden häufig Carbazolderivate, z. B. Bis(carbazolyl)biphenyl, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittoren verwendet. Ebenfalls werden in dieser Funktion Ketone (WO 2004/093207), Phosphinoxide, Sulfone (WO 2005/003253), Triazinverbindungen wie Triazinylspirobifluoren (vgl. WO 2010/015306)
- 35

- 3 -

sowie Metallkomplexe, beispielsweise BAIq oder Bis[2-(2-benzothiazol)phenolat]-zink(II), verwendet.

Ebenfalls im Stand der Technik bekannt ist der Einsatz von Indeno-

carbazolderivaten als Matrixmaterialien, welche anstelle der Indenyleinheit

5 eine Spirobifluoreneinheit aufweisen und welche weiterhin an der Carbazoleinheit eine elektronenarme Heteroarylgruppe, beispielsweise eine Triazingruppe, tragen (WO 2010/136109).

Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an neuen Verbindungen zur

10 Verwendung als Funktionsmaterialien für elektronische Vorrichtungen.

Insbesondere besteht Bedarf an Verbindungen zur Verwendung als Matrixmaterialien oder als Elektronentransportmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Nochmals insbesondere besteht Bedarf an Verbindungen, mit denen eine Verbesserung der Leistungsdaten der

15 elektronischen Vorrichtung erreicht werden kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die technische Aufgabe zu Grunde, Verbindungen bereitzustellen, welche sich zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen wie beispielsweise OLEDs eignen, und

20 welche insbesondere als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittoren und/oder als Elektronentransportmaterialien eingesetzt werden können.

Die Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine elektronenarme Gruppe, bevorzugt eine elektronenarme Heteroarylgruppe, an einer Hälfte des Spirobifluorengrundgerüsts gebunden ist, während an der anderen Hälfte, welche mit der zuerst genannten Hälfte nicht konjugiert ist, eine ankondensierte Heteroarylgruppe vorliegt, bevorzugt eine ankondensierte Indolgruppe. In einer alternativen Ausführungsform sind die

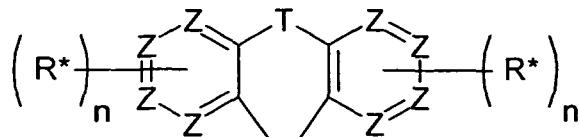
30 erfindungsgemäßen Verbindungen dadurch gekennzeichnet, dass eine Hälfte des Spirobifluorengrundgerüsts in ihrem Grundgerüst eine elektronenarme Brücke, bevorzugt eine Ketobrücke C=O, aufweist, während an der anderen Hälfte, welche mit der zuerst genannten Hälfte nicht konjugiert ist, eine ankondensierte Heteroarylgruppe vorliegt,

35 bevorzugt eine ankondensierte Indolgruppe.

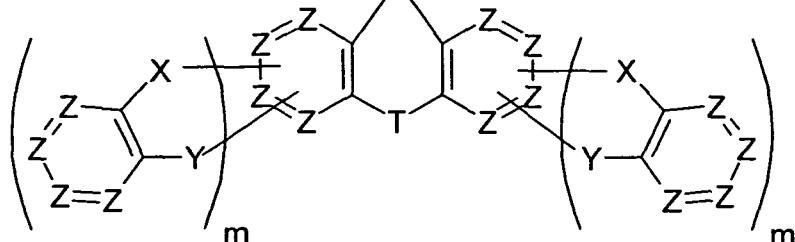
- 4 -

Gegenstand der Erfindung ist eine Verbindung einer Formel (I) oder (II)

5

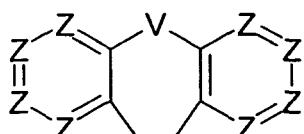


10

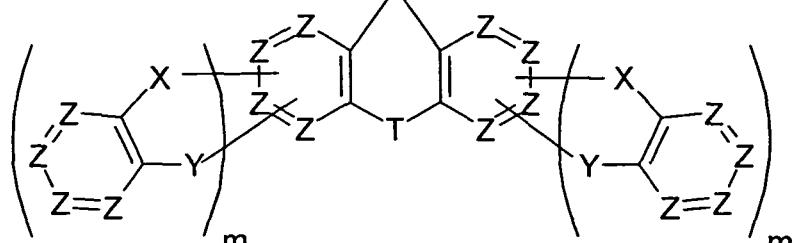


Formel (I)

15



20



Formel (II),

25

wobei für die auftretenden Symbole und Indices gilt:

R\* ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine Ketogruppe oder eine Phosphoroxidgruppe oder eine

30

Schwefeloxidgruppe, welche jeweils direkt oder über eine Gruppe L gebunden sind und welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein können, oder -CN;

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine divalente Gruppe der Formel -(Ar<sup>1</sup>)<sub>k</sub>-, wobei

35

- 5 -

- Ar<sup>1</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Arylen- oder Heteroarylyengruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen darstellt, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann; und
- 5 k bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus 1, 2, 3, 4 oder 5;
- 10 X, Y sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus einer Einfachbindung, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, NR<sup>1</sup>, PR<sup>1</sup>, P(O)R<sup>1</sup>, O, S, SO und SO<sub>2</sub>, wobei Fälle ausgeschlossen sind, in denen keine der beiden Gruppen X und Y eines Rings ausgewählt ist aus NR<sup>1</sup>, PR<sup>1</sup>, P(O)R<sup>1</sup>, O, S, SO und SO<sub>2</sub>;
- 15 V ist ausgewählt aus einer Einfachbindung, CO, CS, P(O)R<sup>1</sup>, SO und SO<sub>2</sub>, wobei V nur dann eine Einfachbindung sein kann, wenn mindestens eine der Gruppen Z in den an V gebundenen Ringen gleich N ist;
- 20 T ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus einer Einfachbindung, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, CO, CS, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, NR<sup>1</sup>, PR<sup>1</sup>, P(O)R<sup>1</sup>, O, S, SO und SO<sub>2</sub>;
- 25 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus CR<sup>1</sup> und N, wenn keine Gruppe an Z gebunden ist, und ist gleich C, wenn eine Gruppe an Z gebunden ist;
- 30 R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, CHO, C(=O)R<sup>2</sup>, CR<sup>2</sup>=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, CN, C(=O)OR<sup>2</sup>, C(=O)N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, OR<sup>2</sup>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem
- 35

- 6 -

oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>2</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>2</sup>-, NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>1</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, B(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, CHO, C(=O)R<sup>3</sup>, CR<sup>3</sup>=C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, CN, C(=O)OR<sup>3</sup>, C(=O)N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, OR<sup>3</sup>, S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>3</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>3</sup>-, NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>2</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

- 7 -

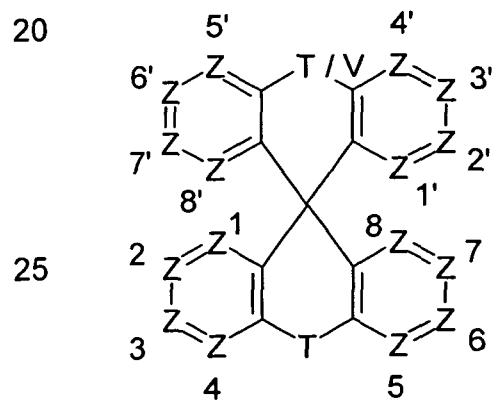
5      R<sup>3</sup>      ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R<sup>3</sup> miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

10     m      ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei nicht beide Indices m in einer Formel gleich 0 sein können;

10     n      ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei nicht beide Indices n in einer Formel gleich 0 sein können,

15      und wobei die Gruppen X und Y jeweils in benachbarten Positionen am Sechsring des Spirobifluorenderivats binden.

15      Es wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung die folgende Nummerierung der Positionen am modifizierten Spirobifluoren-Grundgerüst verwendet:



30      Unter einer Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen als Ausführungsform von R\* wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eine elektronenarme Heteroarylgruppe mit der genannten Zahl an aromatischen Ringatomen verstanden. Besonders bevorzugt ist eine elektronenarme Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen.

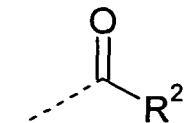
35      Ganz besonders bevorzugt ist Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin und Benzimidazol.

- 8 -

Unter dem Begriff „elektronenarme Heteroarylgruppe“ wird insbesondere eine Heteroarylgruppe umfassend mindestens einen heteroaromatischen Sechsring mit einem oder mehr Stickstoffatomen oder mindestens einen heteroaromatischen Fünfring mit zwei oder mehr Stickstoffatomen  
 5 verstanden.

Unter einer Ketogruppe wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung eine Gruppe der folgenden Formel (K) verstanden

10



Formel (K),

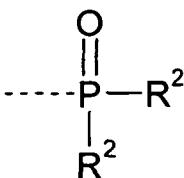
15

wobei die gestrichelte Bindung die Anbindungsposition der Ketogruppe darstellt und R<sup>2</sup> definiert ist wie oben. R<sup>2</sup> ist in diesem Zusammenhang bevorzugt ausgewählt aus einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist R<sup>2</sup> ausgewählt aus einer  
 20 Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann.

20

Unter einer Phosphoroxidgruppe wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eine Gruppe der folgenden Formel (P) verstanden

25



30

Formel (P),

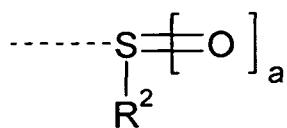
wobei die gestrichelte Bindung die Anbindungsstelle der Phosphoroxidgruppe darstellt und R<sup>2</sup> wie oben definiert ist. R<sup>2</sup> ist in diesem Zusammenhang bevorzugt ausgewählt aus einer Aryl- oder  
 35 Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche mit

- 9 -

einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist R<sup>2</sup> ausgewählt aus einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann.

- 5 Unter einer Schwefeloxidgruppe wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung eine Gruppe der folgenden Formel (S) verstanden

10



Formel (S),

wobei die gestrichelte Bindung die Anbindungsstelle der Schwefeloxidgruppe darstellt,

15

a gleich 1 oder 2 sein kann,

und R<sup>2</sup> wie oben definiert ist. R<sup>2</sup> ist in diesem Zusammenhang bevorzugt ausgewählt aus einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist R<sup>2</sup> ausgewählt aus einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann.

25

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 aromatische Ringatome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und S.

30

Dies stellt die grundlegende Definition dar. Werden in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung andere Bevorzugungen angegeben, beispielsweise bezüglich der Zahl der aromatischen Ringatome oder der enthaltenden Heteroatome, so gelten diese.

35

Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher

- 10 -

heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin oder Thiophen, oder ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus, beispielsweise Naphthalin, Phenanthren, Chinolin oder Carbazol verstanden. Ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen bzw. heteroaromatischen Cyclen.

Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und die über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden

insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen,

Perylen, Fluoranthen, Benzantracen, 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, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol,

Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazimidazol,

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 und Benzothiadiazol.

Unter einer Aryloxygruppe gemäß der Definition der vorliegenden Erfindung wird eine Arylgruppe, wie oben definiert, verstanden, welche über ein Sauerstoffatom gebunden ist. Eine analoge Definition gilt für Heteroaryloxygruppen.

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

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin,

- 12 -

Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzo-thiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-carbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Kombinationen dieser Gruppen.

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste 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, Pentafluoroethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-

35

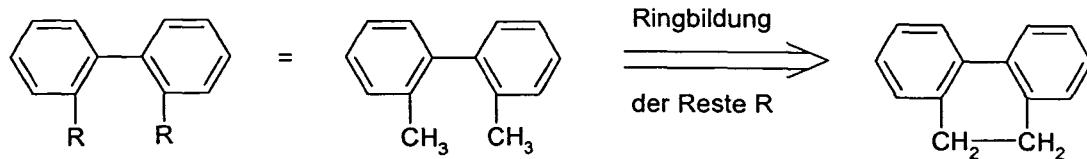
- 13 -

Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio

5 verstanden.

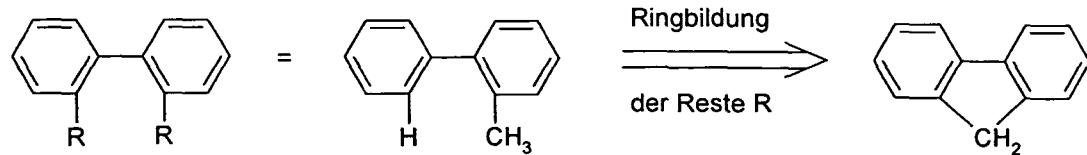
Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch 10 eine chemische Bindung verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht:

15



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

25



Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Verbindung keine kondensierten Arylgruppen mit mehr als 18 30 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt keine kondensierten Arylgruppen mit mehr als 16 aromatischen Ringatomen, ganz besonders bevorzugt keine kondensierten Arylgruppen mit mehr als 14 aromatischen Ringatomen, und nochmals stärker bevorzugt keine kondensierten Arylgruppen mit mehr als 10 aromatischen Ringatomen.

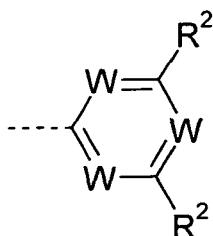
35

- 14 -

Weiterhin bevorzugt ist an die Gruppen X und Y keine Heteroarylgruppe mit 6 aromatischen Ringatomen gebunden. Besonders bevorzugt ist an die Gruppen X und Y keine Heteroarylgruppe, keine Ketogruppe, keine Phosphoroxidgruppe und keine Schwefeloxidgruppe gebunden.

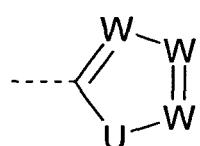
- 5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform stellt der Rest R\* eine Gruppe -CN oder eine Gruppe der Formel (K), (P) oder (S), wie oben beschrieben, oder eine Gruppe der untenstehend aufgeführten Formeln (H-1) bis (H-10) dar

10

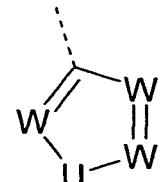


15

Formel (H-1)

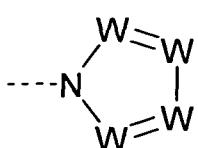


Formel (H-2)

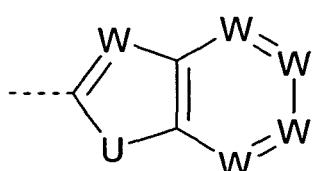


Formel (H-3)

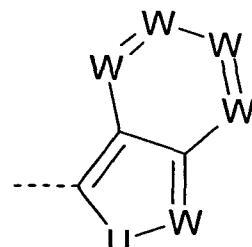
20



Formel (H-4)

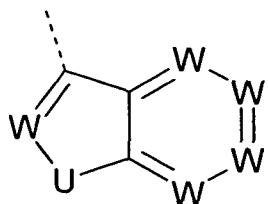


Formel (H-5)



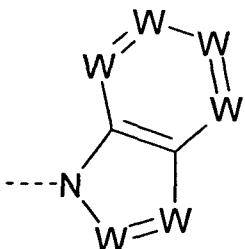
Formel (H-6)

25

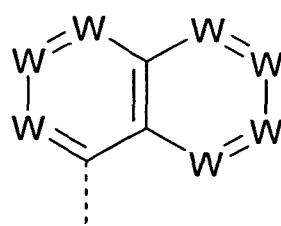


30

Formel (H-7)



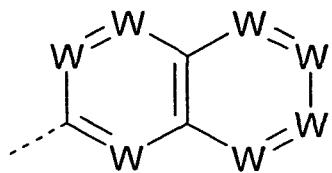
Formel (H-8)



Formel (H-9)

35

- 15 -



Formel (H-10),

5

wobei die gestrichelte Bindung die Anbindungsposition markiert, R<sup>2</sup> wie oben definiert ist und

10

W bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>2</sup> oder N darstellt, und

U NR<sup>2</sup>, O oder S darstellt, und

wobei mindestens eine Gruppe W pro Formel gleich N ist.

15

Ganz besonders bevorzugt ist R\* ausgewählt aus Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin und Benzimidazol, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein können.

20

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist keine Gruppe L vorhanden.

25

Wenn eine Gruppe L der Formel -(Ar<sup>1</sup>)<sub>k</sub>- vorhanden ist, so ist Ar<sup>1</sup> bevorzugt Phenylen oder eine Heteroarylengruppe mit 5 bis 10 aromatischen

Ringatomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist Ar<sup>1</sup> ortho-, meta- oder para-Phenylen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann. Weiterhin bevorzugt ist der Index k in der Formel -(Ar<sup>1</sup>)<sub>k</sub>- bevorzugt gleich 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt gleich 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt gleich 1.

30

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die Gruppe R\* in der Position 2' oder in der Position 7' am modifizierten Spirobifluoren-Grundgerüst gebunden ist.

35

- 16 -

Die Gruppen X und Y sind bevorzugt gleich oder verschieden ausgewählt aus einer Einfachbindung,  $C(R^1)_2$ , NR<sup>1</sup>, O und S, wobei Fälle ausgeschlossen sind, in denen keine der beiden Gruppen X und Y eines Rings ausgewählt ist aus NR<sup>1</sup>, O und S.

- 5 Bevorzugte Kombinationen von Gruppen X und Y in einem Ring sind in der folgenden Tabelle abgebildet:

	X	Y
10	X-Y-1 Einfachbindung	NR <sup>1</sup>
	X-Y-2 Einfachbindung	O
	X-Y-3 Einfachbindung	S
	X-Y-4 $C(R^1)_2$	NR <sup>1</sup>
15	X-Y-5 $C(R^1)_2$	O
	X-Y-6 $C(R^1)_2$	S
	X-Y-7 NR <sup>1</sup>	Einfachbindung
	X-Y-8 O	Einfachbindung
	X-Y-9 S	Einfachbindung
	X-Y-10 NR <sup>1</sup>	$C(R^1)_2$
20	X-Y-11 O	$C(R^1)_2$
	X-Y-12 S	$C(R^1)_2$

Weiterhin bevorzugt ist es, wenn genau eine der beiden Gruppen X und Y eines Rings eine Einfachbindung darstellt, so dass ein Fünfring entsteht.

- 25 Besonders bevorzugt ist es, wenn eine der beiden Gruppen X und Y in einem Ring eine Einfachbindung darstellt und die andere der beiden Gruppen X und Y eine Gruppe NR<sup>1</sup> darstellt.

- 30 Weiterhin bevorzugt ist es, dass die Gruppen X und Y in den Positionen 2 und 3 und/oder in den Positionen 6 und 7 am modifizierten Spirobifluoren-Grundgerüst gebunden sind.

- 35 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist weiterhin die Gruppe V gleich CO.

- 17 -

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist weiterhin die Gruppe T bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus einer Einfachbindung, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, O und S, besonders bevorzugt aus einer Einfachbindung und C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>. Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform stellt T eine Einfachbindung dar.

5

Weiterhin ist es bevorzugt, wenn keine, eine, zwei oder drei Gruppen Z pro aromatischem Sechsring gleich N sind, wobei nicht mehr als zwei benachbarte Gruppen Z gleichzeitig gleich N sind. Besonders bevorzugt ist nicht mehr als eine Gruppe Z pro aromatischem Sechsring gleich N, ganz besonders bevorzugt ist keine Gruppe Z gleich N.

10

Es ist weiterhin bevorzugt, dass R<sup>1</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus H, D, F, CN, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -C≡C-, -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>2</sup>, -NR<sup>2</sup>-, -O-, -S-, -C(=O)O- oder -C(=O)NR<sup>2</sup>- ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>1</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

15

Es ist weiterhin bevorzugt, dass R<sup>2</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus H, D, F, CN, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub> oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-

20

Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -C≡C-, -R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>-, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>3</sup>, -NR<sup>3</sup>-, -O-, -S-, -C(=O)O- oder -C(=O)NR<sup>3</sup>- ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder

25

heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen,

- 18 -

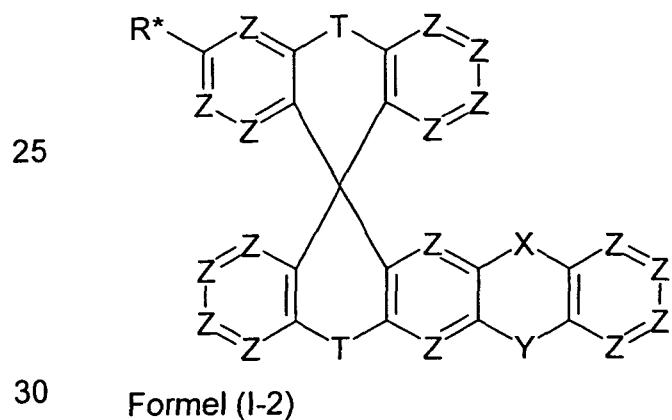
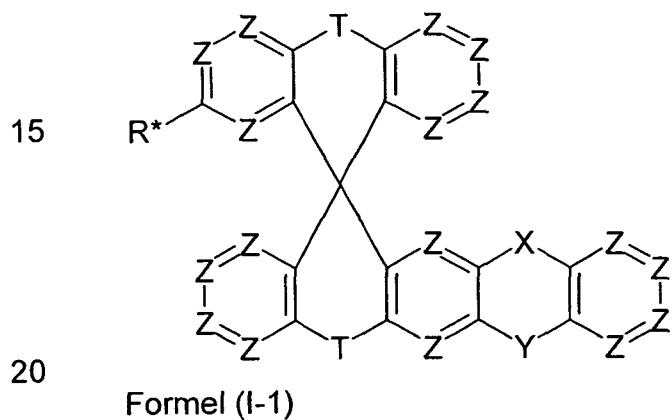
das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>2</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist einer der beiden Indices m

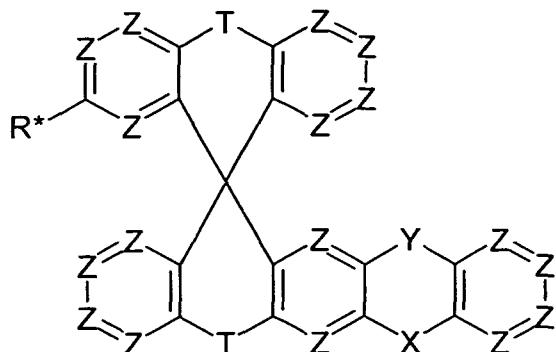
5 pro Formel gleich 1 und der andere ist gleich 0.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist einer der beiden Indices n pro Formel gleich 1 und der andere ist gleich 0.

10 Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindung gemäß Formel (I) entsprechen einer der folgenden Formeln (I-1) bis (I-12)



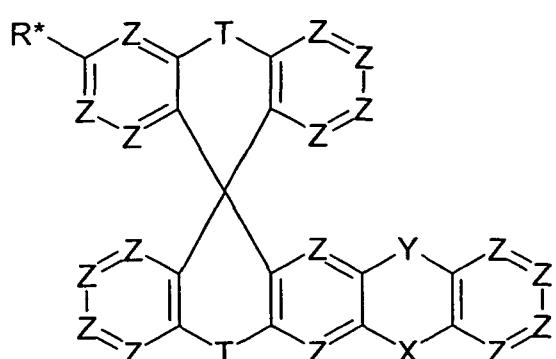
- 19 -



5

Formel (I-3)

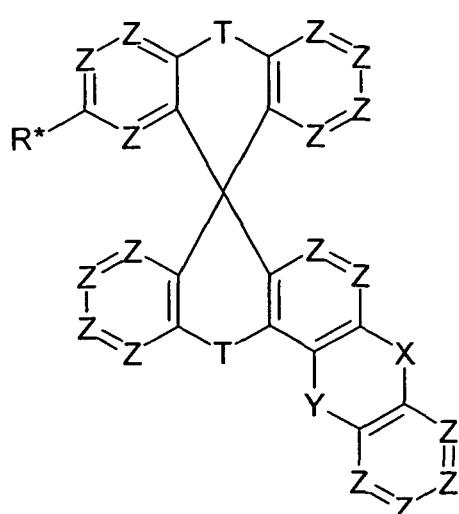
10



15

Formel (I-4)

20



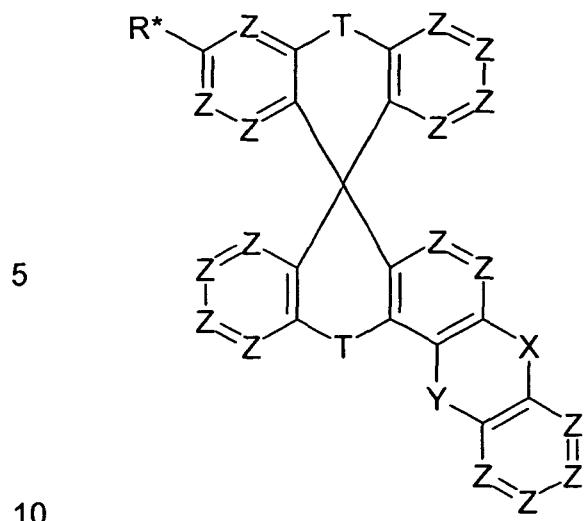
25

30

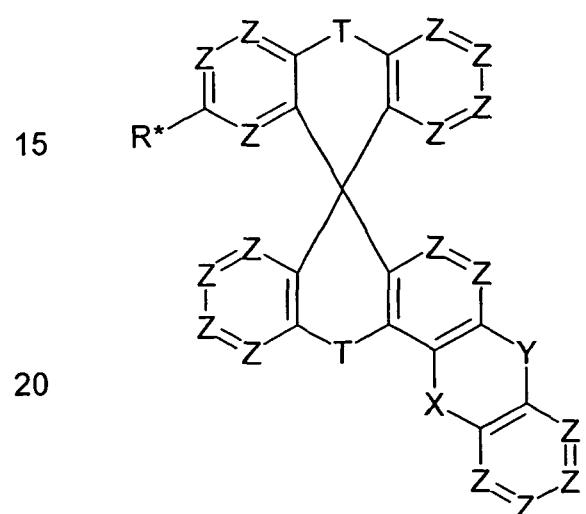
Formel (I-5)

35

- 20 -



Formel (I-6)



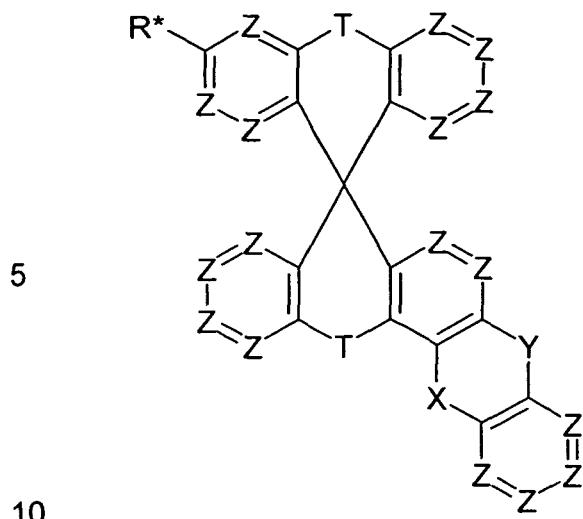
Formel (I-7)

25

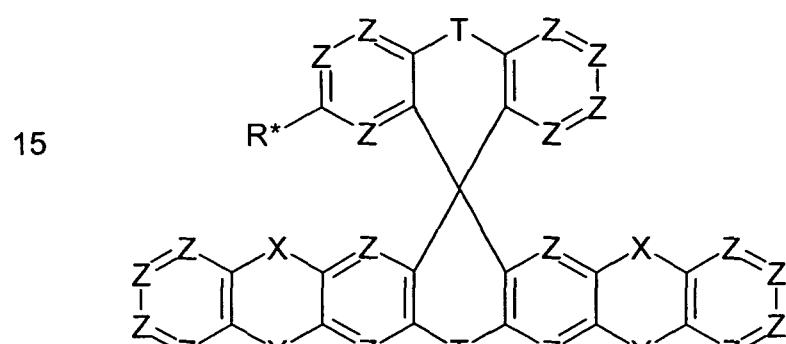
30

35

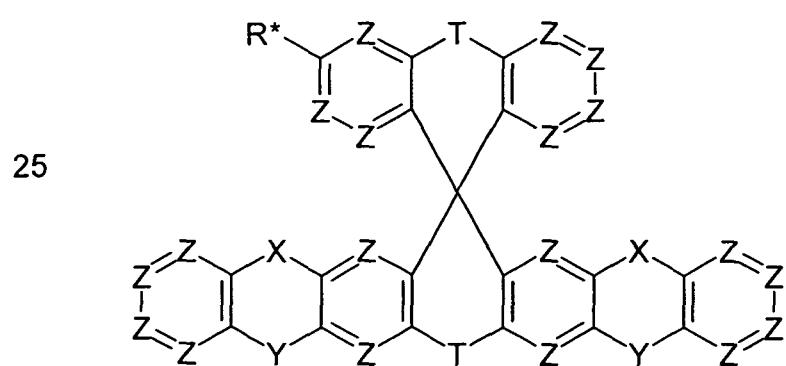
- 21 -



Formel (I-8)

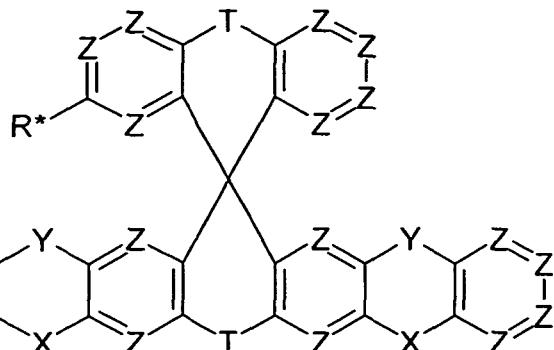


Formel (I-9)

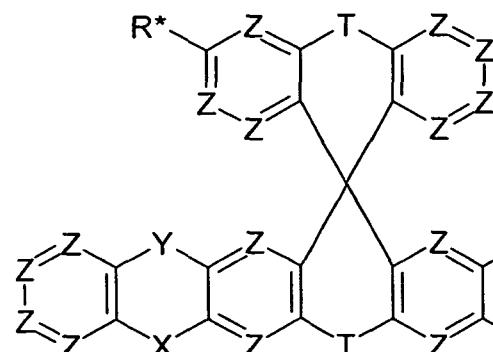


Formel (I-10)

- 22 -



Formel (I-11)



Formel (I-12)

wobei die auftretenden Symbole wie obenstehend definiert sind und

bevorzugt in ihren oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen

vorliegen.

Besonders bevorzugt ist für die Formeln (I-1) bis (I-12) die Gruppe T eine Einfachbindung.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass nicht mehr als eine Gruppe Z pro aromatischen Ring gleich N ist und die anderen Gruppen Z gleich CR<sup>1</sup> sind. Besonders bevorzugt ist keine Gruppe Z gleich N, so dass alle Gruppen Z gleich CR<sup>1</sup> sind.

Weiterhin bevorzugt ist an die Gruppen X und Y in den Formeln (I-1) bis (I-12) keine Heteroarylgruppe mit 6 aromatischen Ringatomen gebunden.

Besonders bevorzugt ist an die Gruppen X und Y keine Heteroarylgruppe, keine Ketogruppe, keine Phosphoroxidgruppe und keine Schwefeloxidgruppe gebunden.

- 23 -

Weiterhin bevorzugt sind für die Formeln (I-1) bis (I-12) die in einer obenstehenden Tabelle angegebenen Kombinationen von Ausführungsformen von Gruppen X und Y.

- 5 Weiterhin sind die folgenden Kombinationen von Gruppen R\* mit Grundgerüsten der Formeln (I-1) bis (I-12) bevorzugt:

	Formel	R*	L in R*	Grundgerüst
10	I-1-1	Formel (K)	nicht vorhanden (n. v.)	Formel (I-1)
	I-1-2	siehe oben (s. o.)	m-Ph	s. o.
	I-1-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-1-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	I-1-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-1-6	s. o.	p-Ph	s. o.
15	I-1-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	I-1-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-1-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-1-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
	I-1-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-1-12	s. o.	p-Ph	s. o.
20	I-1-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	I-1-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-1-15	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-1-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	I-1-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-1-18	s. o.	p-Ph	s. o.
25	I-1-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	I-1-20	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-1-21	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-1-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
	I-1-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-1-24	s. o.	p-Ph	s. o.
30	I-1-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
	I-1-26	s. o.	m-Ph	s. o.

- 24 -

	I-1-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-1-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	I-1-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-1-30	s. o.	p-Ph	s. o.
5	I-1-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	I-1-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-1-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-1-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	I-1-35	s. o.	m-Ph	s. o.
10	I-1-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-1-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	I-1-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-1-39	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-2-1	Formel (K)	n. v.	Formel (I-2)
15	I-2-2	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-2-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-2-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	I-2-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-2-6	s. o.	p-Ph	s. o.
20	I-2-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	I-2-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-2-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-2-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
	I-2-11	s. o.	m-Ph	s. o.
25	I-2-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-2-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	I-2-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-2-15	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-2-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
30	I-2-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-2-18	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-2-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	I-2-20	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-2-21	s. o.	p-Ph	s. o.
35	I-2-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.

- 25 -

	I-2-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-2-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-2-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
	I-2-26	s. o.	m-Ph	s. o.
5	I-2-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-2-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	I-2-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-2-30	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-2-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
10	I-2-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-2-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-2-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	I-2-35	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-2-36	s. o.	p-Ph	s. o.
15	I-2-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	I-2-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-2-39	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-3-1	Formel (K)	n. v.	Formel (I-3)
	I-3-2	s. o.	m-Ph	s. o.
20	I-3-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-3-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	I-3-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-3-6	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-3-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
25	I-3-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-3-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-3-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
	I-3-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-3-12	s. o.	p-Ph	s. o.
30	I-3-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	I-3-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-3-15	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-3-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	I-3-17	s. o.	m-Ph	s. o.
35	I-3-18	s. o.	p-Ph	s. o.

- 26 -

	I-3-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	I-3-20	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-3-21	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-3-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
5	I-3-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-3-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-3-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
	I-3-26	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-3-27	s. o.	p-Ph	s. o.
10	I-3-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	I-3-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-3-30	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-3-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	I-3-32	s. o.	m-Ph	s. o.
15	I-3-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-3-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	I-3-35	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-3-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-3-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
20	I-3-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-3-39	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-4-1	Formel (K)	n. v.	Formel (I-4)
	I-4-2	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-4-3	s. o.	p-Ph	s. o.
25	I-4-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	I-4-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-4-6	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-4-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	I-4-8	s. o.	m-Ph	s. o.
30	I-4-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-4-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
	I-4-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-4-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-4-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
35	I-4-14	s. o.	m-Ph	s. o.

- 27 -

	I-4-15	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-4-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	I-4-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-4-18	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-4-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
5	I-4-20	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-4-21	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-4-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
	I-4-23	s. o.	m-Ph	s. o.
10	I-4-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-4-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
	I-4-26	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-4-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-4-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
15	I-4-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-4-30	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-4-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	I-4-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-4-33	s. o.	p-Ph	s. o.
20	I-4-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	I-4-35	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-4-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-4-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	I-4-38	s. o.	m-Ph	s. o.
25	I-4-39	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-5-1	Formel (K)	n. v.	Formel (I-5)
	I-5-2	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-5-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-5-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
30	I-5-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-5-6	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-5-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	I-5-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-5-9	s. o.	p-Ph	s. o.
35	I-5-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.

- 28 -

	I-5-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-5-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-5-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	I-5-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-5-15	s. o.	p-Ph	s. o.
5	I-5-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	I-5-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-5-18	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-5-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	I-5-20	s. o.	m-Ph	s. o.
10	I-5-21	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-5-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
	I-5-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-5-24	s. o.	p-Ph	s. o.
15	I-5-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
	I-5-26	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-5-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-5-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	I-5-29	s. o.	m-Ph	s. o.
20	I-5-30	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-5-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	I-5-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-5-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-5-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
25	I-5-35	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-5-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-5-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	I-5-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-5-39	s. o.	p-Ph	s. o.
30	I-6-1	Formel (K)	n. v.	Formel (I-6)
	I-6-2	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-6-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-6-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	I-6-5	s. o.	m-Ph	s. o.
35	I-6-6	s. o.	p-Ph	s. o.

- 29 -

	I-6-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	I-6-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-6-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-6-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
5	I-6-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-6-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-6-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	I-6-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-6-15	s. o.	p-Ph	s. o.
10	I-6-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	I-6-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-6-18	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-6-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	I-6-20	s. o.	m-Ph	s. o.
15	I-6-21	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-6-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
	I-6-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-6-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-6-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
20	I-6-26	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-6-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-6-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	I-6-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-6-30	s. o.	p-Ph	s. o.
25	I-6-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	I-6-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-6-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-6-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	I-6-35	s. o.	m-Ph	s. o.
30	I-6-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-6-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	I-6-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-6-39	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-7-1	Formel (K)	n. v.	Formel (I-7)
35	I-7-2	s. o.	m-Ph	s. o.

- 30 -

	I-7-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-7-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	I-7-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-7-6	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-7-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
5	I-7-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-7-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-7-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
	I-7-11	s. o.	m-Ph	s. o.
10	I-7-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-7-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	I-7-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-7-15	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-7-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
15	I-7-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-7-18	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-7-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	I-7-20	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-7-21	s. o.	p-Ph	s. o.
20	I-7-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
	I-7-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-7-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-7-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
	I-7-26	s. o.	m-Ph	s. o.
25	I-7-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-7-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	I-7-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-7-30	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-7-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
30	I-7-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-7-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-7-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	I-7-35	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-7-36	s. o.	p-Ph	s. o.
35	I-7-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.

- 31 -

	I-7-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-7-39	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-8-1	Formel (K)	n. v.	Formel (I-8)
	I-8-2	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-8-3	s. o.	p-Ph	s. o.
5	I-8-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	I-8-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-8-6	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-8-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
10	I-8-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-8-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-8-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
	I-8-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-8-12	s. o.	p-Ph	s. o.
15	I-8-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	I-8-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-8-15	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-8-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	I-8-17	s. o.	m-Ph	s. o.
20	I-8-18	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-8-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	I-8-20	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-8-21	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-8-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
25	I-8-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-8-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-8-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
	I-8-26	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-8-27	s. o.	p-Ph	s. o.
30	I-8-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	I-8-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-8-30	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-8-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	I-8-32	s. o.	m-Ph	s. o.
35	I-8-33	s. o.	p-Ph	s. o.

- 32 -

	I-8-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	I-8-35	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-8-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-8-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
5	I-8-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-8-39	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-9-1	Formel (K)	n. v.	Formel (I-9)
	I-9-2	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-9-3	s. o.	p-Ph	s. o.
10	I-9-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	I-9-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-9-6	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-9-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	I-9-8	s. o.	m-Ph	s. o.
15	I-9-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-9-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
	I-9-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-9-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-9-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
20	I-9-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-9-15	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-9-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	I-9-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-9-18	s. o.	p-Ph	s. o.
25	I-9-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	I-9-20	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-9-21	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-9-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
	I-9-23	s. o.	m-Ph	s. o.
30	I-9-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-9-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
	I-9-26	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-9-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-9-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
35	I-9-29	s. o.	m-Ph	s. o.

- 33 -

	I-9-30	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-9-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	I-9-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-9-33	s. o.	p-Ph	s. o.
5	I-9-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	I-9-35	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-9-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-9-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	I-9-38	s. o.	m-Ph	s. o.
10	I-9-39	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-10-1	Formel (K)	n. v.	Formel (I-10)
	I-10-2	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-10-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-10-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
15	I-10-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-10-6	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-10-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	I-10-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-10-9	s. o.	p-Ph	s. o.
20	I-10-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
	I-10-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-10-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-10-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	I-10-14	s. o.	m-Ph	s. o.
25	I-10-15	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-10-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	I-10-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-10-18	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-10-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
30	I-10-20	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-10-21	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-10-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
	I-10-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-10-24	s. o.	p-Ph	s. o.
35	I-10-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.

- 34 -

	I-10-26	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-10-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-10-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	I-10-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-10-30	s. o.	p-Ph	s. o.
5	I-10-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	I-10-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-10-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-10-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	I-10-35	s. o.	m-Ph	s. o.
10	I-10-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-10-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	I-10-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-10-39	s. o.	p-Ph	s. o.
15	I-11-1	Formel (K)	n. v.	Formel (I-11)
	I-11-2	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-11-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-11-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	I-11-5	s. o.	m-Ph	s. o.
20	I-11-6	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-11-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	I-11-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-11-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-11-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
25	I-11-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-11-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-11-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	I-11-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-11-15	s. o.	p-Ph	s. o.
30	I-11-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	I-11-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-11-18	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-11-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	I-11-20	s. o.	m-Ph	s. o.
35	I-11-21	s. o.	p-Ph	s. o.

- 35 -

	I-11-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
	I-11-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-11-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-11-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
5	I-11-26	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-11-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-11-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	I-11-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-11-30	s. o.	p-Ph	s. o.
10	I-11-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	I-11-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-11-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-11-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	I-11-35	s. o.	m-Ph	s. o.
15	I-11-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-11-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	I-11-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-11-39	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-12-1	Formel (K)	n. v.	Formel (I-12)
20	I-12-2	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-12-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-12-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	I-12-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-12-6	s. o.	p-Ph	s. o.
25	I-12-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	I-12-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-12-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-12-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
	I-12-11	s. o.	m-Ph	s. o.
30	I-12-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-12-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	I-12-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-12-15	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-12-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
35	I-12-17	s. o.	m-Ph	s. o.

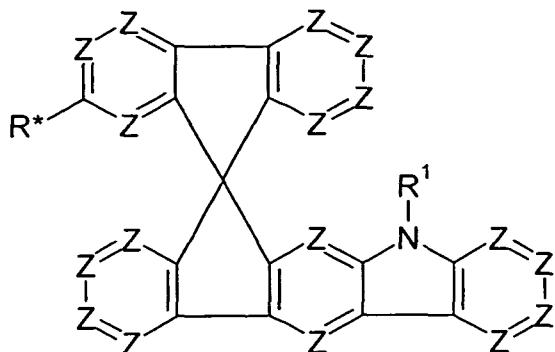
- 36 -

	I-12-18	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-12-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	I-12-20	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-12-21	s. o.	p-Ph	s. o.
5	I-12-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
	I-12-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-12-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-12-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
	I-12-26	s. o.	m-Ph	s. o.
10	I-12-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-12-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	I-12-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-12-30	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-12-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
15	I-12-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-12-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	I-12-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	I-12-35	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-12-36	s. o.	p-Ph	s. o.
20	I-12-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	I-12-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	I-12-39	s. o.	p-Ph	s. o.

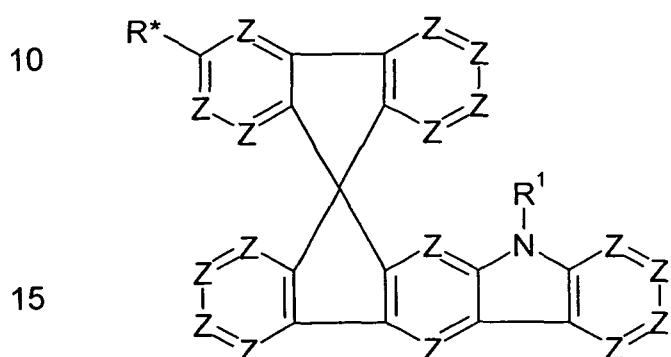
Dabei sind die angegebenen Formeln und die darin auftretenden Symbole wie oben definiert. Weiterhin steht p-Ph für para-Phenylen und m-Ph für meta-Phenylen.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (I) sind die im Folgenden angegebenen Formeln (I-1-A) bis (I-12-A)

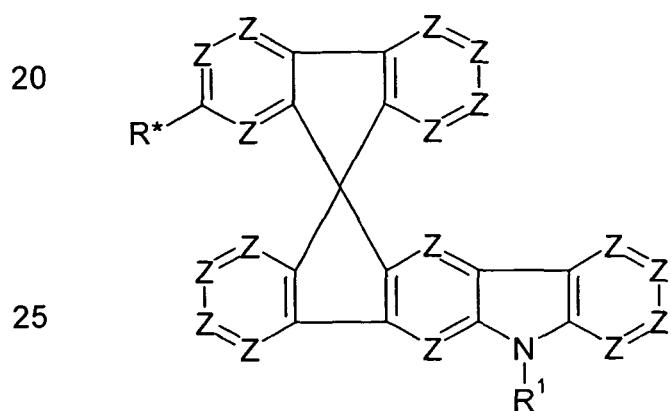
- 37 -



Formel (I-1-A)



Formel (I-2-A)

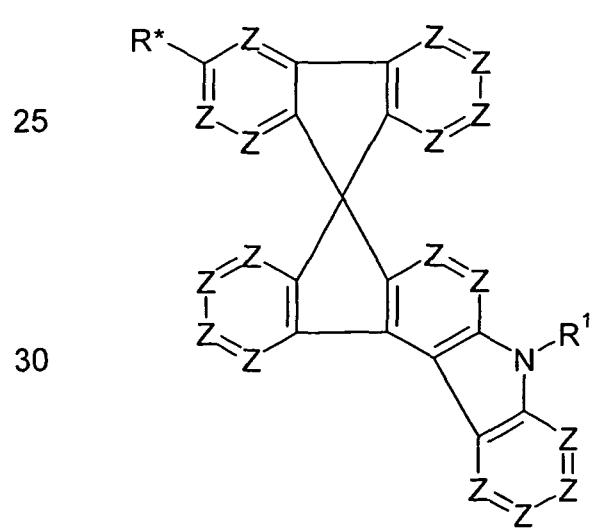
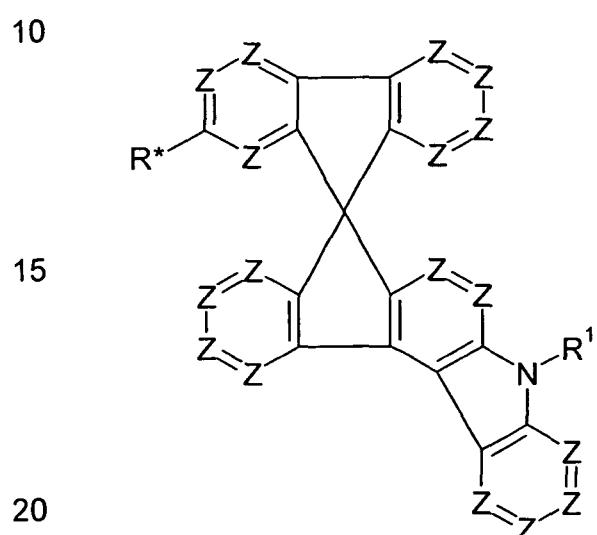
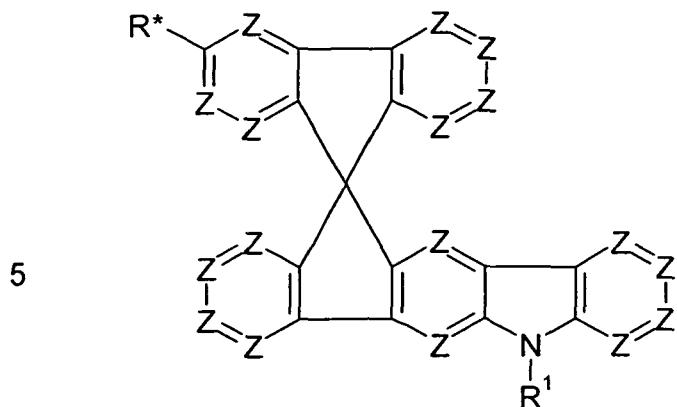


Formel (I-3-A)

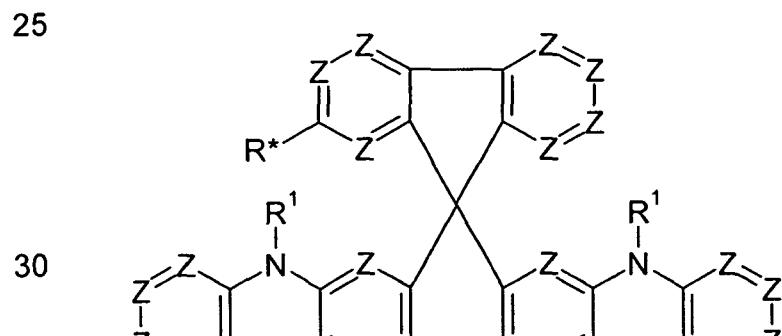
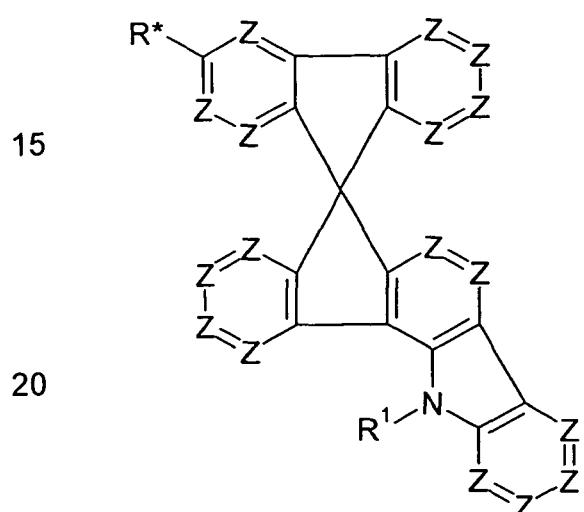
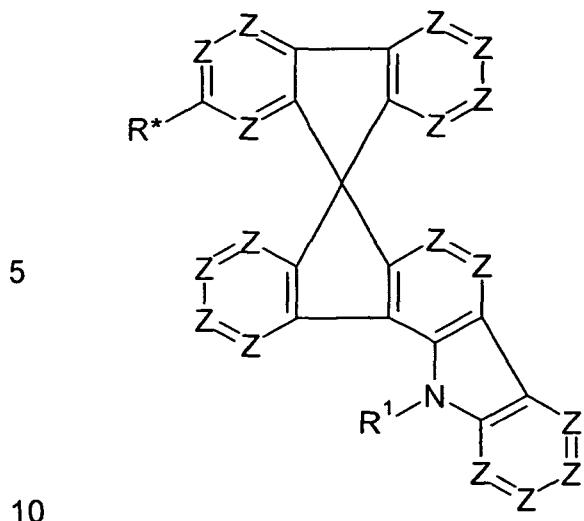
30

35

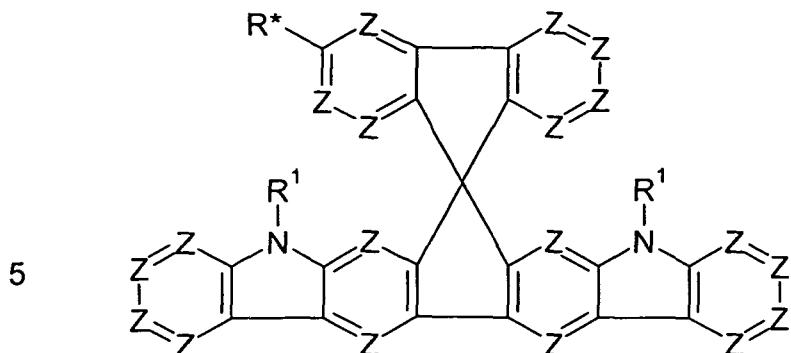
- 38 -



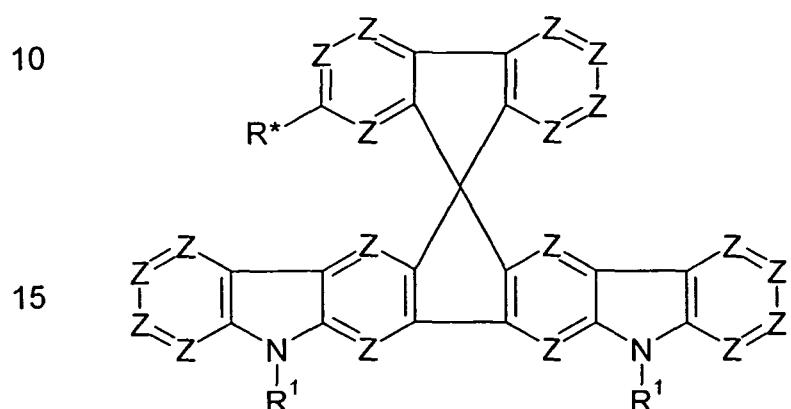
- 39 -



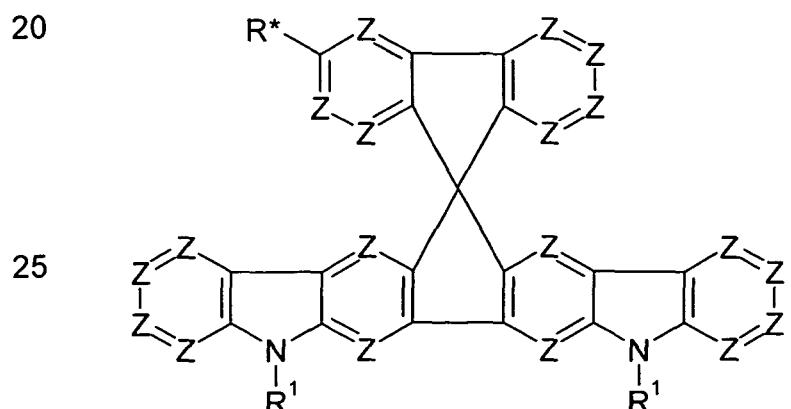
- 40 -



Formel (I-10-A)



Formel (I-11-A)



Formel (I-12-A)

wobei die auftretenden Symbole wie obenstehend definiert sind und bevorzugt in den oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen vorliegen.

- 41 -

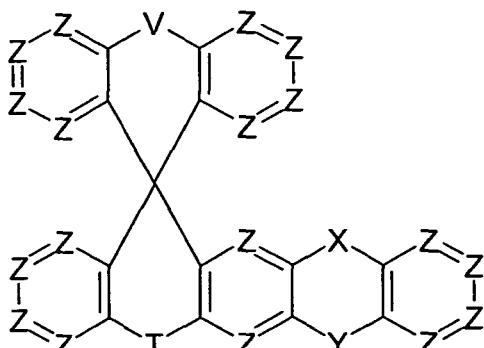
Weiterhin ist es bevorzugt, dass nicht mehr als eine Gruppe Z pro aromatischen Ring gleich N ist und die anderen Gruppen Z gleich CR<sup>1</sup> sind. Besonders bevorzugt ist keine Gruppe Z gleich N, so dass alle Gruppen Z gleich CR<sup>1</sup> sind.

- 5 Weiterhin bevorzugt stellt der Rest R<sup>1</sup>, der an das Stickstoffatom gebunden ist, in den Formeln (I-1-A) bis (I-12-A) keine Heteroarylgruppe mit 6 aromatischen Ringatomen dar. Besonders bevorzugt ist dieser Rest R<sup>1</sup> keine Heteroarylgruppe, keine Ketogruppe, keine Phosphoroxidgruppe und keine Schwefeloxidgruppe.

10

Die in einer obenstehenden Tabelle angegebenen Kombinationen von Gruppen R\* mit Grundgerüsten der Formeln (I-1) bis (I-12) sind identisch bevorzugt für Grundgerüste der Formeln (I-1-A) bis (I-12-A).

- 15 Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindung gemäß Formel (II) entsprechen einer der folgenden Formeln (II-1) bis (II-6)

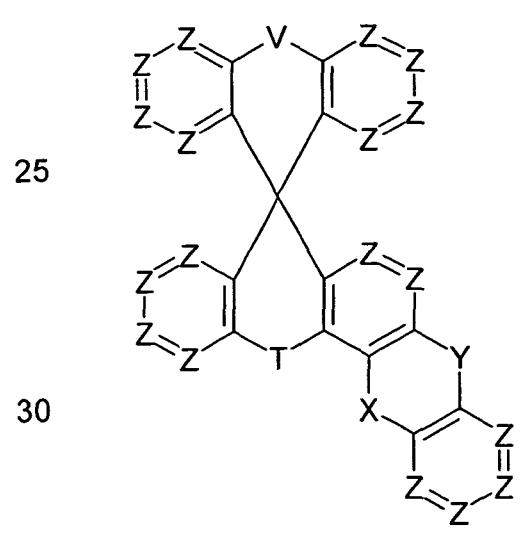
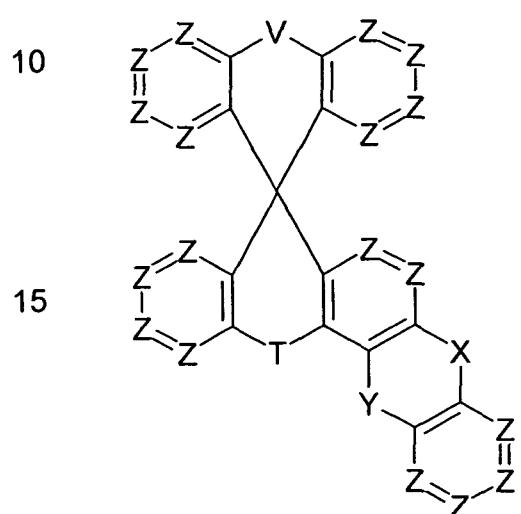
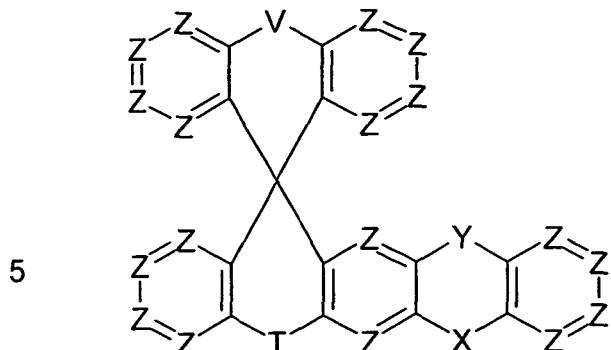


Formel (II-1)

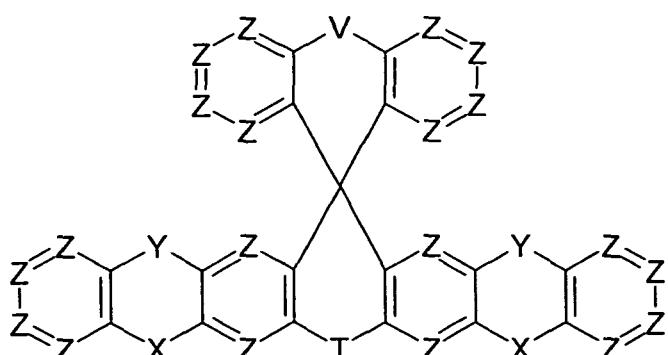
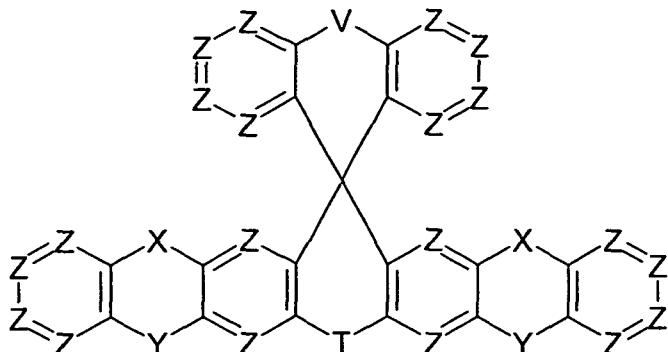
30

35

- 42 -



- 43 -



wobei die auftretenden Symbole wie obenstehend definiert sind und  
bevorzugt in ihren oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen  
vorliegen.

Besonders bevorzugt ist für die Formeln (II-1) bis (II-6) die Gruppe T eine  
Einfachbindung oder eine Gruppe C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass nicht mehr als eine Gruppe Z pro  
aromatischen Ring gleich N ist und die anderen Gruppen Z gleich CR<sup>1</sup>  
sind. Besonders bevorzugt ist keine Gruppe Z gleich N, so dass alle  
Gruppen Z gleich CR<sup>1</sup> sind.

Weiterhin bevorzugt ist an die Gruppen X und Y in den Formeln (II-1) bis  
(II-6) keine Heteroarylgruppe mit 6 aromatischen Ringatomen gebunden.  
Besonders bevorzugt ist an die Gruppen X und Y keine Heteroarylgruppe,  
keine Ketogruppe, keine Phosphoroxidgruppe und keine  
Schwefeloxidgruppe gebunden.

Weiterhin bevorzugt sind für die Formeln (II-1) bis (II-6) die in einer obenstehenden Tabelle angegebenen Kombinationen von Ausführungsformen von Gruppen X und Y.

- 5 Weiterhin sind die folgenden Kombinationen von Gruppen R\* mit Grundgerüsten der Formeln (II-1) bis (II-6) bevorzugt:

	Formel	R*	L in R*	Grundgerüst
10	II-1-1	Formel (K)	nicht vorhanden (n. v.)	Formel (II-1)
	II-1-2	siehe oben (s. o.)	m-Ph	s. o.
	II-1-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-1-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	II-1-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-1-6	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-1-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	II-1-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-1-9	s. o.	p-Ph	s. o.
15	II-1-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
	II-1-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-1-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-1-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	II-1-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-1-15	s. o.	p-Ph	s. o.
20	II-1-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	II-1-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-1-18	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-1-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	II-1-20	s. o.	m-Ph	s. o.
25	II-1-21	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-1-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
	II-1-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-1-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-1-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
30	II-1-26	s. o.	m-Ph	s. o.

- 45 -

	II-1-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-1-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	II-1-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-1-30	s. o.	p-Ph	s. o.
5	II-1-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	II-1-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-1-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-1-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	II-1-35	s. o.	m-Ph	s. o.
10	II-1-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-1-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	II-1-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-1-39	s. o.	p-Ph	s. o.
15	II-2-1	Formel (K)	n. v.	Formel (II-2)
	II-2-2	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-2-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-2-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	II-2-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-2-6	s. o.	p-Ph	s. o.
20	II-2-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	II-2-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-2-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-2-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
	II-2-11	s. o.	m-Ph	s. o.
25	II-2-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-2-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	II-2-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-2-15	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-2-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
30	II-2-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-2-18	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-2-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	II-2-20	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-2-21	s. o.	p-Ph	s. o.
35	II-2-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.

- 46 -

	II-2-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-2-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-2-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
	II-2-26	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-2-27	s. o.	p-Ph	s. o.
5	II-2-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	II-2-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-2-30	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-2-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	II-2-32	s. o.	m-Ph	s. o.
10	II-2-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-2-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	II-2-35	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-2-36	s. o.	p-Ph	s. o.
15	II-2-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	II-2-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-2-39	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-3-1	Formel (K)	n. v.	Formel (II-3)
	II-3-2	s. o.	m-Ph	s. o.
20	II-3-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-3-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	II-3-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-3-6	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-3-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
25	II-3-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-3-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-3-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
	II-3-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-3-12	s. o.	p-Ph	s. o.
30	II-3-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	II-3-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-3-15	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-3-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	II-3-17	s. o.	m-Ph	s. o.
35	II-3-18	s. o.	p-Ph	s. o.

- 47 -

	II-3-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	II-3-20	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-3-21	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-3-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
5	II-3-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-3-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-3-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
	II-3-26	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-3-27	s. o.	p-Ph	s. o.
10	II-3-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	II-3-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-3-30	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-3-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	II-3-32	s. o.	m-Ph	s. o.
15	II-3-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-3-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	II-3-35	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-3-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-3-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
20	II-3-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-3-39	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-4-1	Formel (K)	n. v.	Formel (II-4)
	II-4-2	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-4-3	s. o.	p-Ph	s. o.
25	II-4-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	II-4-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-4-6	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-4-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	II-4-8	s. o.	m-Ph	s. o.
30	II-4-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-4-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
	II-4-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-4-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-4-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
35	II-4-14	s. o.	m-Ph	s. o.

- 48 -

	II-4-15	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-4-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	II-4-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-4-18	s. o.	p-Ph	s. o.
5	II-4-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	II-4-20	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-4-21	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-4-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
	II-4-23	s. o.	m-Ph	s. o.
10	II-4-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-4-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
	II-4-26	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-4-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-4-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
15	II-4-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-4-30	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-4-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	II-4-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-4-33	s. o.	p-Ph	s. o.
20	II-4-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	II-4-35	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-4-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-4-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	II-4-38	s. o.	m-Ph	s. o.
25	II-4-39	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-5-1	Formel (K)	n. v.	Formel (II-5)
	II-5-2	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-5-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-5-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
30	II-5-5	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-5-6	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-5-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	II-5-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-5-9	s. o.	p-Ph	s. o.
35	II-5-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.

- 49 -

	II-5-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-5-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-5-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	II-5-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-5-15	s. o.	p-Ph	s. o.
5	II-5-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	II-5-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-5-18	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-5-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
10	II-5-20	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-5-21	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-5-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
	II-5-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-5-24	s. o.	p-Ph	s. o.
15	II-5-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
	II-5-26	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-5-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-5-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	II-5-29	s. o.	m-Ph	s. o.
20	II-5-30	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-5-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	II-5-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-5-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-5-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
25	II-5-35	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-5-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-5-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	II-5-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-5-39	s. o.	p-Ph	s. o.
30	II-6-1	Formel (K)	n. v.	Formel (II-6)
	II-6-2	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-6-3	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-6-4	Formel (P)	n. v.	s. o.
	II-6-5	s. o.	m-Ph	s. o.
35	II-6-6	s. o.	p-Ph	s. o.

- 50 -

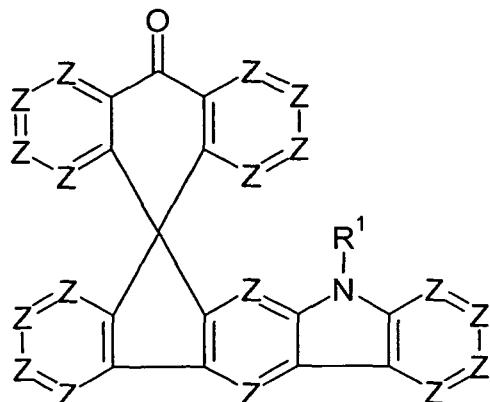
	II-6-7	Formel (S)	n. v.	s. o.
	II-6-8	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-6-9	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-6-10	Formel (H-1)	n. v.	s. o.
5	II-6-11	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-6-12	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-6-13	Formel (H-2)	n. v.	s. o.
	II-6-14	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-6-15	s. o.	p-Ph	s. o.
10	II-6-16	Formel (H-3)	n. v.	s. o.
	II-6-17	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-6-18	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-6-19	Formel (H-4)	n. v.	s. o.
	II-6-20	s. o.	m-Ph	s. o.
15	II-6-21	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-6-22	Formel (H-5)	n. v.	s. o.
	II-6-23	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-6-24	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-6-25	Formel (H-6)	n. v.	s. o.
20	II-6-26	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-6-27	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-6-28	Formel (H-7)	n. v.	s. o.
	II-6-29	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-6-30	s. o.	p-Ph	s. o.
25	II-6-31	Formel (H-8)	n. v.	s. o.
	II-6-32	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-6-33	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-6-34	Formel (H-9)	n. v.	s. o.
	II-6-35	s. o.	m-Ph	s. o.
30	II-6-36	s. o.	p-Ph	s. o.
	II-6-37	Formel (H-10)	n. v.	s. o.
	II-6-38	s. o.	m-Ph	s. o.
	II-6-39	s. o.	p-Ph	s. o.

- 51 -

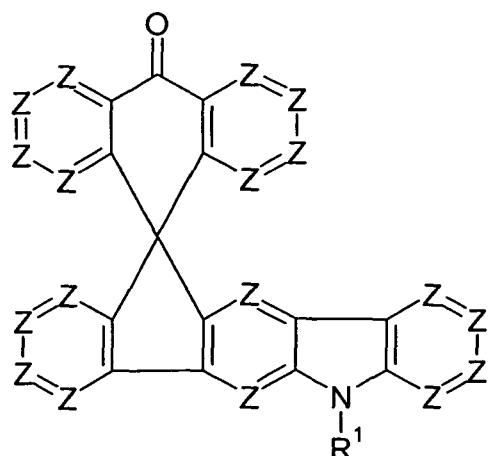
Dabei sind die angegebenen Formeln und die darin auftretenden Symbole wie oben definiert. Weiterhin steht p-Ph für para-Phenylen und m-Ph für meta-Phenylen.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (I) sind die im

5 Folgenden angegebenen Formeln (II-1-A) bis (II-6-A)



Formel (II-1-A)

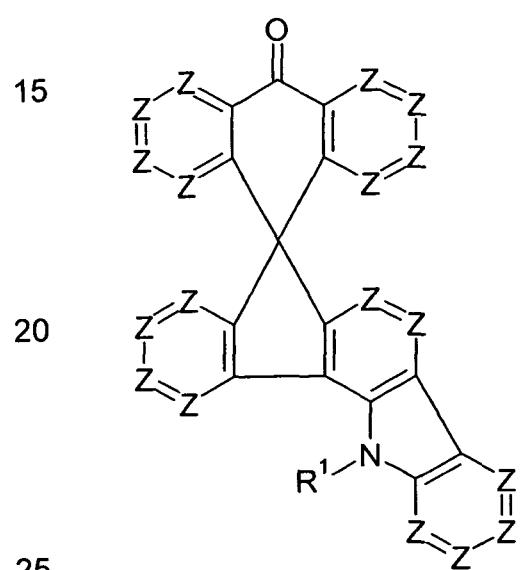
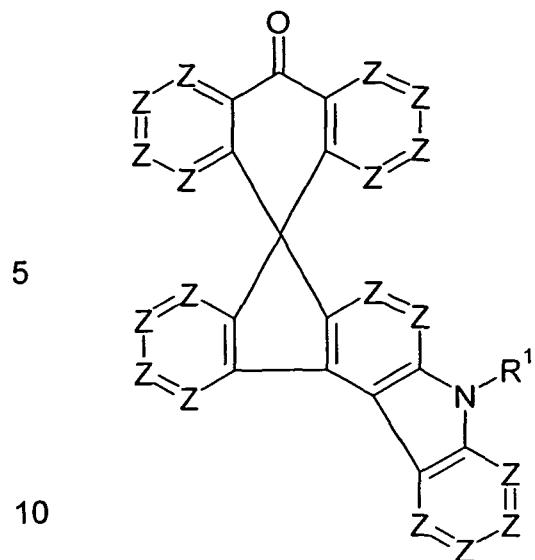


Formel (II-2-A)

30

35

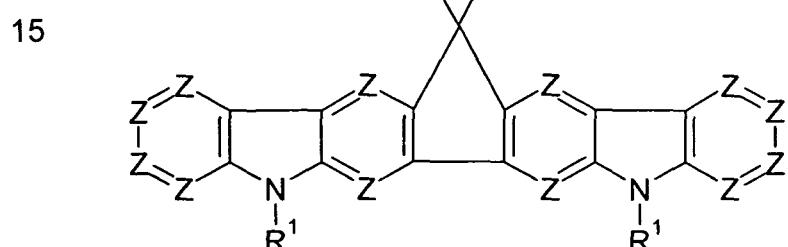
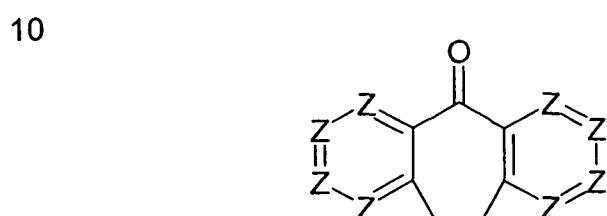
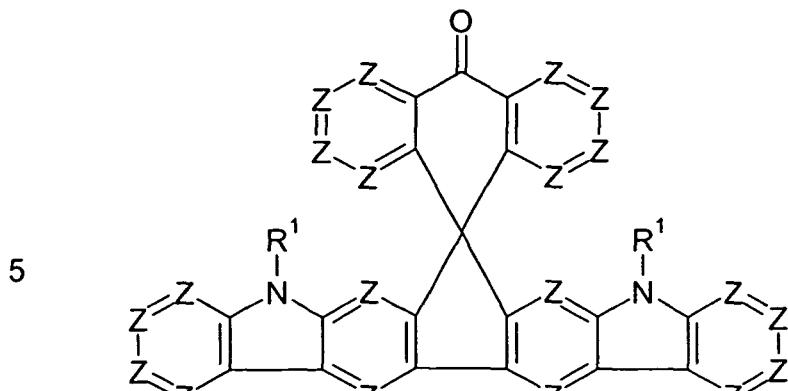
- 52 -



30

35

- 53 -



wobei die auftretenden Symbole wie obenstehend definiert sind und bevorzugt in den oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen vorliegen.

25

Weiterhin ist es bevorzugt, dass nicht mehr als eine Gruppe Z pro aromatischen Ring gleich N ist und die anderen Gruppen Z gleich CR¹ sind. Besonders bevorzugt ist keine Gruppe Z gleich N, so dass alle Gruppen Z gleich CR¹ sind.

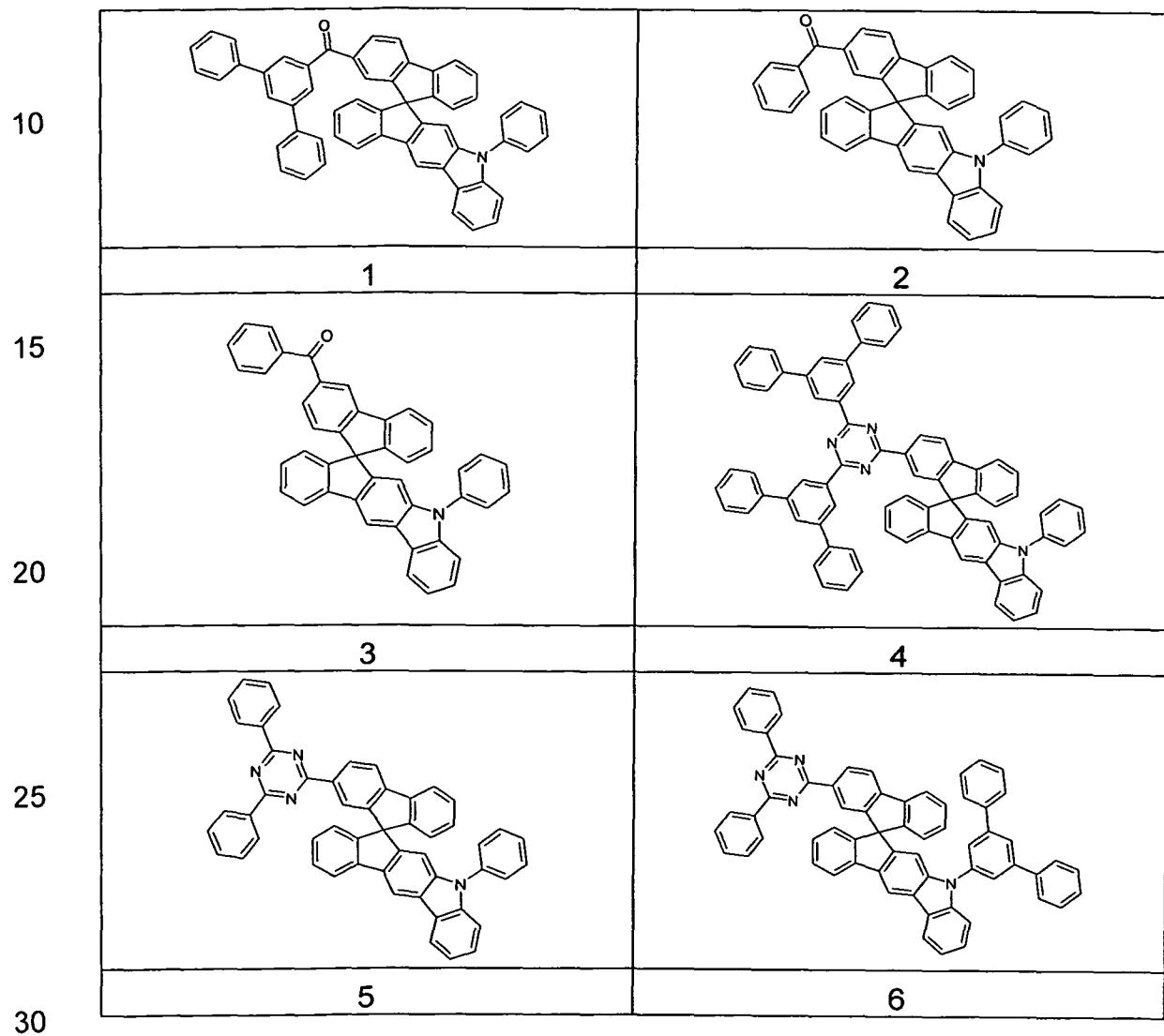
30

Weiterhin bevorzugt stellt der Rest R¹, der an das Stickstoffatom gebunden ist, in den Formeln (II-1-A) bis (II-6-A) keine Heteroarylgruppe mit 6 aromatischen Ringatomen dar. Besonders bevorzugt ist dieser Rest R¹ keine Heteroarylgruppe, keine Ketogruppe, keine Phosphoroxidgruppe und keine Schwefeloxidgruppe.

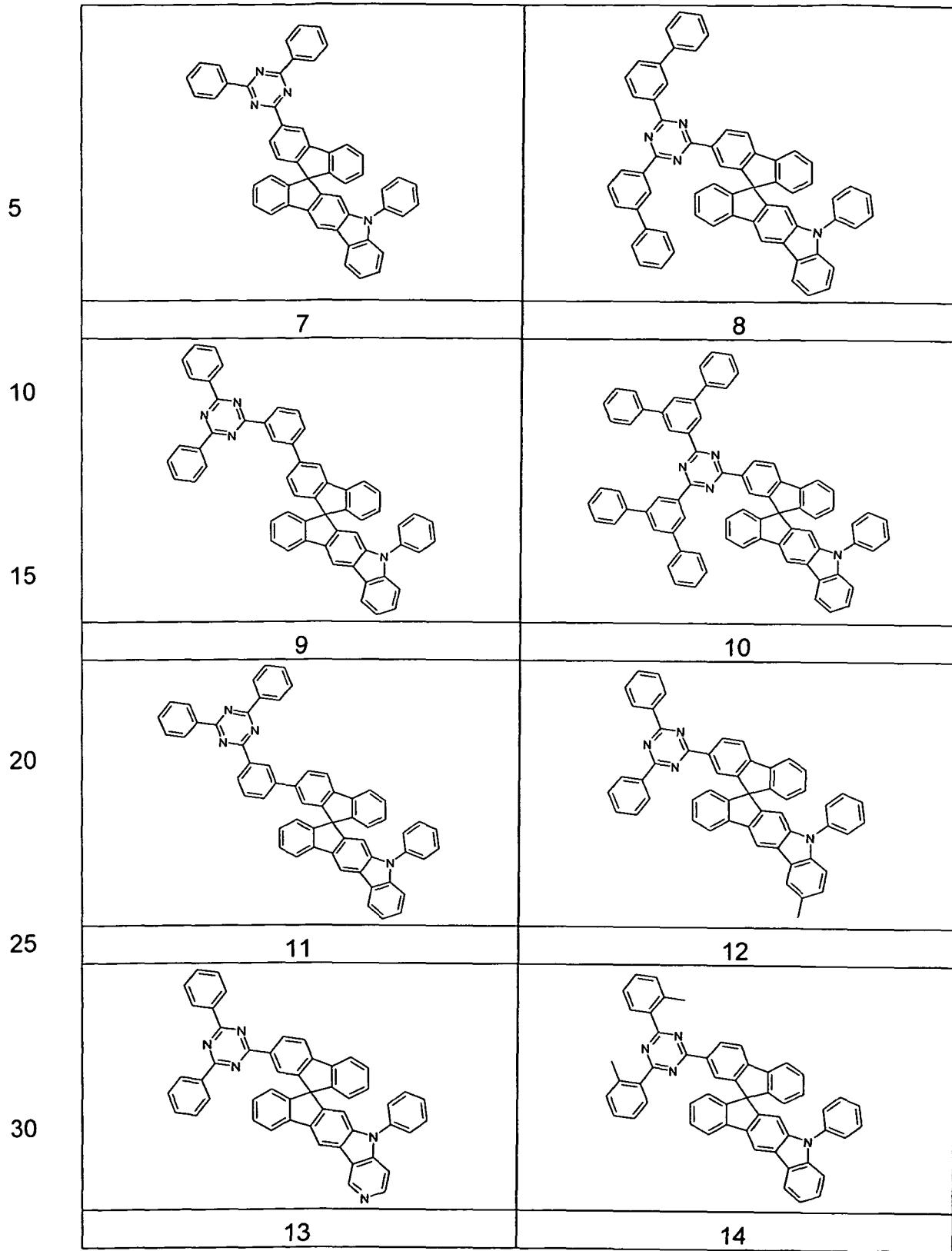
- 54 -

Die in einer obenstehenden Tabelle angegebenen Kombinationen von Gruppen R\* mit Grundgerüsten der Formeln (II-1) bis (II-6) sind identisch bevorzugt für Grundgerüste der Formeln (II-1-A) bis (II-6-A).

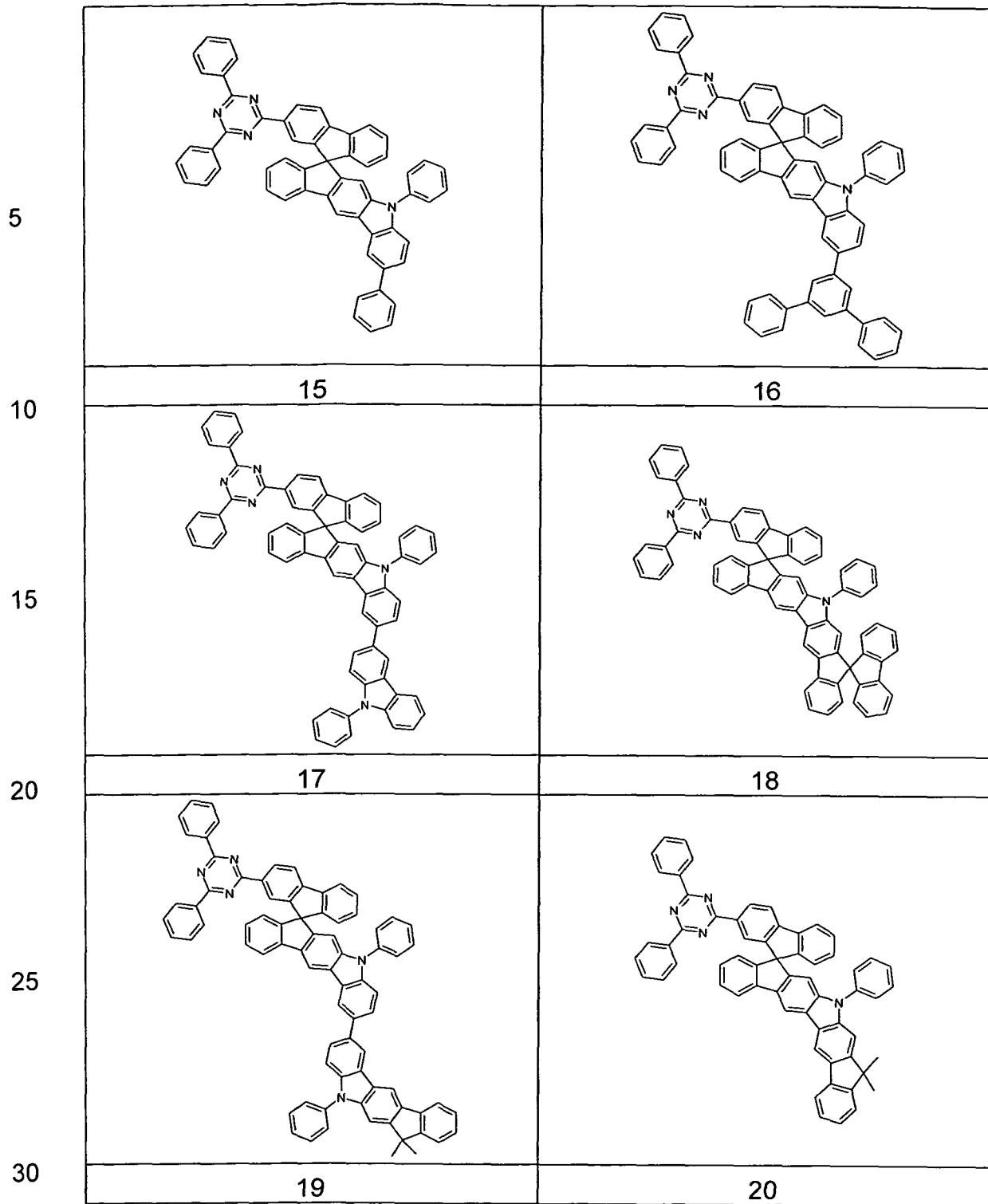
- 5 Beispiele für Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) werden in der folgenden Tabelle gegeben:



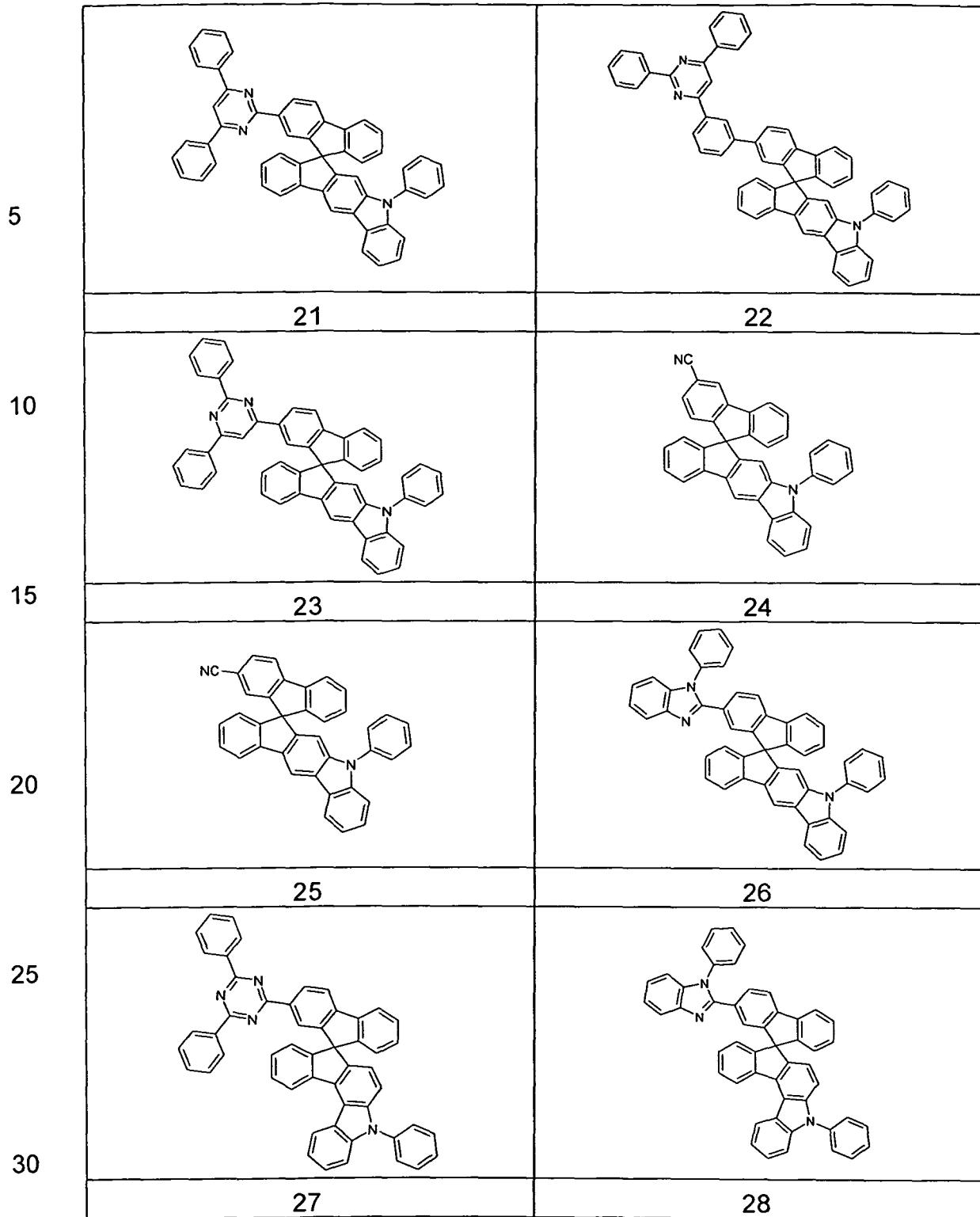
- 55 -



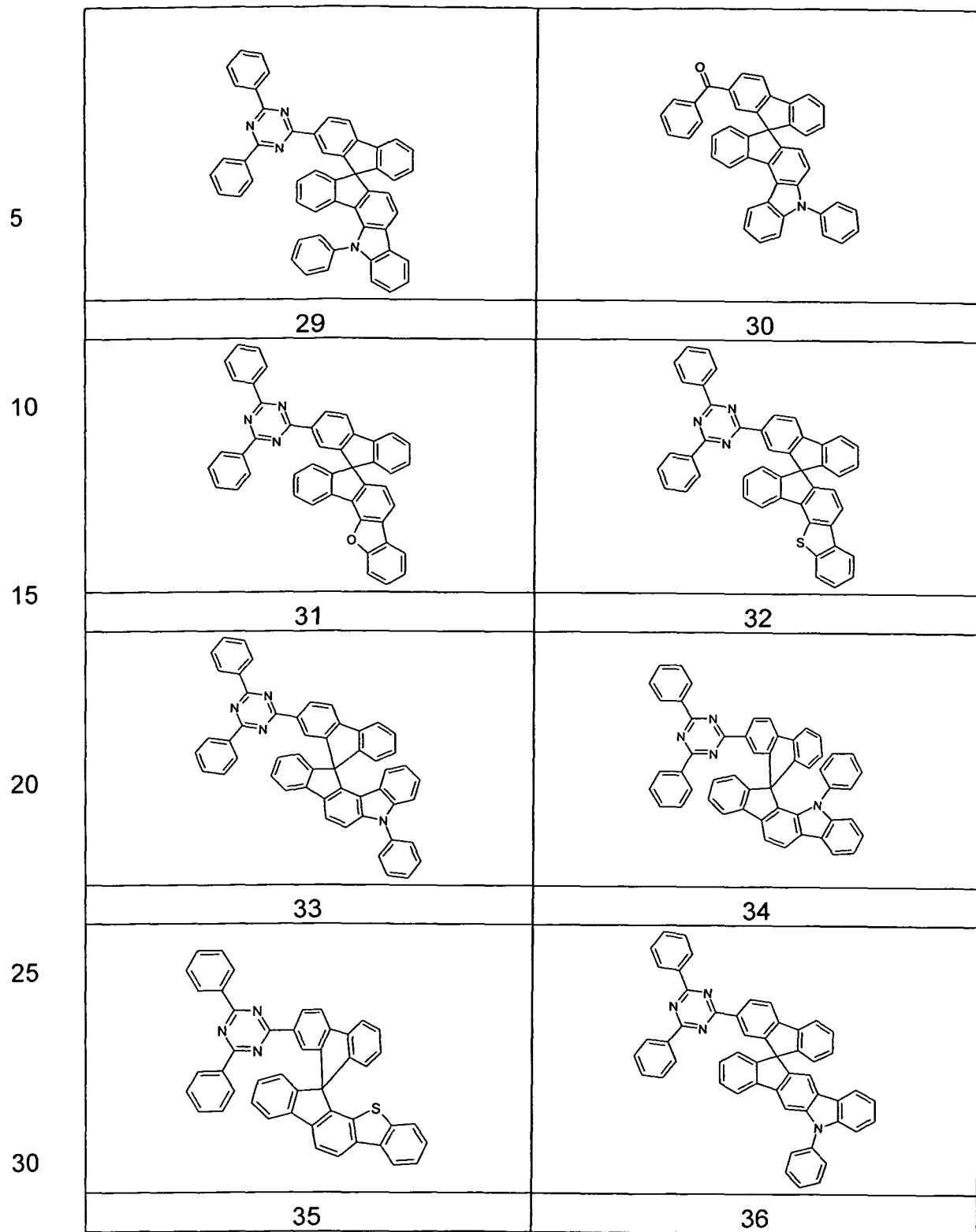
- 56 -



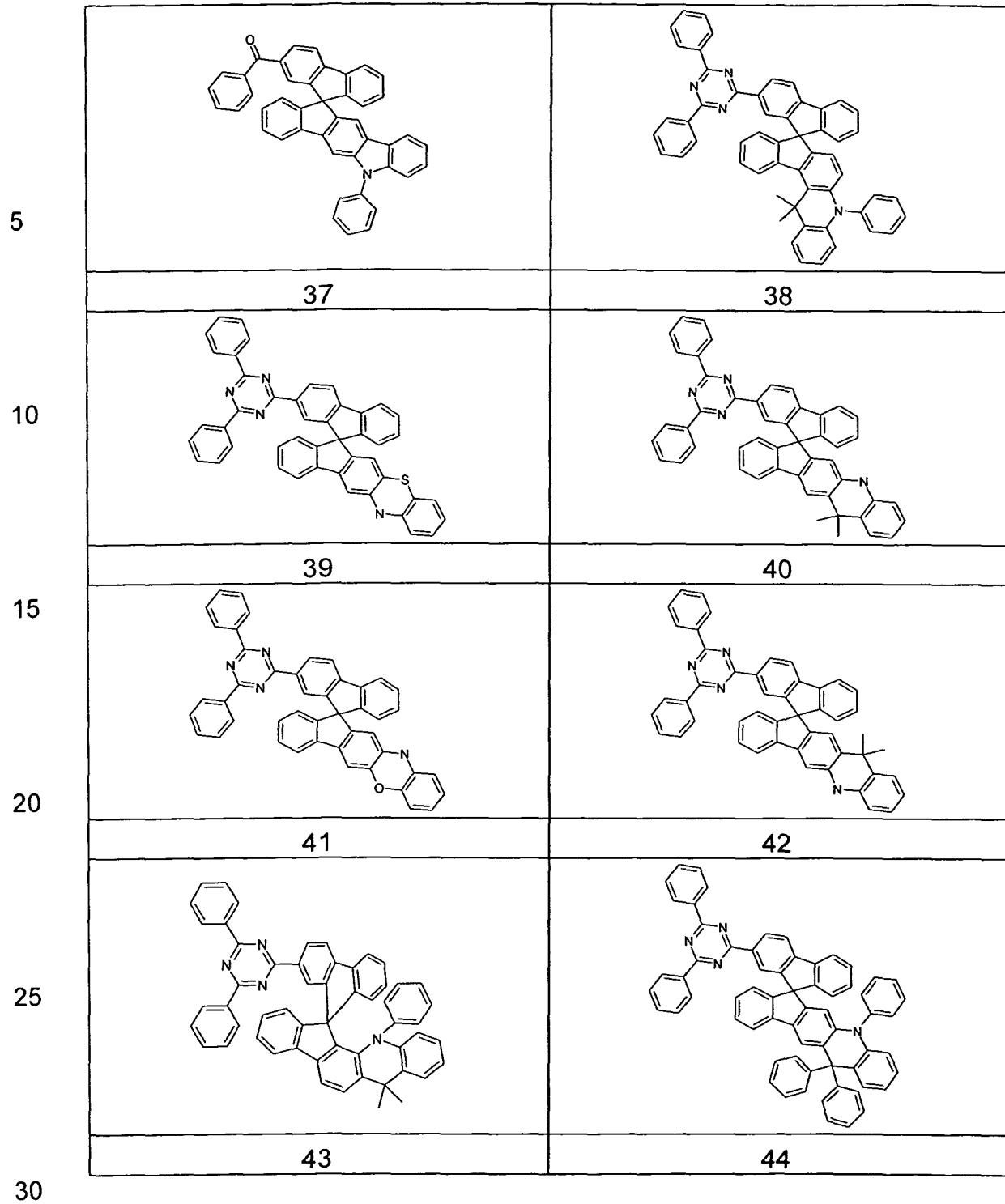
- 57 -



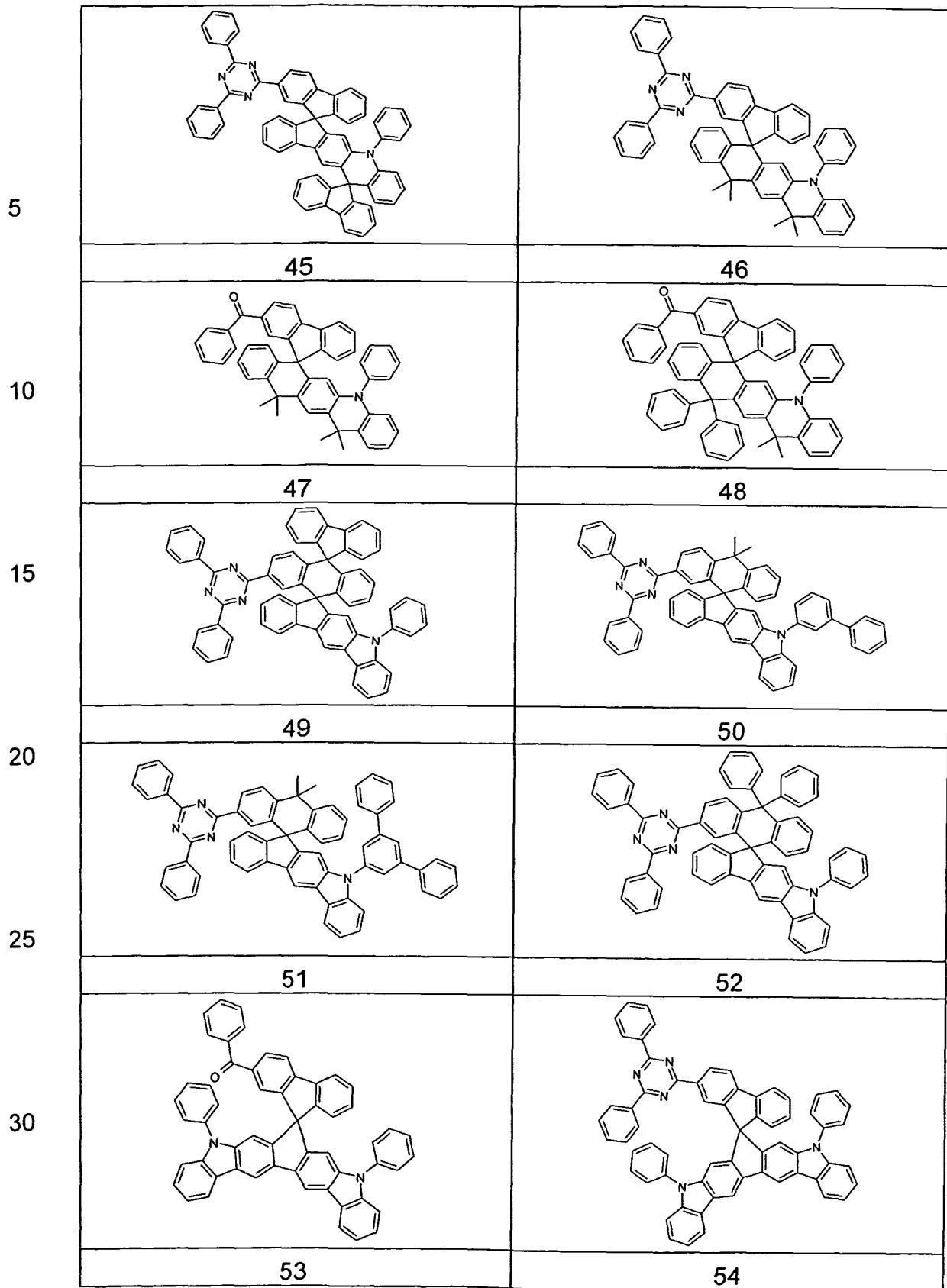
- 58 -



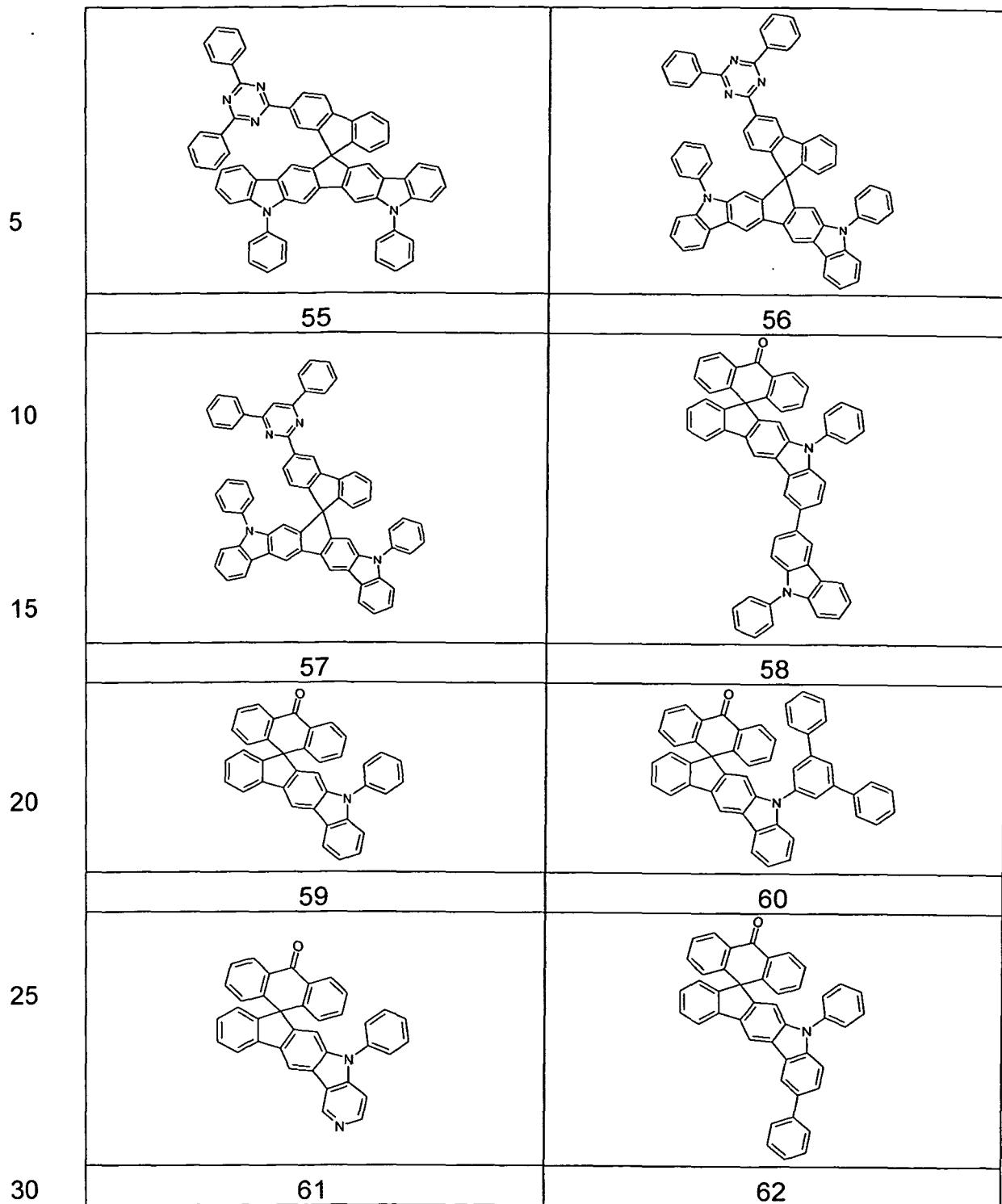
- 59 -



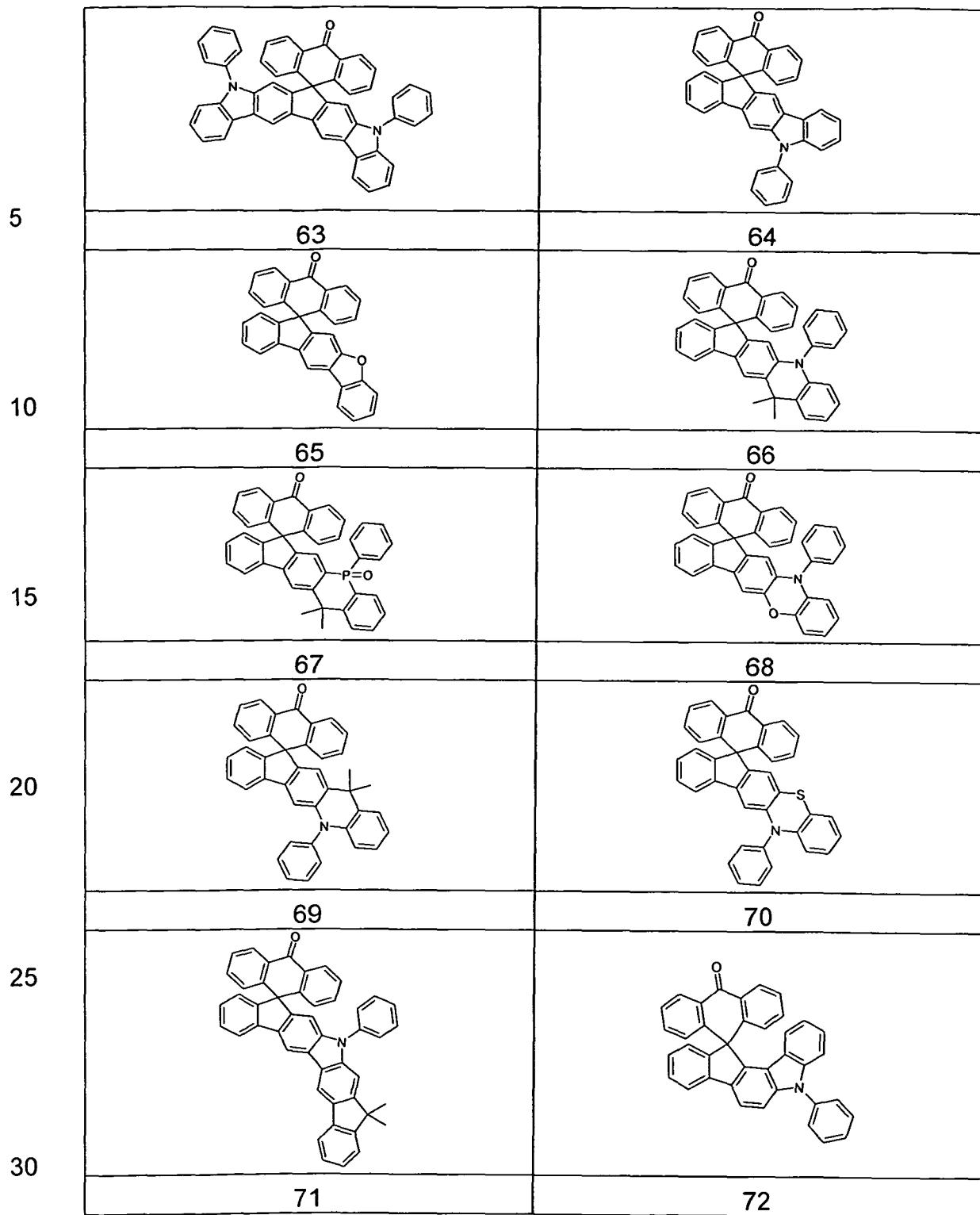
- 60 -



- 61 -

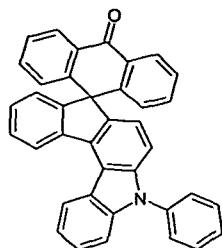


- 62 -

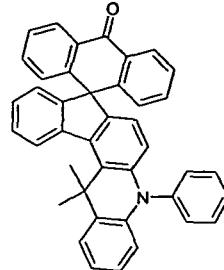


- 63 -

5

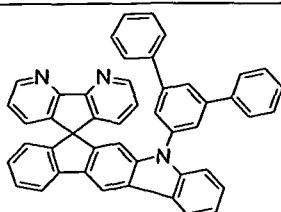


73

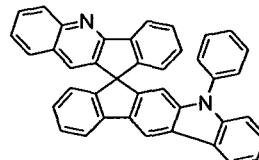


74

10



75



76

Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen kann gemäß im Stand der Technik bekannten Verfahren und Reaktionstypen, beispielsweise Halogenierung, Buchwald-Kupplung und Suzuki-Kupplung erfolgen.

Zwei bevorzugte Syntheseverfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Der Fachmann ist zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen nicht auf die an dieser Stelle offenbarten Verfahren angewiesen, sondern kann im Rahmen seines Fachwissens auf dem Gebiet der organischen Synthese alternative Synthesewege entwickeln und anwenden.

Gemäß dem in Schema 1 gezeigten Syntheseweg wird von einer Spirobifluorenverbindung ausgegangen, welche eine reaktive Gruppe, beispielsweise eine Halogengruppe, und einen Rest R\* trägt. Der Rest R\* stellt eine elektronenarme Gruppe, beispielsweise eine Triazingruppe, ein Keton oder ein Phosphinoxid dar. Ausgangsverbindungen dieser Art sind vielfach in einem oder wenigen Schritten aus kommerziell erhältlichen Verbindungen herstellbar. Explizite Synthesewege für solche Verbindungen werden in den Ausführungsbeispielen gezeigt.

- 64 -

In den zwei folgenden Schritten wird nun über eine Buchwald-Kupplung und anschließende Palladium-katalysierte Zyklisierung die ankondensierte Indol-Gruppe eingeführt. Anstelle dieser Reaktionssequenz können über abweichende Reaktionen auch andere Heteroarylgruppen ankondensiert werden, beispielsweise die in den Tabellenbeispielen wiedergegebenen Strukturen. In einem dritten Schritt wird die freie NH-Funktion über eine Buchwald-Kupplung aryliert.

10

15

20

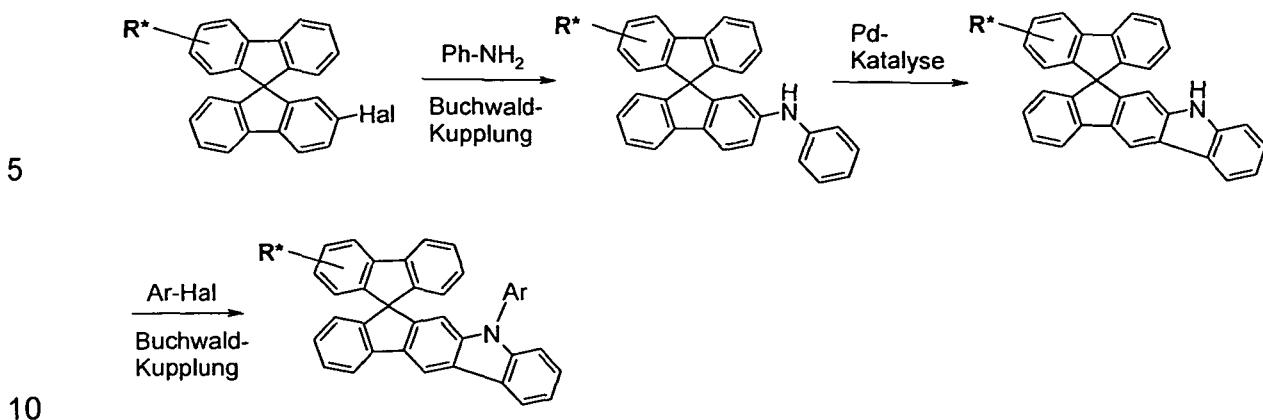
25

30

35

- 65 -

Schema 1



$R^*$  = elektronenarme Gruppe, beispielsweise Triazin, Pyrimidin, Benzimidazol, Keton, Phosphinoxid  
 Hal = Halogenid oder andere geeignete reaktive Gruppe  
 Ar = Aryl- oder Heteroarylgruppe

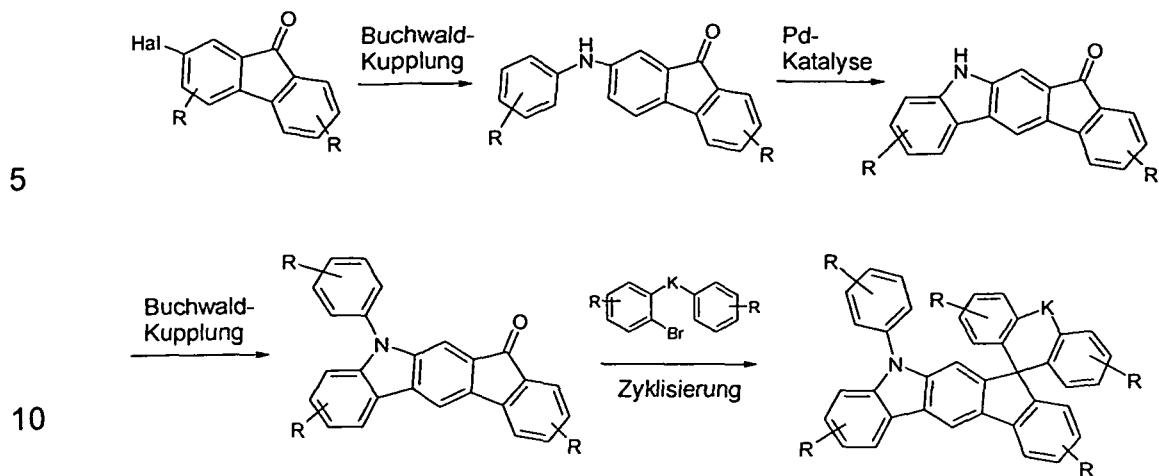
15 Gemäß dem in Schema 2 gezeigten Syntheseweg können erfindungsgemäße Verbindungen hergestellt werden, welche eine modifizierte Spirobifluorengruppe tragen, beispielsweise eine durch eine Keto-Brücke modifizierte Spirobifluorengruppe. Hierzu wird von einem Fluorenderivat ausgegangen, welches eine reaktive Gruppe trägt. Über die oben beschriebene Sequenz von Buchwald-Kupplung und Zyklisierung kann erneut eine Indolgruppe ankondensiert werden. Diese wird, wie ebenfalls bereits oben beschrieben, mittels einer Buchwald-Kupplung aryliert. In einem letzten Schritt wird über eine Zyklisierungsreaktion aus der Fluorenongruppe die modifizierte Spirobifluorengruppe hergestellt. Es ist alternativ möglich, eine andere Ausgangsverbindung als die in  
 20 Schema 2 beschriebene in der Zyklisierungsreaktion einzusetzen. Einige solcher Ausgangsverbindungen sind kommerziell erhältlich. Hierzu sind entsprechende Synthesebeispiele für erfindungsgemäße Verbindungen in den Ausführungsbeispielen beschrieben.  
 25

30

35

- 66 -

Schema 2



Hal = Halogenid oder andere geeignete reaktive Gruppe

R = organischer Rest

K = C=O, P=OR, SO, SO<sub>2</sub>, Einfachbindung

- Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass
- an eine Spirobifluoreengruppe, welche mit einer elektronenarmen Gruppe substituiert ist, eine Heteroarylgruppe ankondensiert wird, oder dass
  - eine Zyklisierungsreaktion durchgeführt wird, über die eine modifizierte Spirobifluoreengruppe erhalten wird.

Bevorzugt ist die oben genannte elektronenarme Gruppe eine Triazingruppe, eine Pyrimidingruppe, eine Benzimidazolgruppe, eine Ketongruppe oder eine Phosphinoxidgruppe.

Weiterhin bevorzugt enthält die modifizierte Spirobifluoreengruppe eine Ketogruppe, eine Phosphinoxidgruppe, eine Sulfoxidgruppe oder eine Sulfongruppe.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als

- 67 -

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

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, mit R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (I) oder (II) 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) oder (II) 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) oder (II) über eine trivale oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivale oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

- 68 -

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

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluoren (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/22026), Spirobifluoren (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 2006/061181), Paraphenylen (z. B. gemäß WO 1992/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689 oder WO 2007/006383), cis- und trans-Indenofluoren (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 2007/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2006/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

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

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

- 69 -

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

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

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, wie z. B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", Reactive & Functional Polymers (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", Materials Science and Technology (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", Scientific American (1995), 272(5), 62-6; WO 2002/067343 A1 und WO 2005/026144 A1.

15 Für die Verarbeitung der Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Miniemulsionen sein.

20 Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Miniemulsion, enthaltend

- 70 -

mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder (II) oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Einheit gemäß Formel (I) oder (II) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in den

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

Die Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektro-

10 lumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Die Verbindungen können, unter anderem abhängig von der Substitution, in unterschiedlichen Funktionen und/oder Schichten eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Verbindungen als Hostmaterialien für phosphoreszierende Emitter und/oder als Elektronentransportmaterialien in einer

15 Elektronentransportschicht und/oder als Lochblockiermaterialien in einer Lochblockierschicht eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) in elektronischen Vorrichtungen.

20 Dabei sind die elektronischen Vorrichtungen bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnpfilmtransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen 25 optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und besonders bevorzugt ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

30 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine elektronische Vorrichtung, enthaltend Anode, Kathode sowie mindestens eine organische Schicht, wobei die organische Schicht mindestens eine Verbindung der Formel (I) oder (II) enthält. Dabei ist die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt aus den oben genannten Vorrichtungen und besonders 35 bevorzugt eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED).

- Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten,
- 5 Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*), Auskopplungsschichten und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und die Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen abhängt und insbesondere auch von der Tatsache, ob es sich um eine fluoreszierende
- 10 oder phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtung handelt. Die in den jeweiligen Schichten und Funktionen bevorzugt eingesetzten Verbindungen werden in späteren Abschnitten explizit offenbart.
- 15
- Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß Formel (I) oder (II) in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend einen oder mehrere phosphoreszierende Dotanden eingesetzt wird. Dabei kann die Verbindung in unterschiedlichen Schichten, bevorzugt in einer Elektronentransportschicht, einer Lochtransportschicht, einer Lochinjektionsschicht oder in der emittierenden Schicht verwendet werden. Die Verbindung gemäß Formel (I) oder (II) kann aber auch erfindungsgemäß in einer elektronischen Vorrichtung, enthaltend einen oder mehrere fluoreszierende Dotanden und keine phosphoreszierenden Dotanden, eingesetzt werden.
- 20
- 25
- 30 Vom Begriff phosphoreszierende Dotanden sind typischerweise Verbindungen umfasst, bei denen die Lichtemission durch einen spin-verbotenen Übergang erfolgt, beispielsweise einen Übergang aus einem angeregten Tripletzustand oder einem Zustand mit einer höheren Spinquantenzahl, beispielsweise einem Quintett-Zustand.
- 35

- Als phosphoreszierende Dotanden eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als 5 phosphoreszierende Dotanden 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.
- 10 Dabei werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.
- Beispiele der oben beschriebenen phosphoreszierenden Dotanden 15 können den Anmeldungen WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende 20 OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind, zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen in 25 OLEDs einsetzen. Weitere Beispiele für geeignete phosphoreszierende Dotanden können der in einem späteren Abschnitt folgenden Tabelle entnommen werden.
- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden 30 die Verbindungen der Formel (I) oder (II) als Matrixmaterial in Kombination mit einem oder mehreren Dotanden, vorzugsweise phosphoreszierenden Dotanden, eingesetzt.
- Unter einem Dotanden wird in einem System enthaltend ein Matrixmaterial 35 und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der

Mischung der kleinere ist. Entsprechend wird unter einem Matrixmaterial in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der größere ist.

Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht beträgt in

5 diesem Fall zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 92.0 und 99.5 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 85.0 und 97.0 Vol.-%.

Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und

10 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 0.5 und 8.0 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 3.0 und 15.0 Vol.-%.

15 Eine emittierende Schicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch Systeme umfassend mehrere Matrixmaterialien (Mixed-Matrix-Systeme) und/oder mehrere Dotanden enthalten. Auch in diesem Fall sind die Dotanden im Allgemeinen diejenigen Materialien, deren Anteil im System der kleinere ist und die Matrixmaterialien sind diejenigen Materialien, deren Anteil im System der größere ist. In Einzelfällen kann jedoch der Anteil eines einzelnen Matrixmaterials im System kleiner sein als der Anteil eines einzelnen Dotanden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die

25 Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) als eine Komponente von Mixed-Matrix-Systemen verwendet. Die Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei verschiedene Matrixmaterialien. Bevorzugt stellt dabei eines der beiden Materialien ein Material mit lochtransportierenden Eigenschaften und das andere Material ein Material mit elektronen-transportierenden Eigenschaften dar. Die gewünschten elektronentransportierenden und lochtransportierenden Eigenschaften der Mixed-Matrix-Komponenten können jedoch auch hauptsächlich oder vollständig in einer einzigen Mixed-Matrix-Komponente vereinigt sein, 30 wobei die weitere bzw. die weiteren Mixed-Matrix-Komponenten andere

35

Funktionen erfüllen. Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können dabei in einem Verhältnis von 1:50 bis 1:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt 1:4 bis 1:1 vorliegen. Bevorzugt werden Mixed-Matrix-Systeme in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt. Genauere Angaben zu Mixed-Matrix-Systemen sind unter anderem in der Anmeldung WO 2010/108579 enthalten.

Die Mixed-Matrix-Systeme können einen oder mehrere Dotanden umfassen. Die Dotandverbindung bzw. die Dotandverbindungen zusammen haben erfindungsgemäß einen Anteil von 0.1 bis 50.0 Vol.-% an der Gesamtmischung und bevorzugt einen Anteil von 0.5 bis 20.0 Vol.-% an der Gesamtmischung. Entsprechend haben die Matrixkomponenten zusammen einen Anteil von 50.0 bis 99.9 Vol.-% an der Gesamtmischung und bevorzugt einen Anteil von 80.0 bis 99.5 Vol.-% an der Gesamtmischung.

Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixkomponenten eines Mixed-Matrix-Systems eingesetzt werden können, sind allgemein die in folgenden Abschnitten aufgeführten bevorzugten Matrixmaterialien. Dabei sind, je nachdem ob ein fluoreszierender oder ein phosphoreszierender Dotand in der emittierenden Schicht vorliegt, jeweils die unten angegebenen bevorzugten Matrixmaterialien für fluoreszierende Dotanden oder die unten angegebenen bevorzugten Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden bevorzugt.

Bevorzugte phosphoreszierende Dotanden zur Verwendung in Mixed-Matrix-Systemen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen sind die in einer folgenden Tabelle aufgeführten phosphoreszierenden Dotanden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (I) oder (II) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransport- oder Elektroneninjektionsschicht eingesetzt. Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierende und/oder

- 75 -

phosphoreszierende Emitter enthalten. Wenn die Verbindung als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, kann es bevorzugt sein, wenn sie dotiert ist, beispielsweise mit Alkalimetallkomplexen, wie z. B. Liq (Lithiumhydroxychinolinat). Auch eignet sich die Kombination der erfindungsgemäßen Verbindung in einer Elektronentransportschicht mit einer Elektroneninjektionsschicht. Als Materialien für die Elektroneninjektionsschicht eignen sich beispielsweise Alkali- oder Erdalkalifluoride, wie z. B. LiF.

5

In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (I) oder (II) als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht eingesetzt. Unter einer Lochblockierschicht wird eine Schicht verstanden, die auf Kathodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt.

10

Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden

15

verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues oder gelbes oder orangefarbenes oder rotes Licht emittieren, wobei die verschiedenen Farben in dieser Ausführungsform der Erfindung zusammen weißes Licht ergeben. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei eine oder mehrere dieser Schichten eine Verbindung gemäß Formel (I) oder (II) enthalten kann und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orangefarbene oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B.

WO 2005/011013). Ebenso eignen sich in solchen Systemen für weiße

20

Emission Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen. Alternativ und/oder zusätzlich können die erfindungsgemäßen Verbindungen in solchen Systemen auch in einer Lochtransportschicht oder Elektronentransportschicht oder in einer anderen Schicht vorhanden sein.

25

30

35

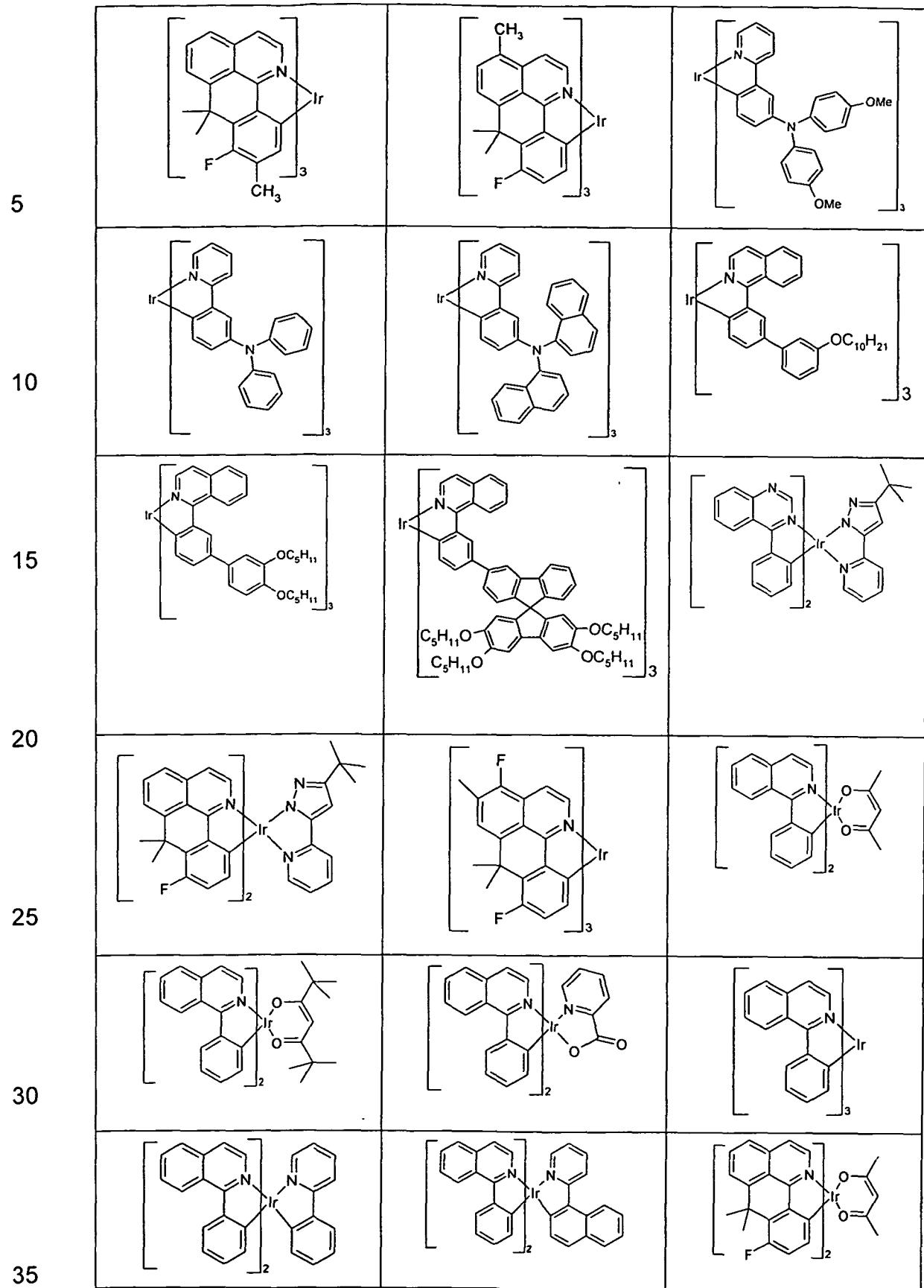
- 76 -

Im Folgenden werden die in den erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen bevorzugt eingesetzten weiteren Funktionsmaterialien aufgeführt.

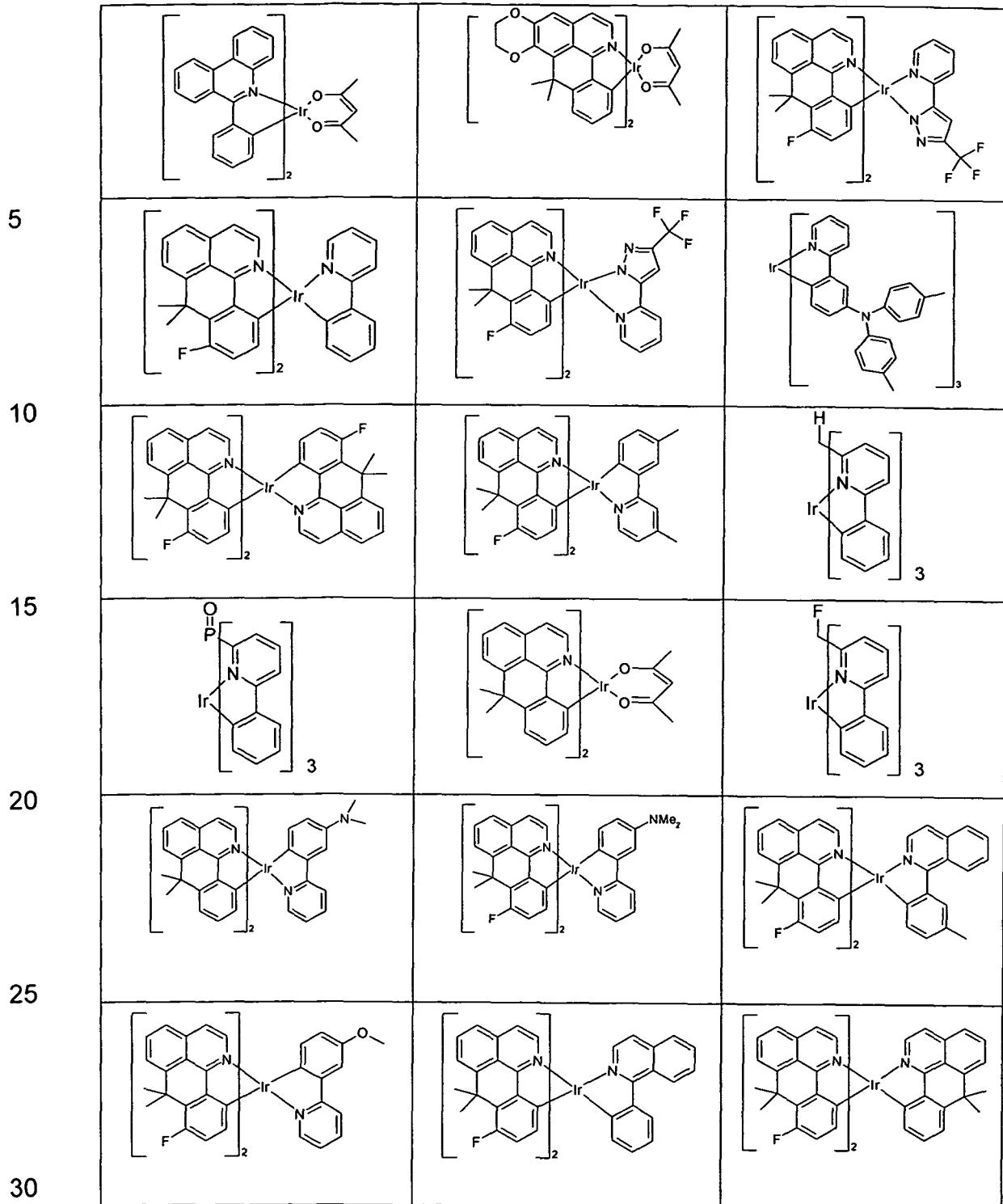
Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen stellen besonders geeignete phosphoreszierende Dotanden dar.

10			
15			
20			
25			
30			

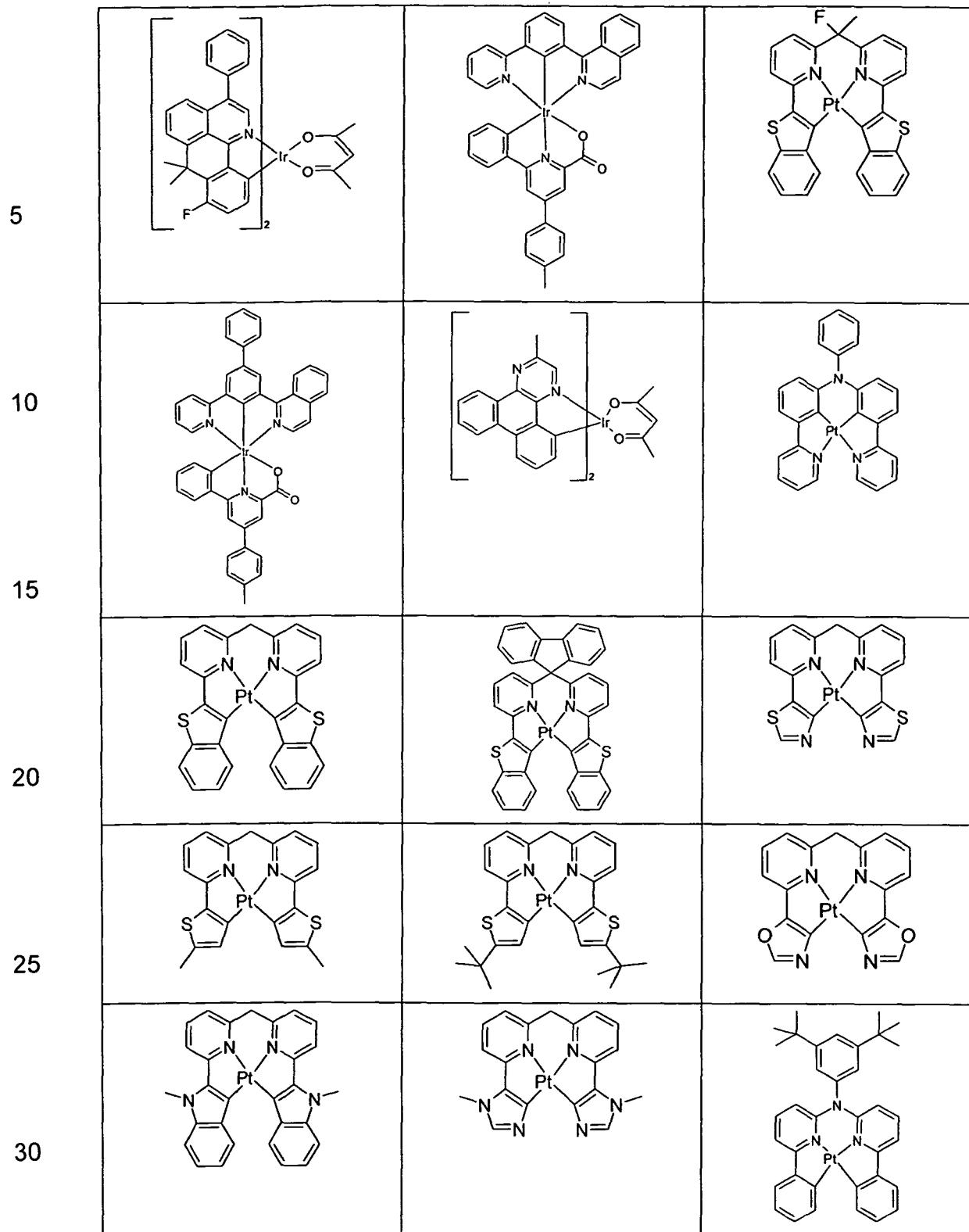
- 77 -



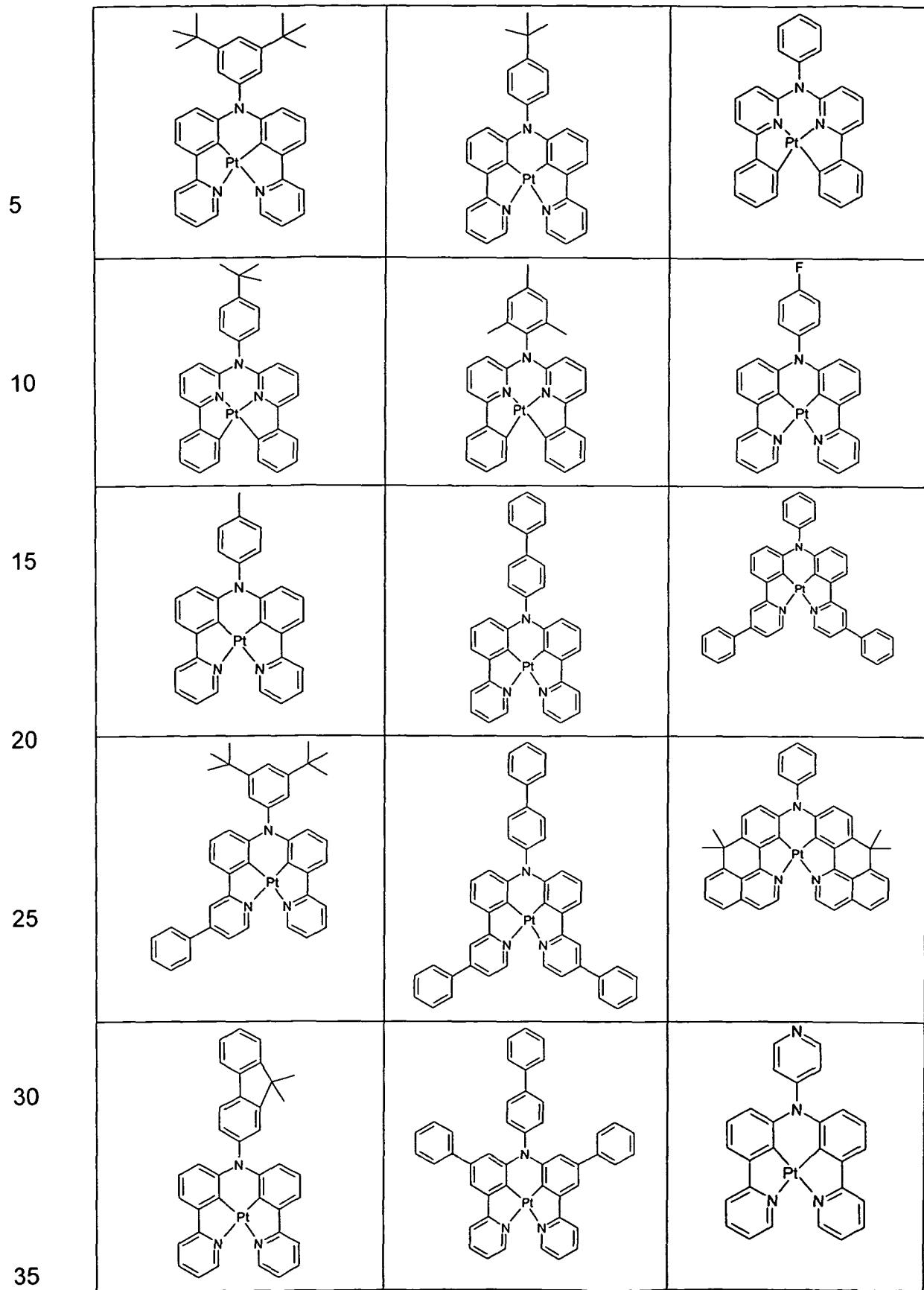
- 78 -



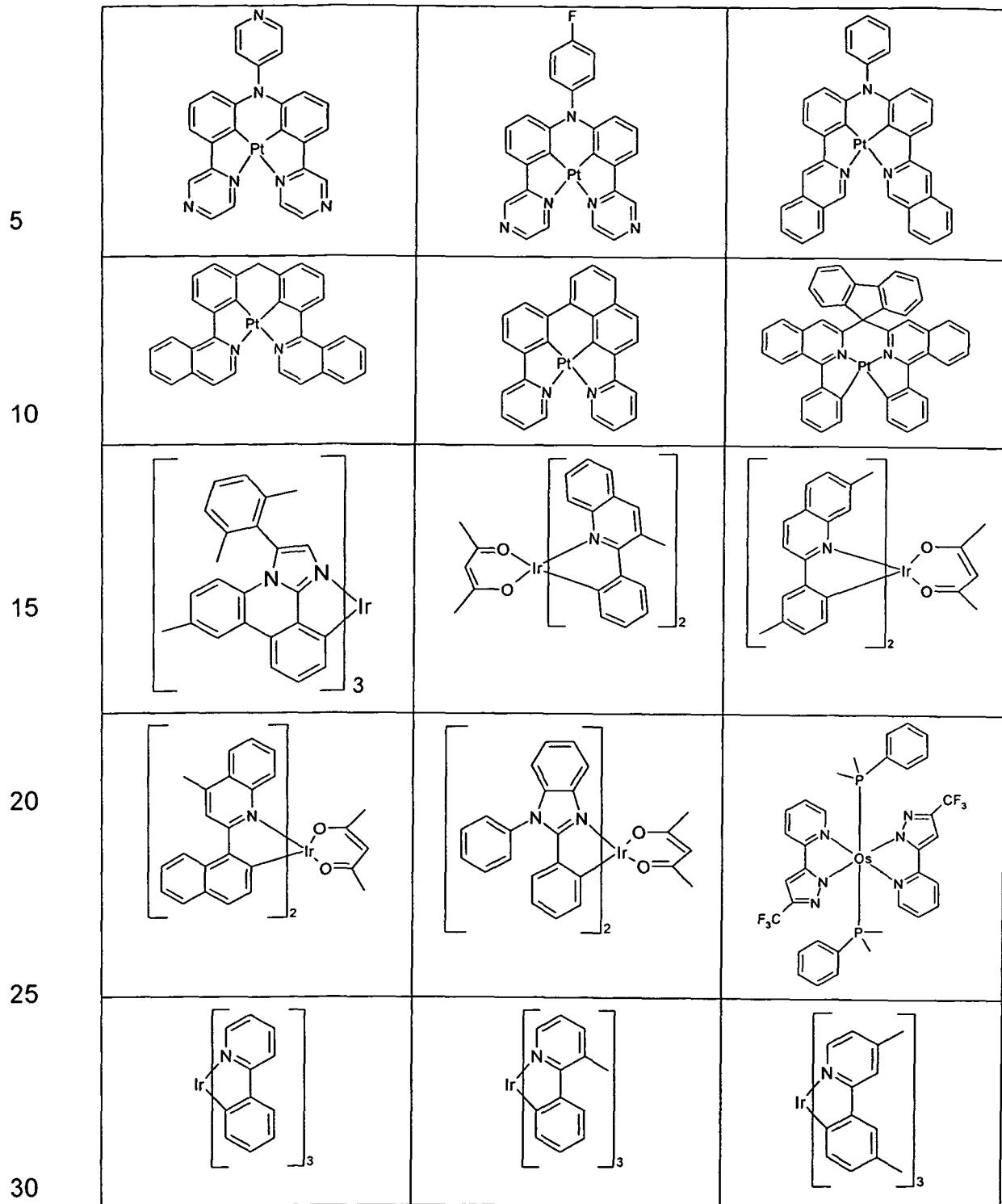
- 79 -



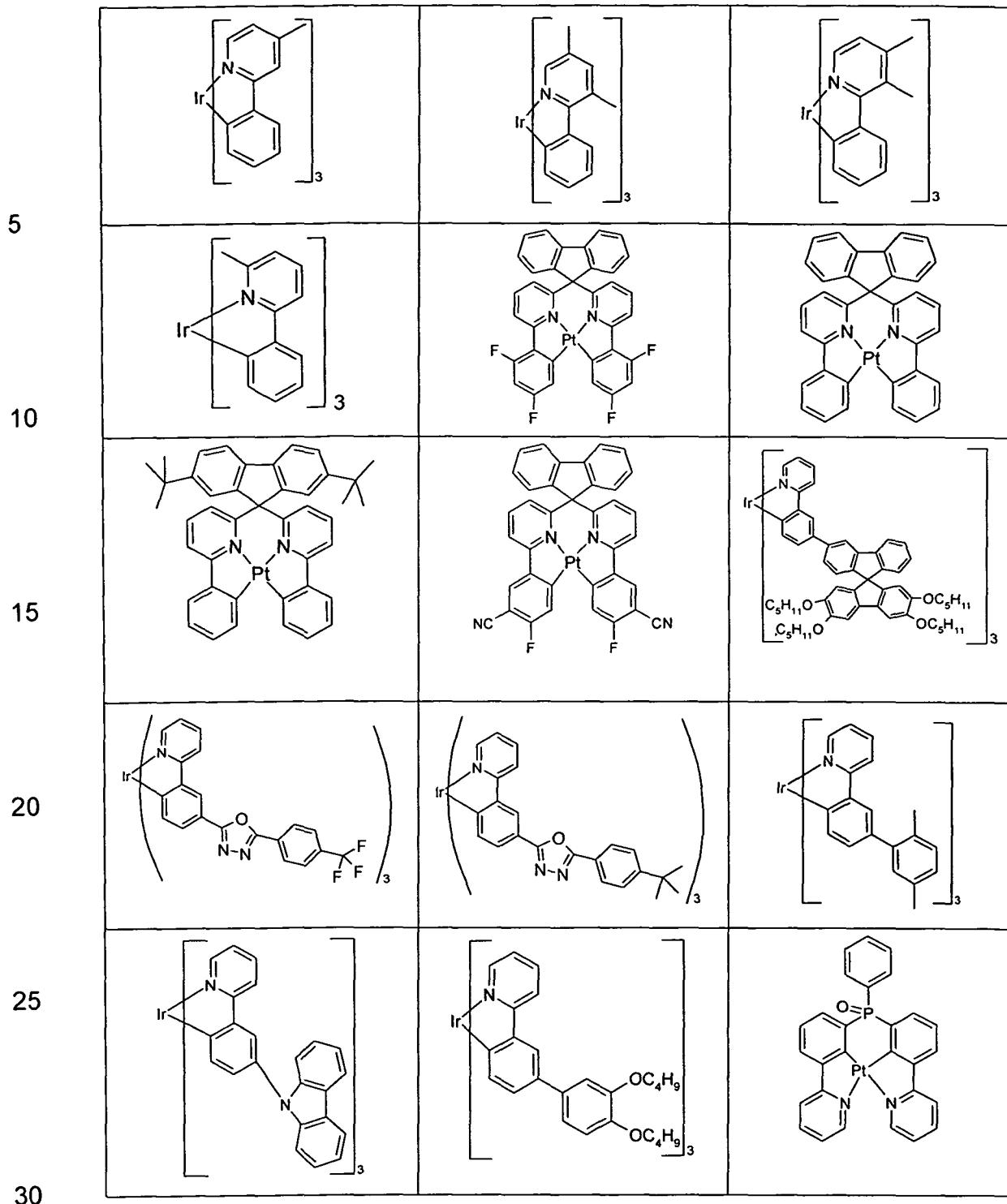
- 80 -



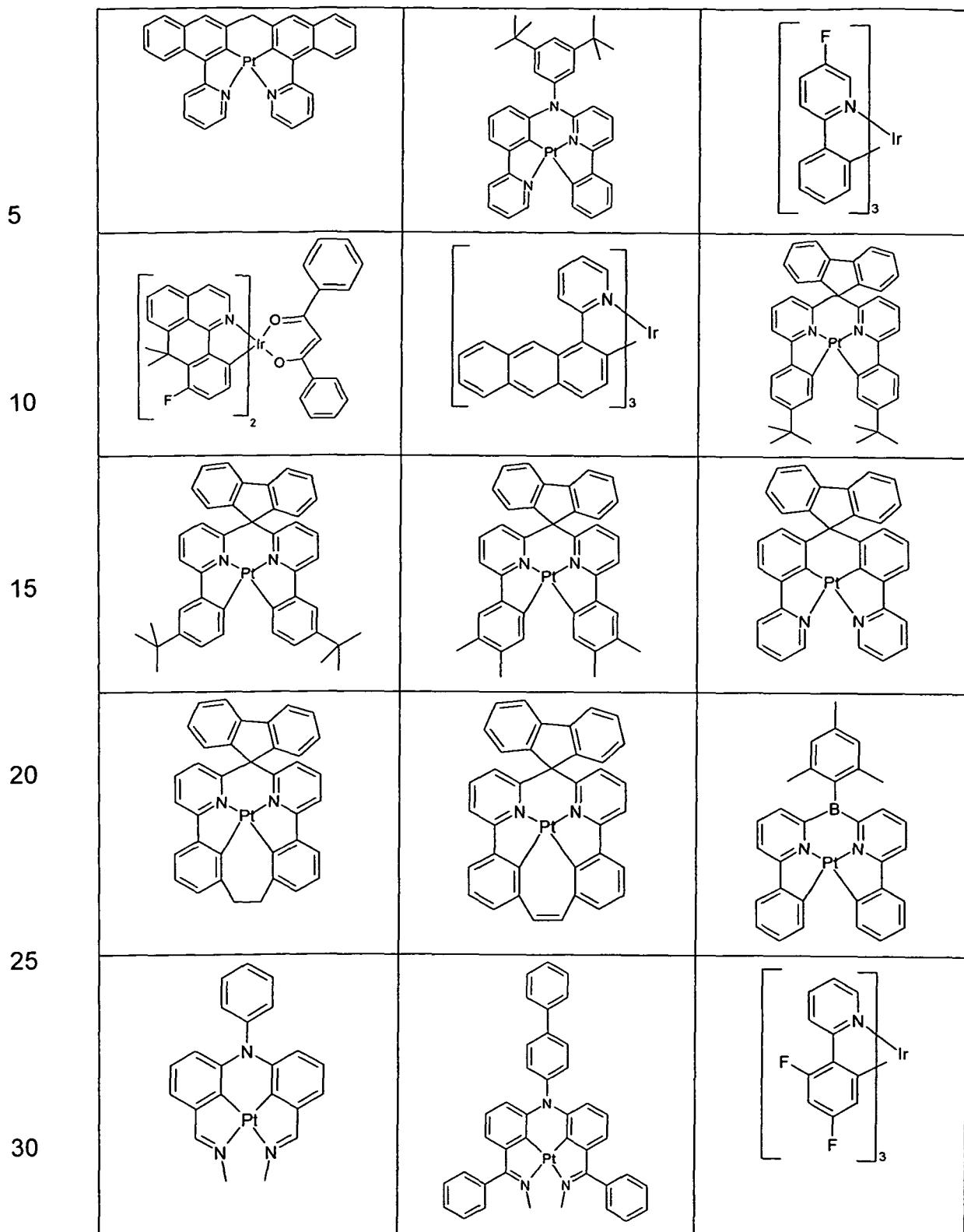
- 81 -



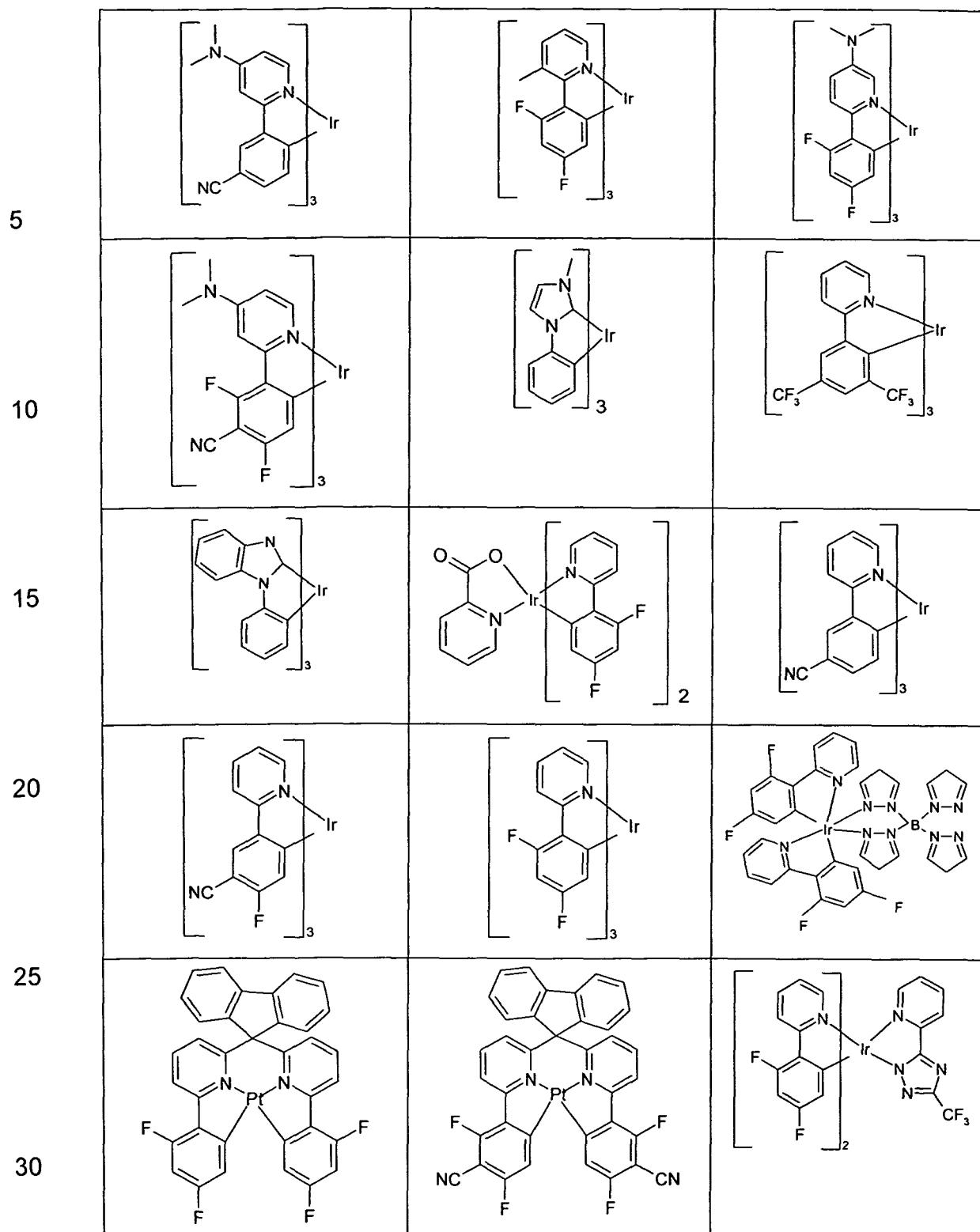
- 82 -

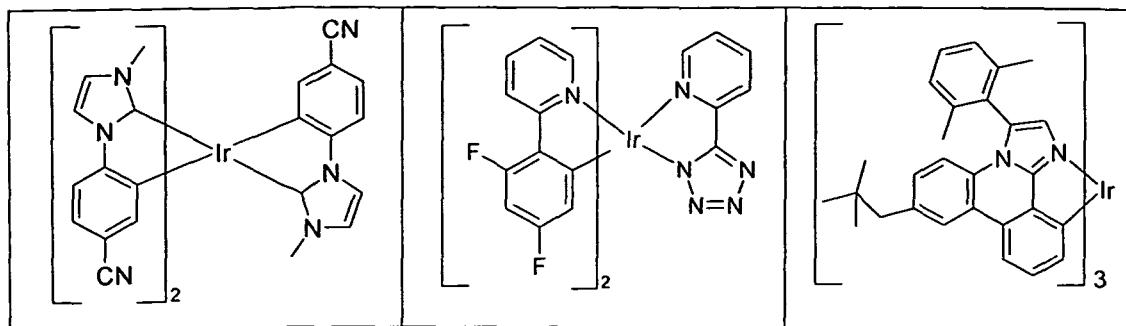


- 83 -



- 84 -





Bevorzugte fluoreszierende Dotanden 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 heteroaromatischen 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 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. 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 fluoreszierende Dotanden sind gewählt aus Indeno-fluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2006/122630, Benzoindeno-fluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoindeno-fluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2007/140847. Beispiele für fluoreszierende Dotanden aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die fluoreszierenden Dotanden, die in WO 2006/000388, WO 2006/058737, WO 2006/000389,

- 86 -

WO 2007/065549 und WO 2007/115610 beschrieben sind. Weiterhin bevorzugt sind die in WO 2010/012328 offenbarten kondensierten Kohlenwasserstoffe. Geeignete fluoreszierende Dotanden sind weiterhin die in JP 2006/001973, WO 2004/047499, WO 2006/098080, WO 2007/065678, US 2005/0260442 und WO 2004/092111 offenbarten

5 Derivate.

Als Matrixmaterialien, bevorzugt für fluoreszierende Dotanden, kommen Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B.

10 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2004/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B.

15 gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 2005/084081 und WO 2005/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 2006/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 2006/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß

20 WO 2008/145239). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind

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

30 Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen aromatische Amine, insbesondere Triarylamine, z. B. gemäß US 2005/0069729, Carbazolderivate (z. B. CBP, N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder  
35 Verbindungen gemäß WO 2005/039246, US 2005/0069729,

JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851, verbrückte  
Carbazolderivate, z. B. gemäß den Anmeldungen WO 2011/088877 und  
WO 2011/128017, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109  
und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710,  
EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, Indolocarbazolderivate, z. B.  
5 gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Ketone, z. B. gemäß  
WO 2004/093207 oder WO 2010/006680, Phosphinoxide, Sulfoxide und  
Sulfone, z. B. gemäß WO 2005/003253, Oligophenylene, bipolare  
Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO  
10 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052,  
Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder  
WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder  
WO 2009/062578, Aluminiumkomplexe, z. B. BAQ, Diazasilol- und  
15 Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-  
Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730 und Aluminiumkomplexe, z. B.  
BAIQ.

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

25 Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen  
oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie  
beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder  
Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen  
sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber,  
30 beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehr-  
lagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen  
weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit  
aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen  
der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Ba/Ag oder Mg/Ag verwendet  
35 werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen

- 88 -

Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.). Weiterhin kann dafür 5 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/Metallocid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) 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 Metallocide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink-Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte 20 Polymere.

Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich versiegelt, da sich die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder 25 Luft verkürzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet 30 werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10<sup>-5</sup> mbar, bevorzugt kleiner 10<sup>-6</sup> mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10<sup>-7</sup> mbar.

- 89 -

- Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall 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 organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.
- 15
- 20 Weiterhin bevorzugt ist es, dass zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein Sublimationsverfahren aufgetragen werden.
- 25 Die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen können in Displays, als Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen sowie als Lichtquellen in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen (z.B. Lichttherapie) eingesetzt werden.
- 30
- 35 Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

- 90 -

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich sehr gut für den Einsatz in einer Elektronentransportschicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.
- 5 2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, führen zu sehr hohen Effizienzen sowie zu langen Lebensdauern. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.
- 10 3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich nicht nur als Matrix für rot und grün phosphoreszierende Verbindungen, sondern auch für blau phosphoreszierende Verbindungen.
- 15 4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatz- und Betriebsspannungen.
- 20 5. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine hohe Temperaturstabilität sowie eine hohe Oxidationsstabilität in Lösung auf und sind somit gut prozessierbar.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Anwendungsbeispiele näher erläutert, wobei die Erfindung nicht auf den Umfang der Beispiele  
25 beschränkt ist.

30

35

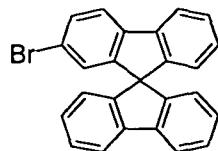
- 91 -

### Ausführungsbeispiele

#### 1. Synthese der Intermediate A bis D

Synthese des Intermediats A:

5



A

10

10.3 mmol 9,9'-Spirobifluoren werden in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und vor Lichteinfall geschützt. 10.3 mmol NBS werden innerhalb 30 min unter Rühren portionsweise zugegeben. Nach 24 h wird die Mischung mit Wasser versetzt. Die organische Phase wird nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird mit MeOH umkristallisiert.

15

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

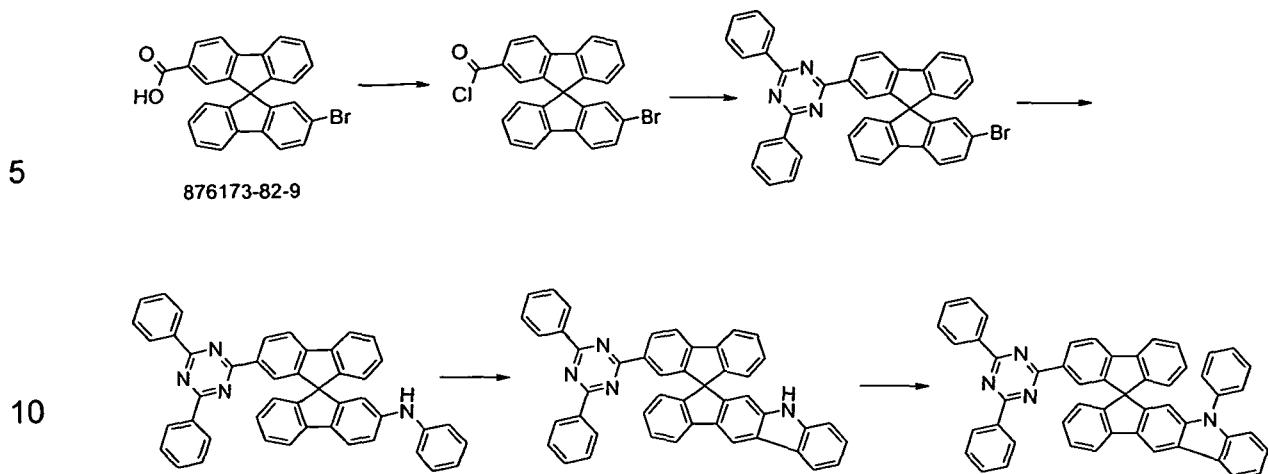
20

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
B	 <b>1125547-88-7</b>		44 %
C	 <b>1174660-93-5</b>		38 %
D	 <b>1092539-80-4</b>		42 %

35

- 92 -

## **2. Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen 1 bis 8**



### **2'-Brom-9H,9'H-[9,9']bifluorenyl-2-carbonsäurechlorid**

- 15 20 ml (274mmol) Thionylchlorid wird mit 0.16 ml DMF bei Raumtemperatur vorgelegt. Dann werden 9 g (20 mmol) 2'-Bromo-9H,9'H-[9,9']bifluorenyl-2-carbonsäure hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei 60 °C gerührt. Danach wird das restliche Thionylchlorid abdestilliert und aus Toluol umkristallisiert.

20 Ausbeute: 9.1 g (19 mmol), 98% d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 97%.

2-(2'-Bromo-9H,9'H-[9,9']bifluorenyl-2-yl)-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin

42 g (89 mmol) 2'-Bromo-9H,9'H-[9,9']bifluorenyl-carbonsäurechlorid, 11.90 g (89 mmol) Aluminiumtrichlorid und 1.9 ml (27 mmol) Thionylchlorid werden in 260 ml Dichlorbenzol suspendiert. Dann werden 19.3 ml (187 mmol) Benzonitril langsam hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei 100 °C gerührt. 9.55 g (179 mmol) Ammoniumchlorid werden hinzugefügt und der Ansatz wird 16 h lang bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung auf 3.5 L Methanol gegeben und 45 min lang gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert.

- 93 -

*[2'-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-9H,9'H-[9,9']bifluorenyl-2-yl]-phenyl-amin*

117 g (183 mmol) 2-(2'-Bromo-9H,9'H-[9,9']bifluorenyl-2-yl)-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin, 20 ml Anilin (220 mmol), 1.5 g DPPF (2.7 mmol), 0.5 g Palladium(II)acetat und 45 g Natrium-tert-butylat (486 mmol) werden in

5 1.5 L Toluol 18 h unter Schutzatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand wird aus Heptan/Essigester umkristallisiert.

10 Ausbeute: 106 g (162 mmol), 89% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 97%.

*12-[2-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-9H-fluoren-9-yl]-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren*

22.8 g (35 mmol) [2'-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-9H,9'H-

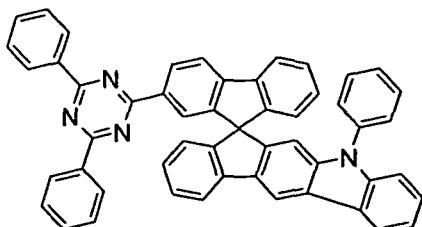
15 [9,9']bifluorenyl-2-yl]-phenyl-amin, 0.4 g Palladium(II)acetat (1.78 mmol) und 0.5 g Kaliumcarbonat (3.62 mmol) werden mit 35 ml Pivalinsäure versetzt und das Gemisch bei 120 °C für 9 h gerührt. Nach dieser Zeit erfolgt die Zugabe von 0.4 g Palladium(II)acetat (1.78 mmol) und das Gemisch wird weiter bei 120 °C für 9 h gerührt. Dann werden 200 ml

20 Dichlormethan und 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert.

25 Ausbeute: 18.2 g (28 mmol), 80% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 97%.

*12-[2-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-9H-fluoren-9-yl]-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren (Beispiel 1)*

30



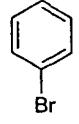
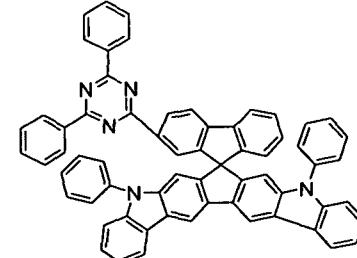
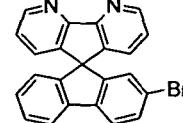
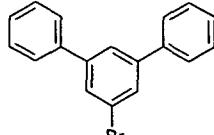
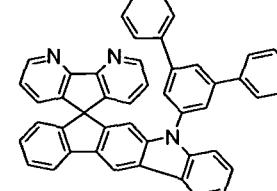
35

- 94 -

69 g (106 mmol) 12-[2-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-9H-fluoren-9-yl]-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 17.8 g (114 mmol) Brombenzol und 30.5 g NaOtBu werden in 1.5 L p-XyloL suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.5 g (2.11 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 1.6 mL einer 1M Tri-tert-butylphosphin-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 ml Wasser gewaschen und anschließend zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99,9%.

Ausbeute: 74 g (102 mmol), 97% d. Th.

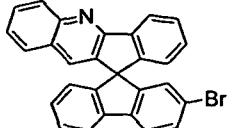
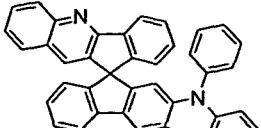
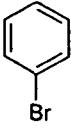
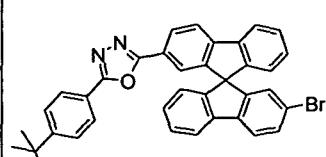
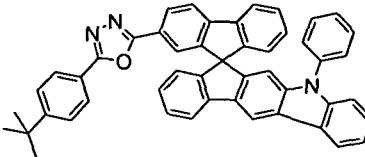
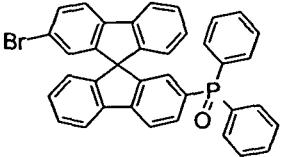
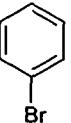
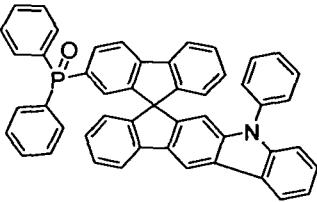
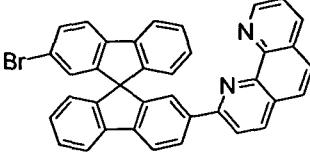
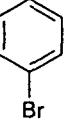
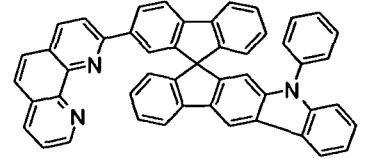
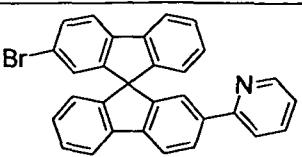
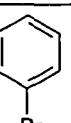
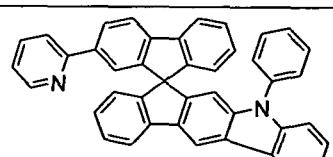
Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

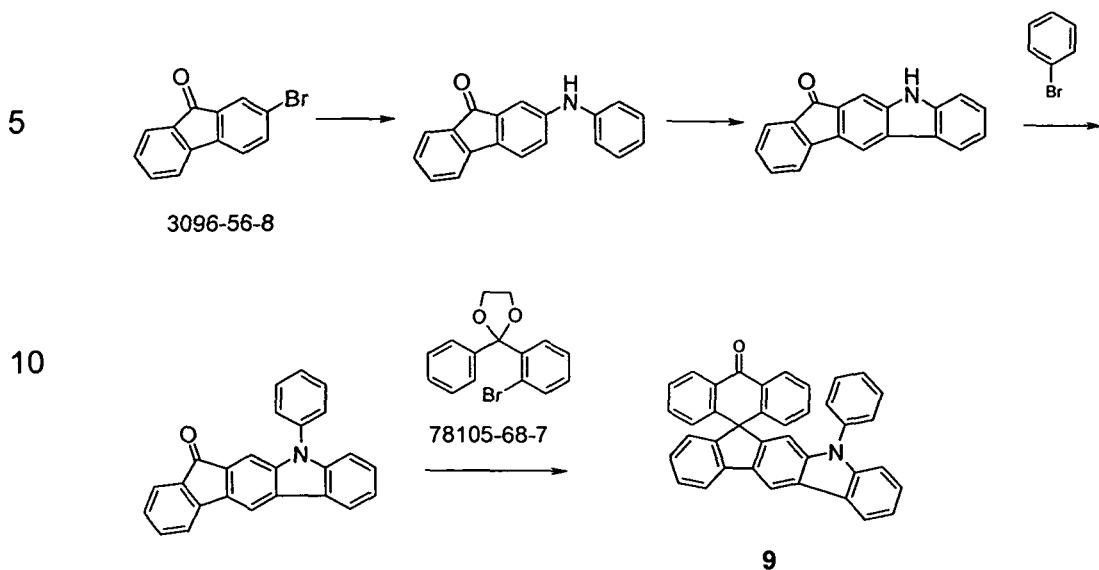
Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus-beute
2	 <b>1233200-68-4</b>	 <b>103068-20-8</b>		59 %
3	 <b>905853-26-1</b>	 <b>103068-20-8</b> Es erfolgen nur die drei letzten Schritte im Schema		66 %

30

35

- 95 -

4	 <b>1262330-86-8</b>			69 %
5		 Es erfolgen nur die drei letzten Schritte im Schema		
10	5  <b>876173-84-1</b>	 Es erfolgen nur die drei letzten Schritte im Schema		54 %
15	6  <b>B</b>	 Es erfolgen nur die drei letzten Schritte im Schema		45 %
20				
25	7  <b>C</b>	 Es erfolgen nur die drei letzten Schritte im Schema		56 %
30	8  <b>D</b>	 Es erfolgen nur die drei letzten Schritte im Schema		49 %
35				



### *2-Phenylamino-fluoren-9-on*

47g (183 mmol) 2-Bromfluorenon, 20 ml Anilin (220 mmol), 1.5 g DPPF (2.7 mmol), 0.5 g Palladium(II)acetat und 45 g Natrium-tert-butylat (486 mmol) werden in 1.5 L Toluol 18 h unter Schutzatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand wird aus Heptan/Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 43 g (159 mmol), 87% d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 97%.

### **10H-10-Aza-indeno[2,1-b]fluoren-12-one**

9.5 g (35 mmol) 2-Phenylamino-fluoren-9-on, 0.4 g Palladium(II)acetat (1.78 mmol) und 0.5 g Kaliumcarbonat (3.62 mmol) werden in 35 ml Pivalinsäure versetzt und das Gemisch bei 120 °C für 9 h gerührt. Nach dieser Zeit erfolgt die Zugabe von 0.4 g Palladium(II)acetat (1.78 mmol) und das Gemisch wird weiter bei 120 °C für 9 h gerührt. Dann werden 200 ml Dichlormethan und 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben. Das Gemisch wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen

35

- 97 -

Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 7.4 g (27 mmol), 79 % d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 97%.

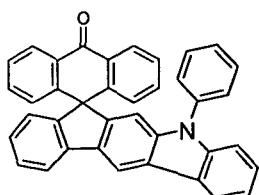
*10-Phenyl-10H-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren-12-on*

5      28.5 g (106 mmol) 10H-10-Aza-indeno[2,1-b]fluoren-12-on, 17.8 g  
 (114 mmol) Brombenzol und 30.5 g  $\text{NaOtBu}$  werden in 1.5 L p-Xylol  
 suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.5 g (2.11 mmol)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$   
 und 1.6 ml einer 1M Tri-tert-butylphosphin-Lösung gegeben. Die  
 10     Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird  
 die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 ml Wasser gewaschen  
 und anschließend zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird mit Toluol  
 heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im  
 Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9%.

Ausbeute: 32 g (95 mmol), 90% d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 97%.

15

*Synthese der Spiroverbindung (Beispiel 9)*



Zu einer Lösung aus 43.6 g (143 mmol) 2-(2-Bromophenyl)-2-phenyl-1,3-Dioxolan, gelöst in 200 ml wasserfreiem THF, werden bei -78 °C 65 ml

25     (160 mmol) n-Butyllithium (2.5 M in Hexan) innerhalb von 30 Minuten zugegeben und dann auf 0 °C gebracht. Mit einer Spritze wird die lithiierte Verbindung in einen Tropftrichter überführt und langsam bei 0 °C in eine Suspension aus 48 g (140 mmol) 10-Phenyl-10H-10-aza-indeno[2,1-

30     b]fluoren-12-on in 30 ml wasserfreiem THF getropft. Die Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und 4 h bei dieser Temperatur gehalten, dann wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 15 ml) extrahiert und die organischen Phasen über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird eine rötliche Flüssigkeit erhalten, welche eine Mischung mehrerer Isomere ist. Die Flüssigkeit wird in 100 ml Eisessig gelöst und

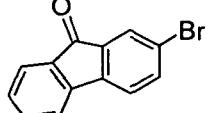
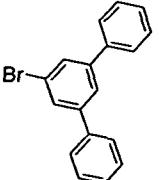
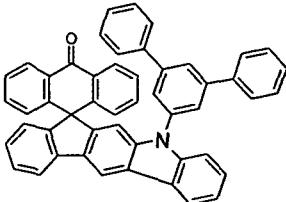
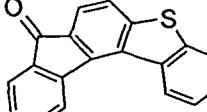
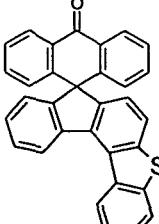
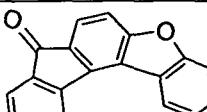
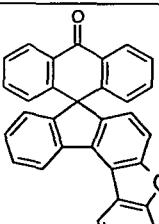
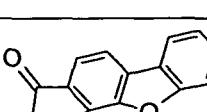
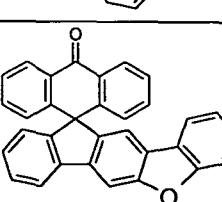
35

- 98 -

unter Rückfluss erhitzt, dann werden wenige Tropfen konzentrierte HCl zugegeben und noch eine weitere Minute unter Rückfluss erhitzt. Es wird Wasser zugegeben, bis sich eine Trübung bildet, dann wird die Mischung auf Raumtemperatur gekühlt und filtriert. Die saure wässrige Phase wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

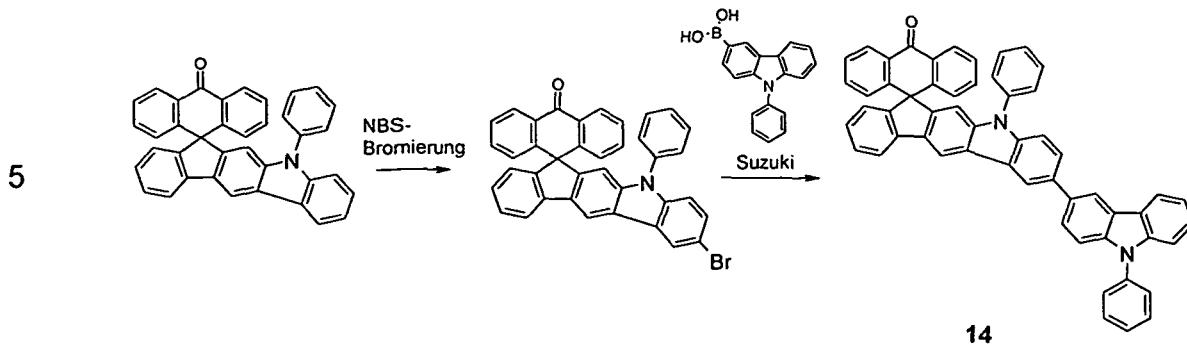
5 Anschließend wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.  
Ausbeute: 34 g (68 mmol), 50% d. Th., Reinheit nach <sup>1</sup>H-NMR ca. 93%.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

10	Bsp.	<b>Edukt 1</b>	<b>Edukt 2</b>	<b>Produkt</b>	Aus-beute
15	10	 <b>3096-56-8</b>			72 %
20	11	 <b>354816-92-5</b>	es erfolgt nur der letzte Umsetzungsschritt im Schema		68 %
25	12	 <b>354816-91-4</b>	es erfolgt nur der letzte Umsetzungsschritt im Schema		72 %
30	13	 <b>121073-95-8</b>	es erfolgt nur der letzte Umsetzungsschritt im Schema		70 %

- 99 -

#### 4. Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen 14-17



10 *NBS-Bromierung:*

Es werden 20.4 g (40.18 mmol) des Indenocarbazol-Derivats (Beispiel 9) in 450 mL Acetonitril suspendiert und bei -20°C portionsweise mit 7.15 g (40.18 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt, so dass die Reaktions-temperatur nicht über -20°C steigt. Es wird für 18 h nachgerührt. Dabei lässt man die Temperatur auf RT kommen. Die Reaktionsmischung wird anschließend einrotiert, mit Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Es wird getrocknet, eingeengt und anschließend aus Toluol bis auf eine Reinheit von 99.0% umkristallisiert. Man erhält 19 g (81%) des Produkts als weißen Feststoff.

20

*Suzuki-Reaktion (Synthese der Verbindung 14):*

12 g (42 mmol) (9-Phenyl-carbazol-3yl)boronsäure und 30 g (52.4 mmol) des in 2-Position bromierten Indenocarbazol-Derivats (CAS 854952-58-2) werden in einem entgasten Gemisch aus 135 mL Wasser, 315 mL Dioxan und 315 mL Toluol gelöst und mit 5.33 g (50.31 mmol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt. Die Reaktionsmischung wird ent gast und es wird mit 0.96 g (0.84 mmol) Pd-Tetrakis-Triphenylphosphin-Katalysator versetzt. Es wird für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Dichlormethan versetzt (heterogenes Gemisch), die Wasserphase wird abgetrennt und die organische Phase wird mit Toluol azeotrop eingeengt. Das Reaktionsprodukt wird aus DMSO kristallisiert und man erhält 29 g (67%) des Produkts mit einer Reinheit von 99.98% als weißen Feststoff.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

35

- 100 -

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus-beute
15		 128388-54-5		79 %
16				81 %
17				77 %

20

## 5. Device-Beispiele: Herstellung der OLEDs

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

In den folgenden Beispielen V1-E19 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Clevios Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert, nach dem Aufschleudern 10 min

35

- 101 -

bei 180° an Luft getrocknet). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Optionale  
5 Lochinjektionsschicht (HIL) / Lochtransportschicht (HTL) / Optionale Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / Optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / Optionale Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die 10 zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie ST1:2:TEG1 (65%:25%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material ST1 in einem Volumenanteil von 65%, das Material 2 in einem Anteil von 25% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht 15 vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung aus zwei Materialien bestehen.  
20

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die 25 Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik, sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer 30 Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die 35 bei 1000 cd/m<sup>2</sup> erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup>.

- 102 -

Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei einem Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte L0 auf einen gewissen Anteil L1 absinkt. Eine Angabe von L0 = 4000 cd/m<sup>2</sup> und L1 = 80% in Tabelle 2 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Anfangsleuchtdichte von 5 4000 cd/m<sup>2</sup> auf 3200 cd/m<sup>2</sup> absinkt.

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiele V1-V5 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E19 zeigen Daten von OLEDs mit 10 erfindungsgemäßen Materialien.

Im folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der in Tabelle 2 gezeigten 15 Daten darstellt.

**Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden**

Bei Verwendung von Materialien gemäß dem Stand der Technik, welche 20 zwischen der Spiro-Einheit und der elektronenziehenden Einheit ein Anthracen enthalten, erreicht man bei grüner Emission 8.1% und bei roter Emission 6.7% externe Quanteneffizienz. Die Lebensdauer bei einer Startleuchtdichte von 10000 cd/m<sup>2</sup> (grün, Abfall auf 70%) bzw. 4000 cd/m<sup>2</sup> (rot, Abfall auf 80%) liegt deutlich unter 100 h (Beispiele V1, V2). Diese 25 Werte sind für phosphoreszente Dotanden sehr gering, was z.B. das Beispiel E2 mit erfindungsgemäßen Materialien zeigt: Es lassen sich mit den erfindungsgemäßen Verbindungen externe Quanteneffizienzen über 17% und Lebensdauern von über 250 h erreichen.

30 Ähnliche Verhältnisse ergeben sich, wenn man das Material S1 in Kombination mit einem zweiten Material in einem Mixed Matrix System verwendet (vgl. Beispiele V3, V4, E3, E5, E13, E14, E19).

Mit Materialien gemäß dem Stand der Technik, bei welchen die 35 elektronenarme Gruppe (z. B. ein Triazin) an der Carbazoleinheit der

- 103 -

Verbindung gebunden ist, erhält man bereits gute Leistungsdaten. Mit einer solchen Verbindung IC4 beispielsweise erreicht man eine externe Quanteneffizienz von fast 15%, eine Leistungseffizienz von 44 lm/W und eine Lebensdauer von 220 h. Bindet die elektronenarme Gruppe wie bei den erfindungsgemäßen Materialien jedoch an die Spirobifluoreneinheit, so erhält man eine deutliche Verbesserung der Leistungseffizienz um 25%, die externe Quanteneffizienz steigt um etwa 10%, die Lebensdauer um etwa 30% und die Betriebsspannung verbessert sich um 0.4 V (Beispiele V5, E1).

5

10

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HIL Dicke	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
15	V1	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	S1:TEG1 (90%:10%) 30nm	—	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm
	V2	—	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	S1:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	V3	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	ST1:S1:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	V4	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	S1:IC3:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	V5	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC4:TEG1 (90%:10%) 30nm	—	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm
	E1	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	1:TEG1 (90%:10%) 30nm	—	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm
	E2	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	—	1 40nm
	E3	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	ST1:2:TEG1 (65%:25%:10%) 40nm	ST1 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 25nm
	E4	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
20	E5	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:3:TEG1 (25%:65%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E6	—	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	4:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E7	—	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	6:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E8	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	—	7 40nm
	E9	—	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	7:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
25	E10	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	8:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E11	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	9:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E12	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	10:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E13	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	11:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E14	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	12:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
30	E15	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	13:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E16	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	14:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E17	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	15:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E18	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	16:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E19	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	17:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
35	E20	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	18:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E21	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	19:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E22	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	20:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E23	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	21:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
	E24	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	22:TER1 (92%:8%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm

- 104 -

	E10	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	9:TEG1 (90%:10%) 30nm	—	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	—
5	E11	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	9:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	—
	E12	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	10:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	—
	E13	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	11:IC3:TEG1 (65%:25%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	—
10	E14	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	12:IC3:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	—
	E15	—	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	13:TER1 (90%:10%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	—
	E16	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	16:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	—
	E17	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	17:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	—
15	E18	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	14:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	—
	E19	—	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC2:14:TEG1 (40%:50%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	—

Tabelle 2: Daten der OLEDs

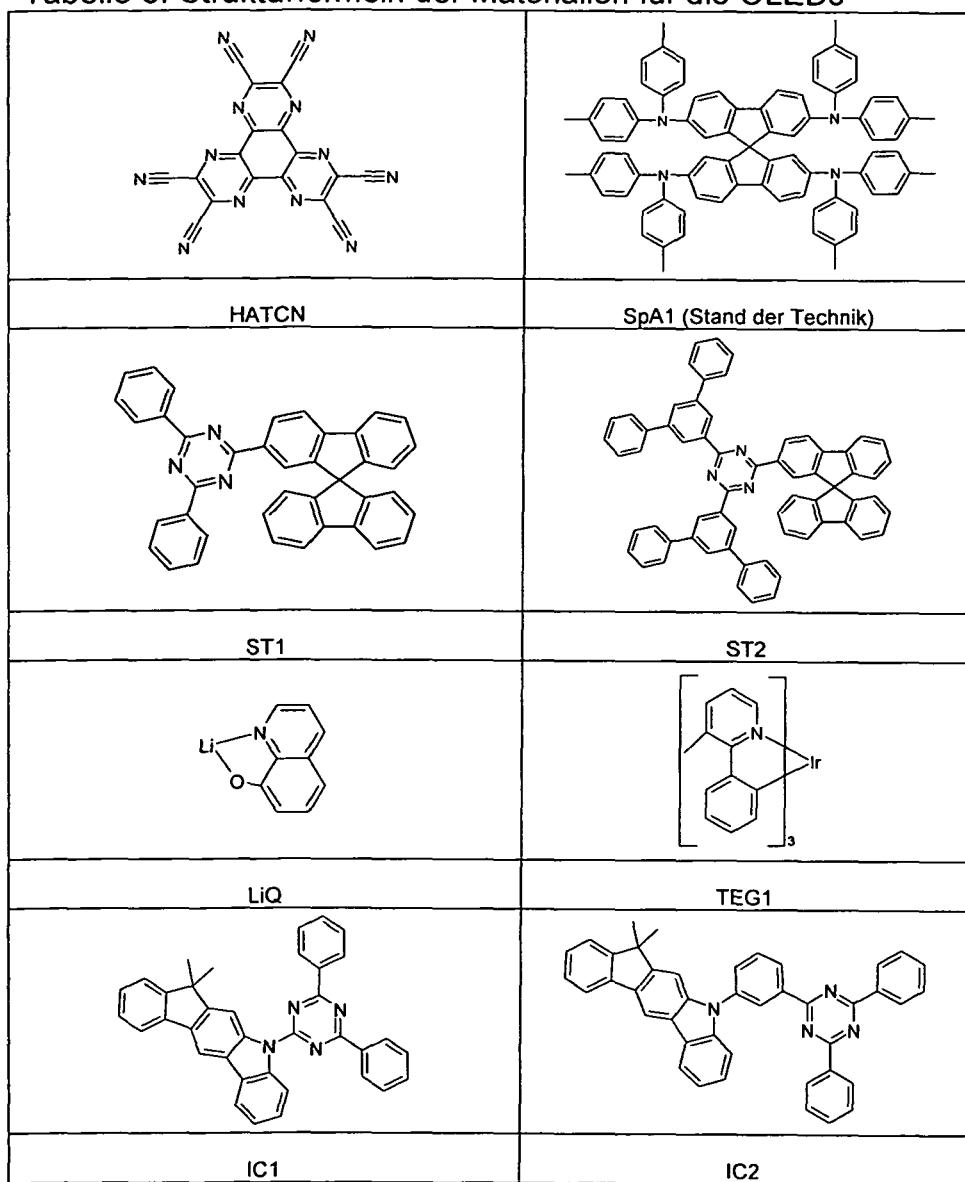
Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m <sup>2</sup>	L0	L1 %	LD (h)
20	V1	3.8	29	24	8.1% 0.32/0.61	10000	70	70
	V2	4.8	6.2	4.1	6.7% 0.66/0.33	4000	80	75
	V3	3.6	30	26	8.3% 0.32/0.62	10000	70	95
	V4	3.7	27	23	7.4% 0.32/0.61	10000	80	80
	V5	3.8	53	44	14.8% 0.33/0.62	10000	70	220
25	E1	3.4	59	55	16.5% 0.33/0.62	10000	70	285
	E2	3.3	63	59	17.4% 0.33/0.62	10000	70	255
	E3	3.1	64	65	17.7% 0.33/0.63	8000	80	430
	E4	3.7	55	47	15.2% 0.33/0.62	10000	80	210
	E5	3.6	56	49	15.5% 0.33/0.63	10000	70	300
	E6	4.6	9.6	6.6	10.4% 0.67/0.33	4000	80	330
30	E7	4.8	12.1	8.0	13.1% 0.67/0.33	4000	80	345
	E8	3.6	57	49	15.9% 0.33/0.62	10000	70	230
	E9	4.7	11.0	7.4	11.9% 0.67/0.33	4000	80	360
	E10	3.5	51	46	14.3% 0.33/0.62	10000	80	195
	E11	3.5	58	51	16.0% 0.33/0.62	10000	80	220
	E12	3.7	56	48	15.7% 0.33/0.62	10000	80	235
	E13	3.6	55	48	15.3% 0.34/0.62	10000	70	310
35	E14	3.6	58	51	16.1% 0.33/0.62	10000	70	335

- 105 -

E15	4.6	11.1	7.6	12.1%	0.67/0.33	4000	80	360
E16	3.6	52	46	14.5%	0.33/0.62	10000	70	230
E17	3.8	55	45	15.2%	0.33/0.62	10000	70	205
E18	3.4	49	46	13.8%	0.32/0.62	10000	70	240
E19	3.3	59	55	16.2%	0.33/0.62	10000	70	340

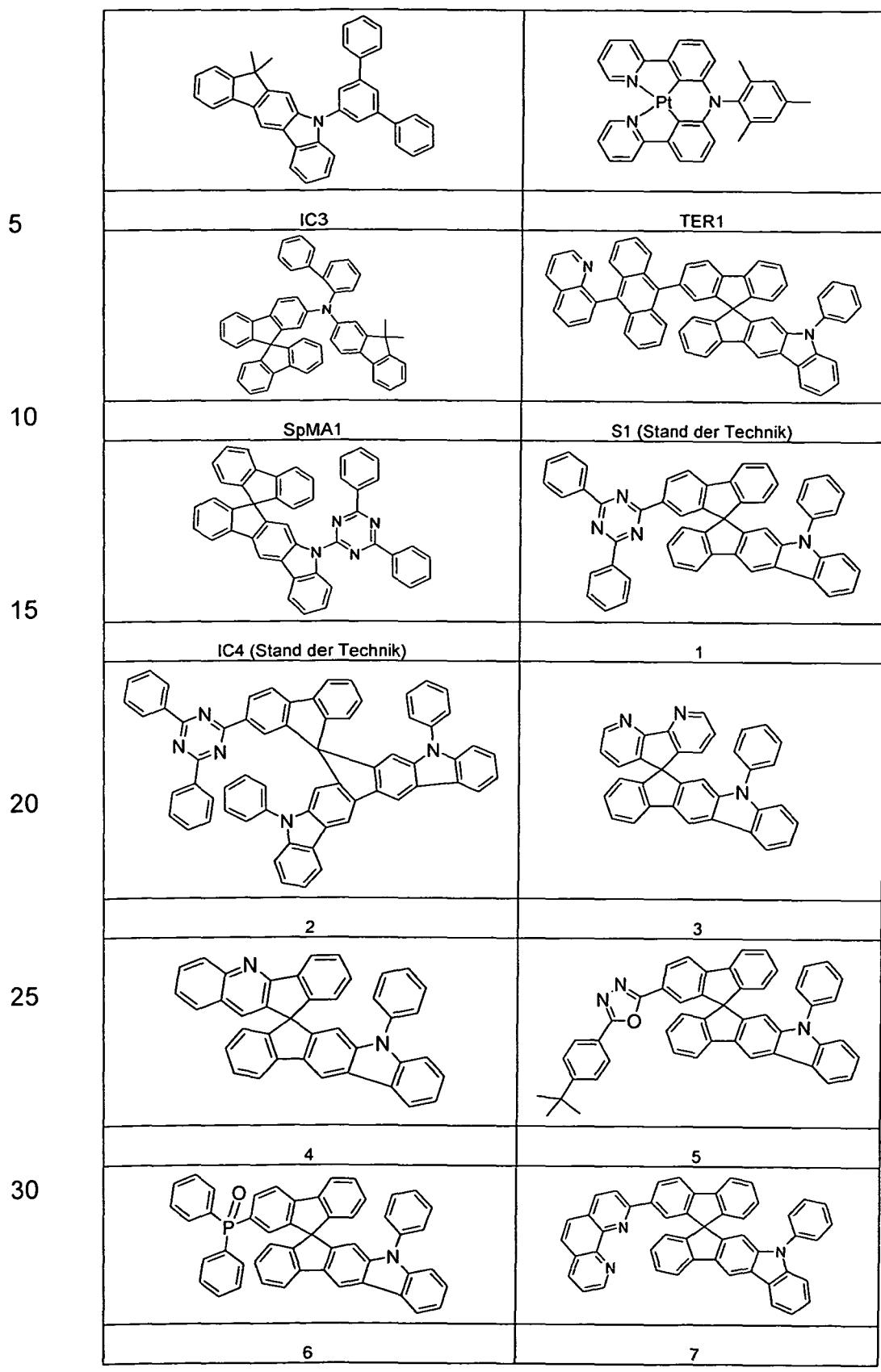
5

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

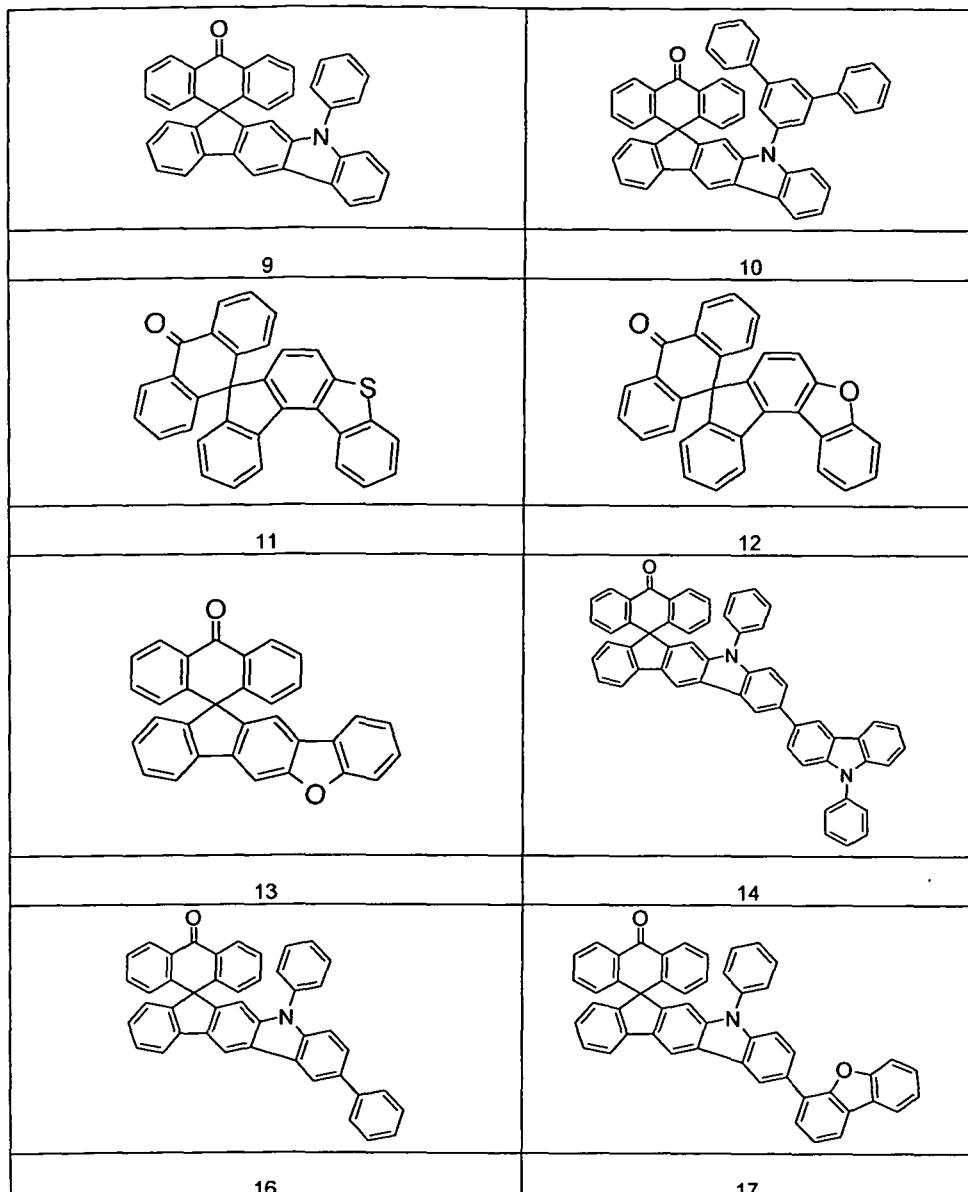


35

- 106 -



- 107 -



25

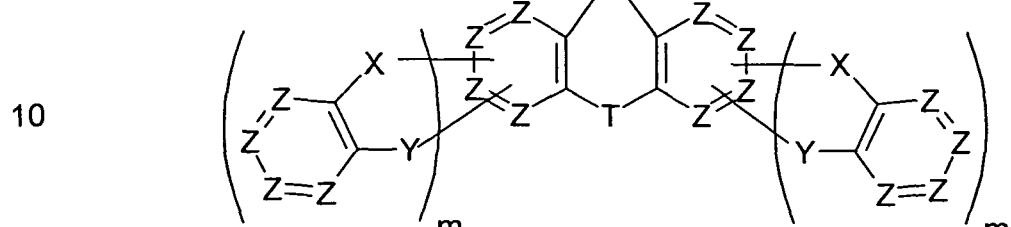
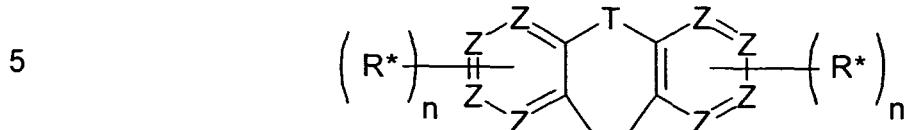
30

35

- 108 -

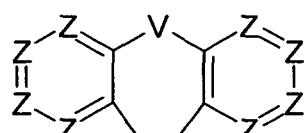
### Patentansprüche

#### 1. Verbindung einer Formel (I) oder (II)

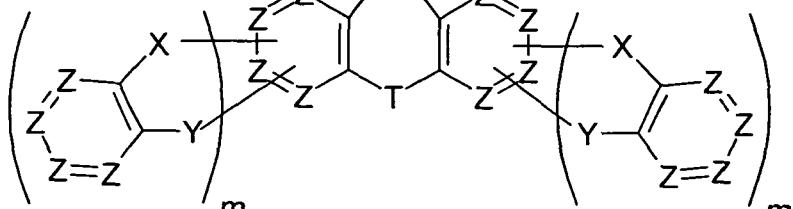


Formel (I)

15



20



Formel (II),

wobei für die auftretenden Symbole und Indices gilt:

30      R\*     ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine Ketogruppe oder eine Phosphoroxidgruppe oder eine Schwefeloxidgruppe, welche jeweils direkt oder über eine Gruppe L gebunden sind und welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein können, oder -CN;

35

- 109 -

- L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine divalente Gruppe der Formel -(Ar<sup>1</sup>)<sub>k</sub>-, wobei
- 5 Ar<sup>1</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen darstellt, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann; und
- 10 k bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus 1, 2, 3, 4 oder 5;
- 15 X, Y sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus einer Einfachbindung, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, NR<sup>1</sup>, PR<sup>1</sup>, P(O)R<sup>1</sup>, O, S, SO und SO<sub>2</sub>, wobei Fälle ausgeschlossen sind, in denen keine der beiden Gruppen X und Y eines Rings ausgewählt ist aus NR<sup>1</sup>, PR<sup>1</sup>, P(O)R<sup>1</sup>, O, S, SO und SO<sub>2</sub>;
- 20 V ist ausgewählt aus einer Einfachbindung, CO, CS, P(O)R<sup>1</sup>, SO und SO<sub>2</sub>, wobei V nur dann eine Einfachbindung sein kann, wenn mindestens eine der Gruppen Z in den an V gebundenen Ringen gleich N ist;
- 25 T ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus einer Einfachbindung, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, CO, CS, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, NR<sup>1</sup>, PR<sup>1</sup>, P(O)R<sup>1</sup>, O, S, SO und SO<sub>2</sub>;
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus CR<sup>1</sup> und N, wenn keine Gruppe an Z gebunden ist, und ist gleich C, wenn eine Gruppe an Z gebunden ist;
- 30 R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, CHO, C(=O)R<sup>2</sup>, CR<sup>2</sup>=C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, CN, C(=O)OR<sup>2</sup>, C(=O)N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, OR<sup>2</sup>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis
- 35

- 110 -

20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis  
20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit  
einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein können und  
wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben  
genannten Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O,  
5 C=S, C=NR<sup>2</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>2</sup>-, NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), -O-,  
-S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder  
mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D,  
10 F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein  
aromatiches oder heteroaromatiches Ringsystem mit 5 bis  
30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder  
mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy-  
oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ring-  
atomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert  
15 sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>1</sup> miteinander  
verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl,  
Br, I, B(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, CHO, C(=O)R<sup>3</sup>, CR<sup>3</sup>=C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, CN, C(=O)OR<sup>3</sup>,  
20 C(=O)N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, OR<sup>3</sup>,  
S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder  
Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte  
oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis  
20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis  
20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit  
einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein können und  
wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben  
genannten Gruppen durch -R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O,  
25 C=S, C=NR<sup>3</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>3</sup>-, NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), -O-,  
-S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder  
mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D,  
30 F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein  
aromatiches oder heteroaromatiches Ringsystem mit 5 bis  
30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder  
mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy-  
35 oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ring-

- 111 -

atomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>2</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

5           R<sup>3</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R<sup>3</sup> miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

10           m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei nicht beide Indices m in einer Formel gleich 0 sein können;

15           n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei nicht beide Indices n in einer Formel gleich 0 sein können,

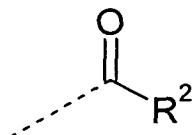
20           und wobei die Gruppen X und Y jeweils in benachbarten Positionen am Sechsring des Spirobifluorenderivats binden.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie keine kondensierten Arylgruppen mit mehr als 16 aromatischen Ringatomen aufweist.
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass an die Gruppen X und Y keine Heteroarylgruppe, keine Ketogruppe, keine Phosphoroxidgruppe und keine Schwefeloxidgruppe gebunden ist.

- 112 -

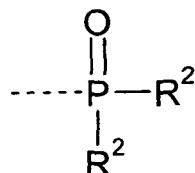
4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R\* eine Gruppe -CN oder eine Ketogruppe der Formel (K)

5



Formel (K),

10

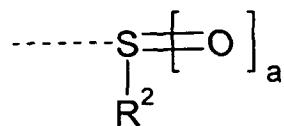


15

Formel (P),

oder eine Schwefeloxidgruppe der Formel (S)

20



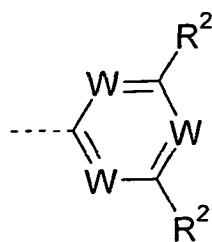
Formel (S),

25

wobei a gleich 1 oder 2 sein kann, darstellt,

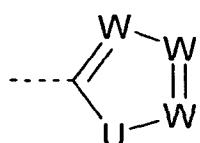
oder eine Gruppe der untenstehend aufgeführten Formeln (H-1) bis (H-10) darstellt

30

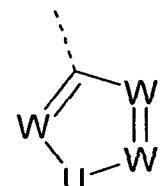


35

Formel (H-1)

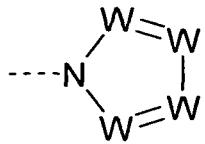


Formel (H-2)



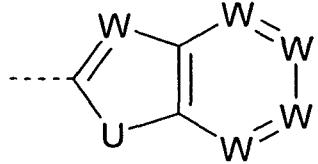
Formel (H-3)

- 113 -

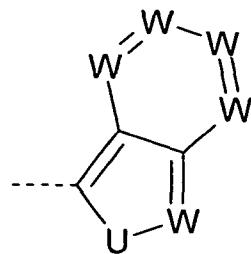


5

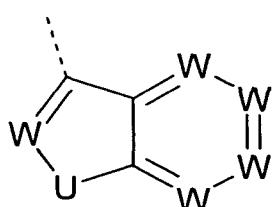
Formel (H-4)



Formel (H-5)

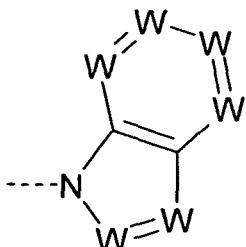


Formel (H-6)

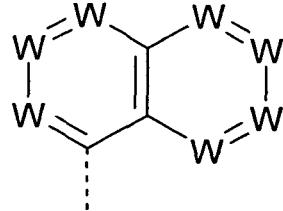


10

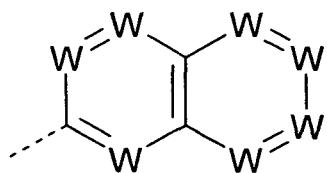
Formel (H-7)



Formel (H-8)



Formel (H-9)



15

Formel (H-10),

20

wobei die gestrichelte Bindung die Anbindungsposition markiert, R<sup>2</sup> wie in Anspruch 1 definiert ist und

W bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>2</sup> oder N ist,  
wobei mindestens eine Gruppe W pro Formel gleich N ist,  
und

U NR<sup>2</sup>, O oder S darstellt.

30

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe R\* in der Position 2' oder in der Position 7' am modifizierten Spirobifluoren-Grundgerüst gebunden ist.

35

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen X und Y gleich oder verschieden ausgewählt sind aus einer Einfachbindung,  $C(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , O und S, wobei Fälle ausgeschlossen sind, in denen keine der beiden Gruppen X und Y eines Rings ausgewählt ist aus  $NR^1$ , O und S.  
5
7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine der beiden Gruppen X und Y in einem Ring eine Einfachbindung darstellt und die andere der beiden Gruppen X und Y eine Gruppe  $NR^1$  darstellt.  
10
8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe T bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus einer Einfachbindung,  $C(R^1)_2$ , O und S.  
15
9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass einer der beiden Indices m pro Formel gleich 1 ist und der andere gleich Null ist.  
20
10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass einer der beiden Indices n pro Formel gleich 1 ist und der andere gleich Null ist.  
25
11. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) oder (II) mit  $R^1$ , oder  $R^2$  substituierten Positionen lokalisiert sein können.  
30
- 35

- 115 -

12. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 11 sowie mindestens ein  
5 Lösungsmittel.
13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass  
10 - an eine Spirobifluorengruppe, welche mit einer elektronenarmen Gruppe substituiert ist, eine Heteroarylgruppe ankondensiert wird, oder dass  
15 - eine Zyklisierungsreaktion durchgeführt wird, über die eine modifizierte Spirobifluorengruppe erhalten wird.
14. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder mindestens ein Polymer, Dendrimer oder Oligomer nach Anspruch 11.  
20
15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices  
25 (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).  
30

- 116 -

16. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt ist aus organischen Elektroluminesenzvorrichtungen und dass sie mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder mindestens ein Polymer, Dendrimer oder Oligomer nach Anspruch 5 11 in einer oder mehreren der folgenden Funktionen enthält:

- als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht,
- als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransport- oder Elektroneninjektionsschicht,
- 10 als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht.

15

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/002797

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. H01L51/00  
ADD.

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 2011 0002156 A (LG CHEMICAL LTD [KR]) 7 January 2011 (2011-01-07) paragraphs [0017] - [0024]; figures 1-4; table 1; compounds 1-4-20, 1-4-24, 1-4-25 -----	1-16
A	WO 2010/136109 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]); PFLUMM CHRISTOF [DE]; BUESING ARNE [DE]; PARHA) 2 December 2010 (2010-12-02) cited in the application page 31; compound 8b -----	1-16



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	Date of mailing of the international search report
3 October 2012	10/10/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Fratiloiu, Silvia

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2012/002797

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 20110002156 A	07-01-2011	NONE	
-----			
WO 2010136109 A1	02-12-2010	CN 102448946 A	09-05-2012
		DE 102009023155 A1	02-12-2010
		DE 112010002609 A5	02-08-2012
		KR 20100129101 A	08-12-2010
		KR 20100130197 A	10-12-2010
		TW 201114742 A	01-05-2011
		US 2012068170 A1	22-03-2012
		WO 2010136109 A1	02-12-2010
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/002797

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. H01L51/00  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KR 2011 0002156 A (LG CHEMICAL LTD [KR]) 7. Januar 2011 (2011-01-07) Absätze [0017] - [0024]; Abbildungen 1-4; Tabelle 1; Verbindungen 1-4-20, 1-4-24,1-4-25 -----	1-16
A	WO 2010/136109 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PFLUMM CHRISTOF [DE]; BUESING ARNE [DE]; PARHA) 2. Dezember 2010 (2010-12-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 31; Verbindung 8b -----	1-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. Oktober 2012	10/10/2012
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  Fratiloiu, Silvia

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/002797

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
KR 20110002156 A	07-01-2011	KEINE	
-----			
WO 2010136109 A1	02-12-2010	CN 102448946 A	09-05-2012
		DE 102009023155 A1	02-12-2010
		DE 112010002609 A5	02-08-2012
		KR 20100129101 A	08-12-2010
		KR 20100130197 A	10-12-2010
		TW 201114742 A	01-05-2011
		US 2012068170 A1	22-03-2012
		WO 2010136109 A1	02-12-2010
-----			

专利名称(译)	电子设备用化合物		
公开(公告)号	<a href="#">EP2737554A1</a>	公开(公告)日	2014-06-04
申请号	EP2012732983	申请日	2012-07-03
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	PARHAM AMIR HOSSAIN PFLUMM CHRISTOF JATSCH ANJA		
发明人	PARHAM, AMIR, HOSSAIN PFLUMM, CHRISTOF JATSCH, ANJA		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/54		
CPC分类号	C07D209/96 C07D213/26 C07D221/20 C07D265/34 C07D279/14 C07D307/93 C07D333/78 C07D401/04 C07D403/04 C07D405/04 C07D409/04 C07D471/04 C07D471/10 C07D471/20 C07D487/04 C07F9/5325 C07F9/5765 C07F9/65685 C09K11/06 H01L51/0051 H01L51/0059 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/0085 H01L51/0087 H01L51/5016 H01L2224/13394 C07D307/94 C07D403/14 C07D413/04 C07D417/04 C07D487/10 H01L2924/12044 Y02E10/549 H01L2924/00 H01L51/0036 H01L51/0039 H01L51/0067		
优先权	2011006267 2011-07-29 EP		
其他公开文献	<a href="#">EP2737554B1</a>		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

**摘要(译)**

本发明涉及用于电子器件的化合物，优选有机电致发光器件。本发明还涉及制备所述化合物的方法和含有所述化合物的电子器件，优选用作基质材料和/或电子传输材料。