

(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

17. April 2014 (17.04.2014)



W I P O I P C T



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/056567 AI**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C09K 11/06* (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)

*H05B 33/10* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP20 13/002748

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. September 2013 (13.09.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

12007040.4 11. Oktober 2012 (11.10.2012) EP

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

(72) Erfinder: **STOESSEL, Philipp**; Sophienstrasse 30, 60487  
Frankfurt am Main (DE). **PARHAM, Amir Hossain**;  
Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE).  
**PFLUMM, Christof**; Birngartenweg 131, 64291  
Darmstadt-Arheilgen (DE). **JATSCH, Anja**; Grosse  
Nelkenstrasse 28, 60488 Frankfurt am Main (DE).  
**EBERLE, Thomas**; Willy-Brandt-Strasse 6, 76829  
Landau (DE). **KROEBER, Jonas Valentin**; Fahrgasse 4,  
60311 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, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

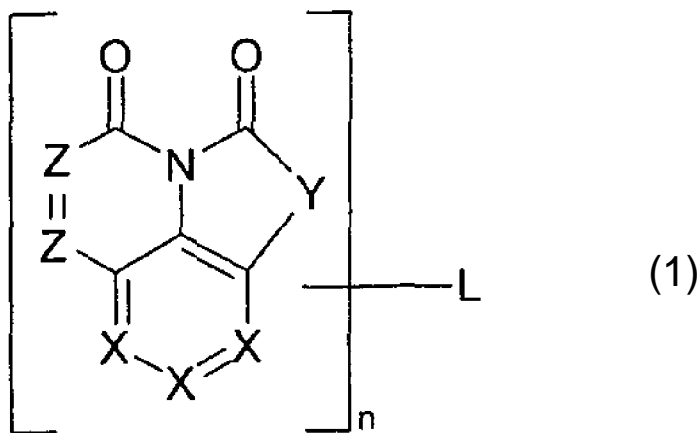
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz V
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN



(57) Abstract: The present invention relates to Compounds according to formula (1), a method for producing these Compounds and electronic devices, in particular organic electroluminescent devices containing said Compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen gemäß Formel (1), sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen und elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend diese Verbindungen.

WO 2014/056567 A1

- 1 -

## Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

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

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden hierbei zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Quanten- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettemission (Phosphoreszenz) zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Dies gilt insbesondere auch für OLEDs, welche im kürzerwelligen Bereich, beispielsweise grün, emittieren.

Die Eigenschaften phosphoreszierender OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettemittern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien, wie Matrixmaterialien, Lochblockiermaterialien, Elektronentransportmaterialien, etc. von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen. Auch für fluoreszierende OLEDs gibt es bei diesen Materialien noch Verbesserungsbedarf.

Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Lactame, z. B. gemäß WO 201 1/1 16865 oder WO 201 1/137951, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt. Generell sind hier weitere Verbesserungen wünschenswert, insbesondere in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die thermische Stabilität der Materialien.

- 2 -

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden OLED, insbesondere einer phosphoreszierenden OLED, eignen, beispielsweise als Matrixmaterial oder als Elektronentransport- bzw. Lochblockiermaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vor-

5

liegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzustellen, welche sich für grün und rot und gegebenenfalls auch blau phosphoreszierende OLEDs eignen.

10

Überraschend wurde gefunden, dass die unten näher beschriebenen Verbindungen diese Aufgabe lösen und zu Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und/oder der Betriebsspannung. Dies gilt insbesondere für rot und grün phosphoreszierende Elektrolumineszenzvor-

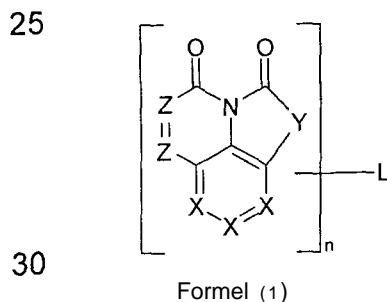
15

richtungen, vor allem bei Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial. Die Materialien zeichnen sich weiterhin durch eine hohe Temperaturstabilität aus. Elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden

20

Erfindung.

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



wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

35

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N; oder genau zwei benachbarte Gruppen X stehen zusammen für eine

- 3 -

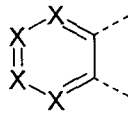
Gruppe, ausgewählt aus NR, O oder S, wodurch ein Fünfring entsteht;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Z=Z, NR, wobei R ungleich H ist, O oder S;

5

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N oder die benachbarten Gruppen Z=Z stehen zusammen für eine Gruppe der Formel (2),

10



Formel (2)

15

wobei X die oben genannten Bedeutungen aufweist und die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe andeuten;

L ist für  $n = 1$  nicht vorhanden und ist für  $n = 2$  eine Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe und für  $n = 3$  eine trivalente Gruppe und für  $n = 4$  eine tetravalente Gruppe und für  $n = 5$  eine penta-valente Gruppe und für  $n = 6$  eine hexavalente Gruppe; dabei ist L statt einer Gruppe R an einer beliebigen Stelle des Grundgerüsts gebunden;

20

25 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}(\text{Ar}^1)_2$ ,  $\text{N}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}^1$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar}^1)_2$ , einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe  
30 mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ ,  $\text{CsC}$ ,  $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^1$ ,  $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NR}^1$ , O, S oder  $\text{CONR}^1$  ersetzt sein können  
35 und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN

- 4 -

5 oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder hetero-  
aromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen,  
das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein  
kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aroma-  
tischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> sub-  
stituiert sein kann, einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5  
bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren  
Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser  
Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substitu-  
enten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches,  
10 aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können,  
das mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

Ar<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches  
oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ring-  
15 atomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten  
R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar<sup>1</sup>, welche an  
dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfach-  
bindung oder eine Brücke, ausgewählt aus N(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> oder O,  
miteinander verbrückt sein;

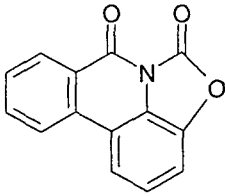
20 R<sup>1</sup> ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem  
aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,  
einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5  
bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-  
25 Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10  
C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen ersetzt  
sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R<sup>1</sup>  
miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aroma-  
tisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

30 n ist 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

wobei die folgende Verbindung von der Erfindung ausgenommen ist:

35

- 5 -



5

10

15

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

20

25

30

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 80 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit, wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind.

35

- 6 -

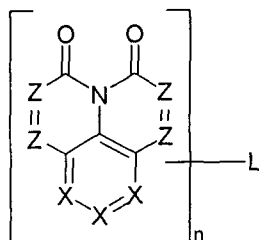
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die 1 bis 40 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nichtbenachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub>, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbe-

- 7 -

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

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht Y für eine Gruppe Z=Z. Bevorzugt ist also eine Verbindung der folgenden Formel (3),

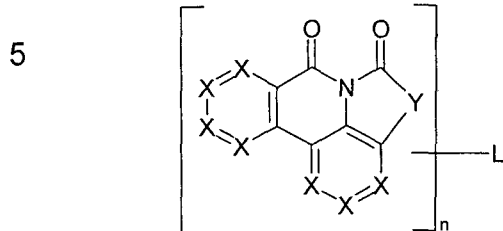


Formel (3)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

- 8 -

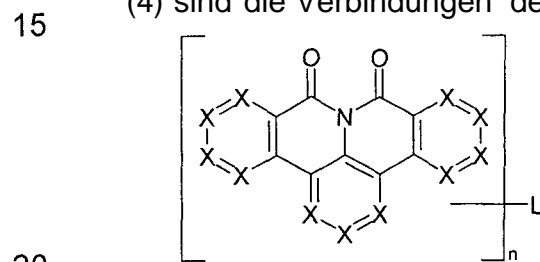
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Z=Z für eine Gruppe der Formel (2), so dass eine Verbindung der folgenden Formel (4) entsteht,



Formel (4)

10 wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

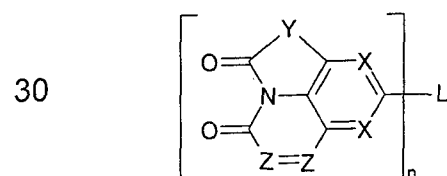
Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel (3) und (4) sind die Verbindungen der folgenden Formel (5),



Formel (5)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $n = 1, 2$  oder  $3$ . Für  $n > 1$  ist die Gruppe L bevorzugt in der para-Position zum Stickstoff gebunden. Es handelt sich also für  $n > 1$  bevorzugt um eine Struktur der folgenden Formel (6),



Formel (6)

wobei  $n = 2, 3, 4, 5$  oder  $6$  ist und die weiteren Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Insbesondere haben die weiteren

35

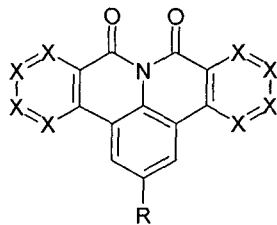
- 9 -

Symbole dieselben Bedeutungen, wie sie oben als bevorzugt aufgeführt sind.

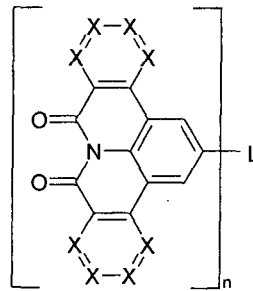
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht maximal eine Gruppe X pro Cyclus für N und die weiteren Gruppen X stehen für CR. Besonders bevorzugt stehen alle Gruppen X für CR.

Bevorzugt sind somit die Verbindungen der folgenden Formel (7) und (8),

10



Formel (7)



Formel (8)

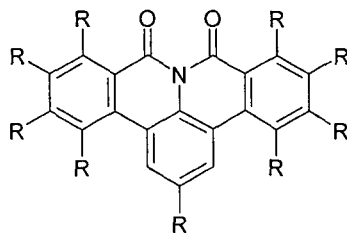
15

wobei n für 2 oder 3 steht, pro Cyclus maximal eine Gruppe X für N steht und die weiteren Gruppen X für CR stehen und die weiteren verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

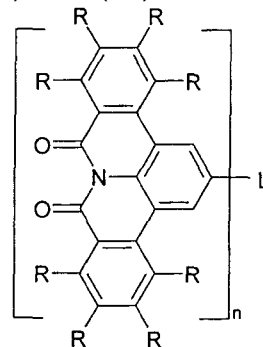
20

Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (7) und (8) sind die Verbindungen der folgenden Formeln (7a) und (8a),

25



Formel (7a)



Formel (8a)

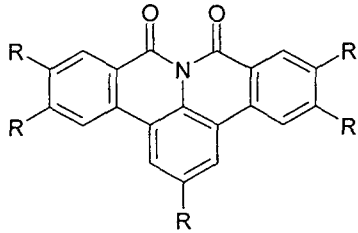
30

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

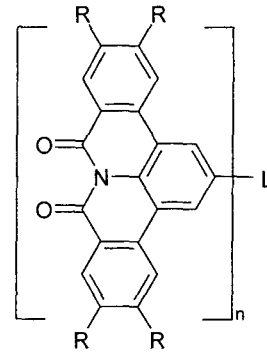
Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (7a) und (8a) sind die Verbindungen der folgenden Formeln (7b) und (8b),

35

5



Formel (7b)



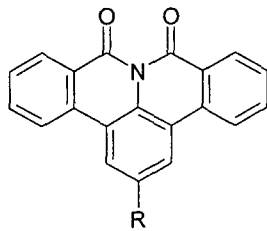
Formel (8b)

10

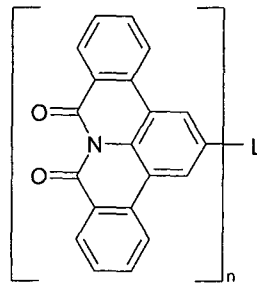
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind die Verbindungen der folgenden Formeln (7c) und (8c),

15



Formel (7c)



Formel (8c)

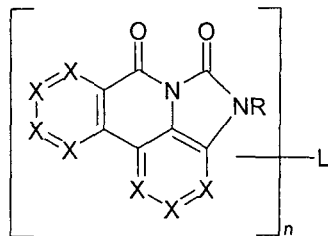
20

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht Y für eine Gruppe NR. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel (4) sind daher die Verbindungen der folgenden Formel (9),

30



Formel (9)

35

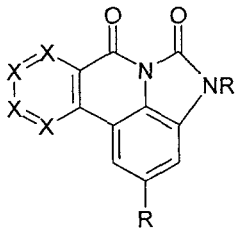
- 11 -

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und der am Stickstoff gebundene Rest R ungleich Wasserstoff ist.

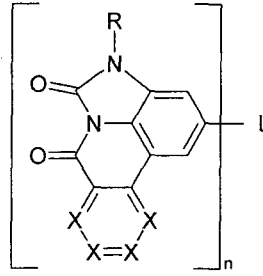
5

Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen der Formel (9) sind die Verbindungen der folgenden Formeln (10) und (11),

10



Formel (10)



Formel (11)

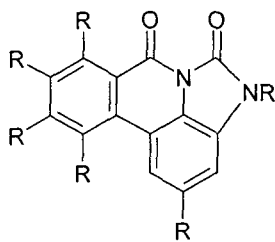
15

wobei n für 2 oder 3 steht, maximal eine Gruppe X für N steht und die weiteren Gruppen X für CR stehen, die weiteren verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und der am Stickstoff gebundene Rest R ungleich Wasserstoff ist.

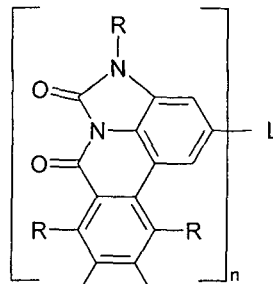
20

Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (10) und (11) sind die Verbindungen der folgenden Formeln (10a) und (11a),

25



Formel (10a)



Formel (11a)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

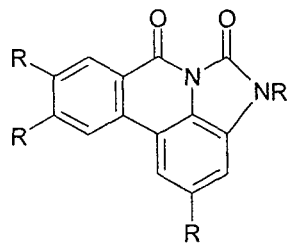
30

Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (10a) und (11a) sind die Verbindungen der folgenden Formeln (10b) und (11b),

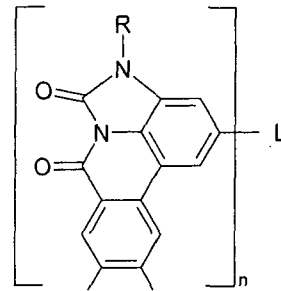
35

- 12 -

5



Formel (10b)



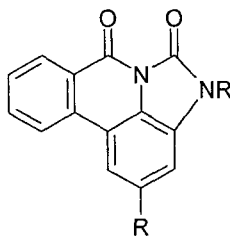
Formel (11b)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

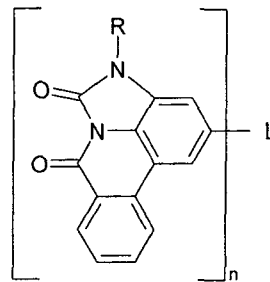
10

Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind die Verbindungen der folgenden Formeln (10c) und (11c),

15



Formel (10c)



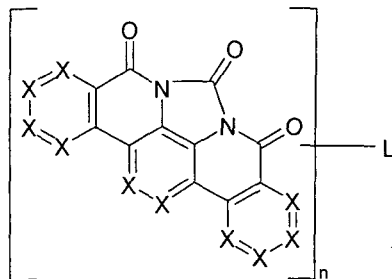
Formel (11c)

20

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Bevorzugt sind weiterhin Strukturen, in denen der Rest R, der in Formel (9) bis (11) und (10a) bis (11c) an den Stickstoff gebunden ist, für eine Gruppe  $C(=O)Ar^1$  steht, die mit einem benachbarten Rest R einen Ring bildet. Dadurch sind dann Verbindungen der folgenden Formeln (12) zugänglich,

30



Formel (12)

35

wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselben Bedeutungen aufweisen, wie oben beschrieben. Auch gelten für die in Formel (12) verwen-

deten Symbole und Indizes dieselben Bevorzugungen, wie oben beschrieben.

5 Bevorzugt steht L in den Verbindungen der Formel (1) bzw. den oben aufgeführten bevorzugten Verbindungen für  $n = 2$  für eine Einfachbindung,  $CR_2$ , O, NR oder  $C(=O)$  oder für  $n = 3$  für N oder für  $n \geq 2$  für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann. Geeignete aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme sind Ortho-, meta- oder para-Phenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Pyridin, 10 Pyrimidin, Triazin, Carbazol, Dibenzofuran, Triphenylamin oder Kombinationen aus zwei oder drei dieser Gruppen. Dabei ist für  $n = 2$  das aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem ein bivalentes System, für  $n = 3$  ein trivalentes System, etc.. Besonders bevorzugt ist  $n = 2$ , und L steht für eine Einfachbindung.

15

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen mindestens eine Gruppe R ungleich Wasserstoff oder Deuterium auf, und/oder es handelt sich um eine Verbindung mit  $n > 1$ .

20

25

30

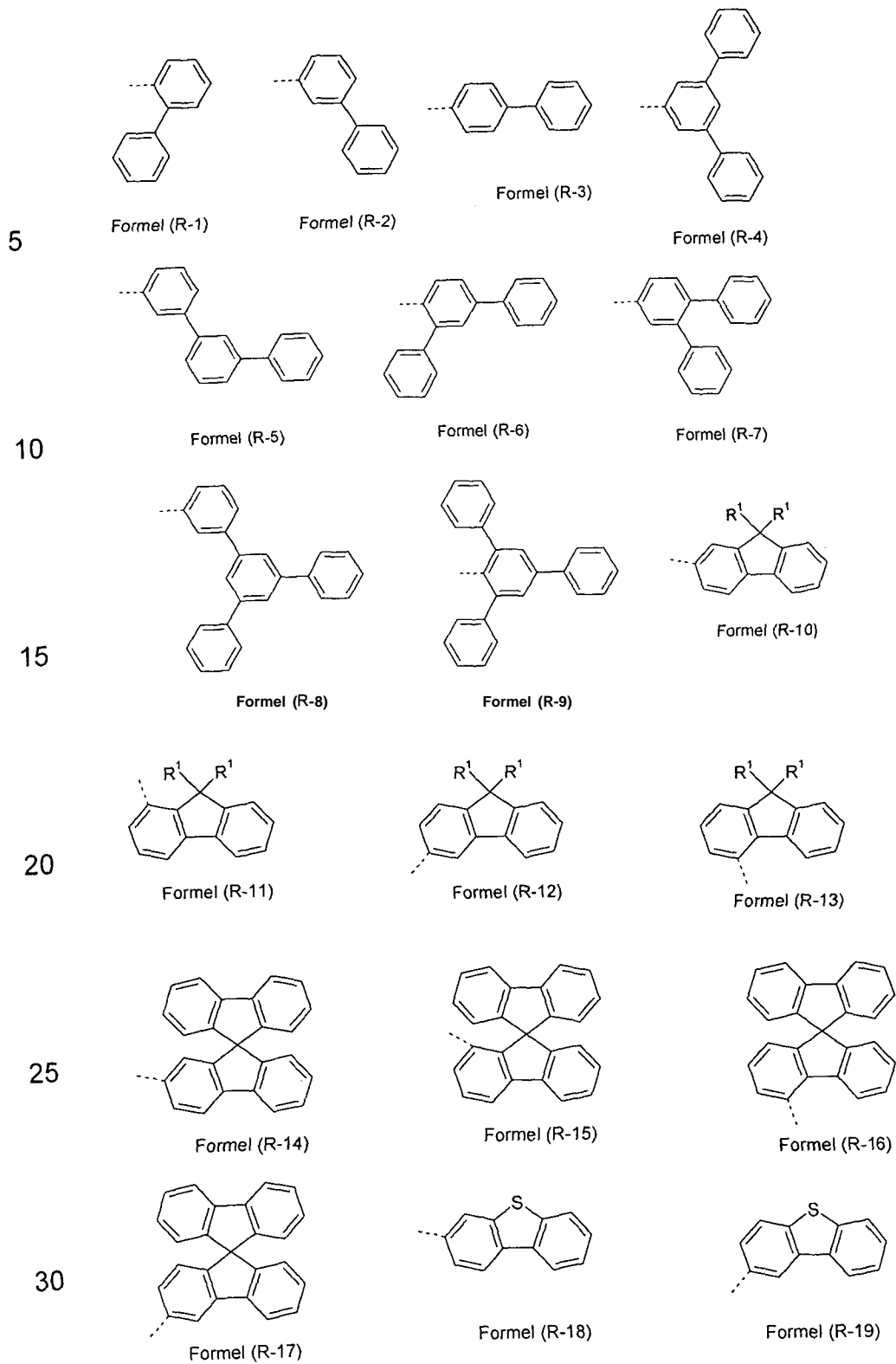
35

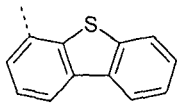
Der Rest R ungleich Wasserstoff ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann. Dies gilt insbesondere auch für den Rest R, der an ein Stickstoffatom gebunden ist, wenn Y für NR steht. Geeignete Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, aus denen das aromatische Ringsystem zusammengesetzt sind, sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Triphenylen, Pyridin, Thiophen, Furan, Pyrrol, Carbazol, Fluoren, Benzofuran, Benzothiophen, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Chinolin, Isochinolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Azacarbazol, Imidazol und Benzimidazol, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein können. Weiterhin bevorzugte Reste R sind aromatische bzw. heteroaromatische Aminogruppen, wobei die Aryl- bzw. Heteroarylgruppen durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein können.

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt wird, enthält bevorzugt keine der Aryl- oder Heteroarylgruppen, die das aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem bilden oder die in der aromatischen bzw. heteroaromatischen Aminogruppe vorliegen, mehr als zwei direkt aneinander kondensierte aromatische Sechsringe. Bevorzugt enthalten die Reste R überhaupt keine direkt aneinander kondensierten aromatischen Sechsringe. Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit nicht mehr als zwei direkt aneinander kondensierten aromatischen Sechsringen werden einfache Aryl- oder Heteroarylgruppen, wie zum Beispiel Benzol oder Pyridin, oder Aryl- oder Heteroarylgruppen mit genau zwei aneinander kondensierten aromatischen Sechsringen, wie zum Beispiel Naphthalin oder Chinolin verstanden. Weiterhin werden hierunter Heteroarylgruppen verstanden, in denen aromatische Fünfringe und Sechsringe, aber nicht aromatische Sechsringe direkt aneinander ankondensiert sind, wie zum Beispiel Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen oder Benzimidazol. Weiterhin können auch Phenanthren oder Triphenylen geeignet sein.

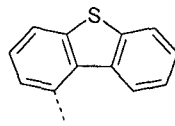
Bevorzugte Gruppen R sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-verknüpftes, lineares oder verzweigtes Quaterphenyl, Fluoren, insbesondere 1-, 2-, 3- oder 4-Fluoren, Spirobifluoren, insbesondere 1-, 2-, 3- oder 4-Spirobifluoren, 1- oder 2-Naphthalin, Pyrrol, Furan, Thiophen, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, insbesondere 1-, 2-, 3- oder 4-Carbazol oder N-Carbazol, Dibenzothiophen, insbesondere 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzothiophen, Dibenzofuran, insbesondere 1-, 2-, 3- oder 4-Dibenzofuran, 1,3,5-Triazin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Indenocarbazol, verbündetes Carbazol, Indolocarbazol, Phenanthren, Triphenylen oder Kombinationen aus zwei oder drei dieser Gruppen. Dabei können diese Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein.

Wenn R für ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem steht, dann ist dieses bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (R-1) bis (R-33),

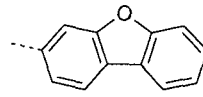




Formel (R-20)

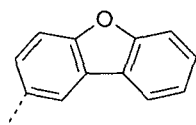


Formel (R-21)

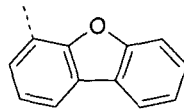


Formel (R-22)

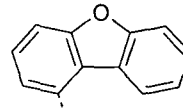
5



Formel (R-23)

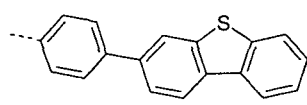


Formel (R-24)

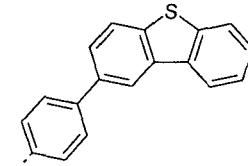


Formel (R-25)

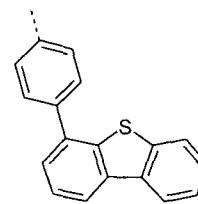
10



Formel (R-26)

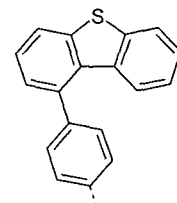


Formel (R-27)

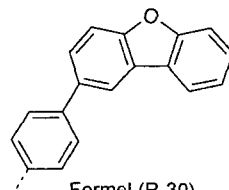


Formel (R-28)

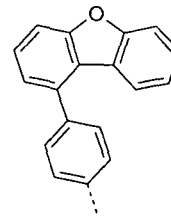
15



Formel (R-29)

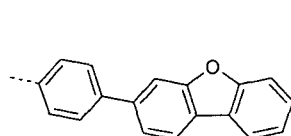


Formel (R-30)

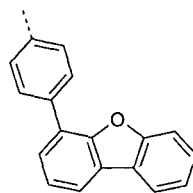


Formel (R-31)

20

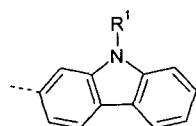


Formel (R-32)

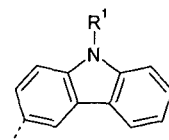


Formel (R-33)

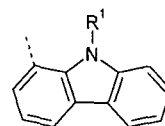
25



Formel (R-34)



Formel (R-35)

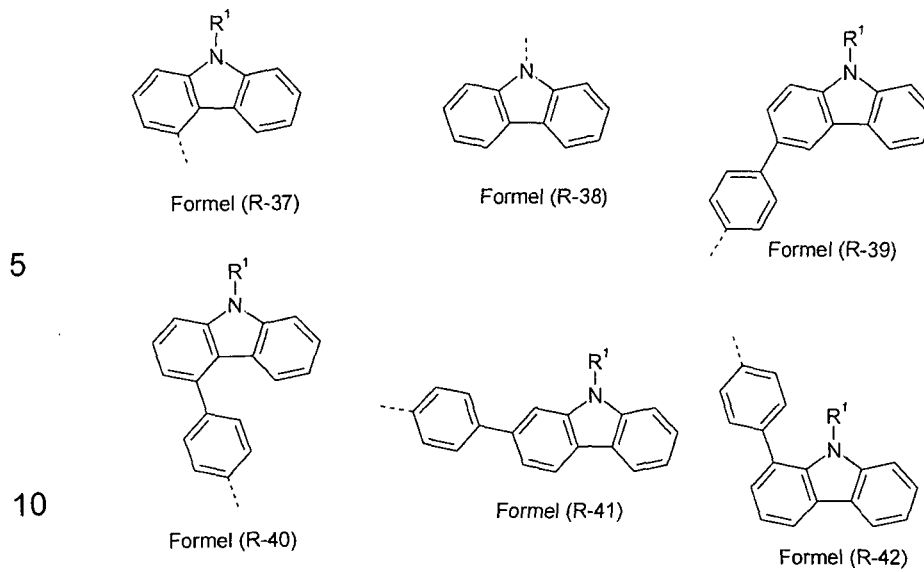


Formel (R-36)

30

35

- 17 -



wobei die gestrichelte Bindung die Bindung an das Grundgerüst andeutet und die Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

15

Wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen als Elektronentransportmaterial verwendet werden, ist es bevorzugt, wenn mindestens eine der Gruppen R und/oder L für ein elektronenarmes heteroaromatisches Ringsystem oder  $-C(=O)Ar^1$  oder  $-P(=O)(Ar^1)_2$  steht. Elektronenarme Heteroaromaten sind erfindungsgemäß Fünfringheteroaromaten mit mindestens zwei Heteroatomen oder Sechsringheteroaromaten, an die jeweils noch ein oder mehrere aromatische oder heteroaromatische Gruppen ankon-

20

densiert sein können, zum Beispiel substituierte oder unsubstituierte Imidazole, Pyrazole, Thiazole, Oxazole, Oxadiazole, Triazole, Pyridine, Pyrazine, Pyrimidine, Pyridazine, Triazine, Benzimidazole, etc., insbesondere solche, wie sie im Folgenden aufgeführt sind. Bevorzugte Gruppen R und/oder L sind weiterhin auch substituierte oder unsubstituierte kondensierte Arylgruppen, insbesondere Naphthalin, Anthracen, Pyren, Phenanthren, Triphenylen und Benzanthracen.

25

30

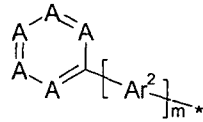
Wenn die erfindungsgemäße Verbindung bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Verbindungen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter oder als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, ist es

35

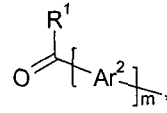
weiterhin bevorzugt, wenn mindestens eine Gruppe R eine einfache

aromatische Gruppe oder eine elektronenarme Gruppe darstellt, insbesondere ausgewählt aus Strukturen gemäß den folgenden Formeln (13) bis (16) für R oder den Formeln (17), (18) oder (19) für L,

5

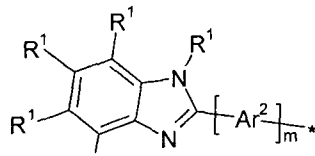


Formel (13)

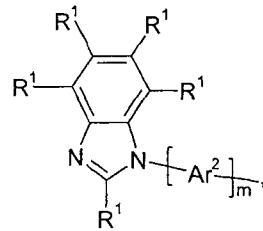


Formel (14)

10



Formel (15)

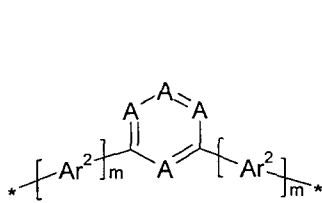


Formel (16)

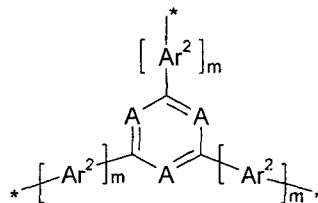
15

und/oder mindestens eine bivalente bzw. trivalente Gruppe L steht bevorzugt für eine Gruppe der folgenden Formeln (17) bis (19),

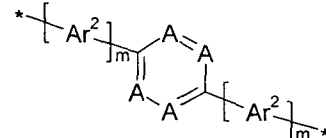
20



Formel (17)



Formel (18)



Formel (19)

25

wobei R<sup>1</sup> die oben genannte Bedeutung hat, \* die Position der Bindung der Gruppe gemäß Formel (13) bis (19) andeutet und weiterhin gilt:

30

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup> oder N, mit der Maßgabe, dass keine, eine, zwei oder drei Gruppen A für N stehen;

35

Ar<sup>2</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 16 C-Atomen, welches durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

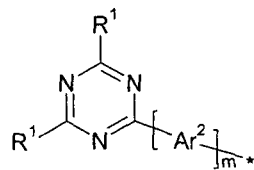
Als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter sind weiterhin auch generell die oben aufgeführten aromatischen und heteroaromatischen Ringsysteme bevorzugt, die allgemein als bevorzugte Reste R genannt sind.

5

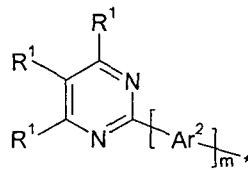
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens ein Substituent R für eine Gruppe der oben genannten Formel (R-1) bis (R-17) oder Formel (13), und/oder mindestens eine Gruppe L steht für eine Gruppe der oben genannten Formeln (17) bis (19), wobei

10 jeweils zwei oder drei Symbole A für N stehen und die anderen Symbole A für CR<sup>1</sup> stehen. Besonders bevorzugte Gruppen R sind daher die Gruppen der folgenden Formeln (20) bis (26), und besonders bevorzugte Gruppen L sind die Gruppen der folgenden Formeln (27) bis (34),

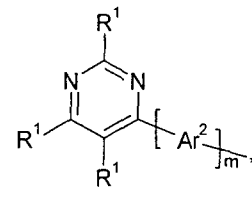
15



Formel (20)

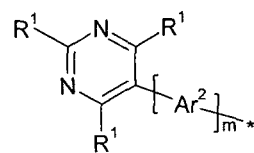


Formel (21)

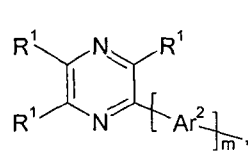


Formel (22)

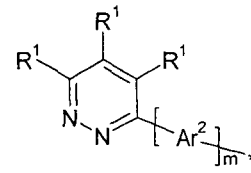
20



Formel (23)

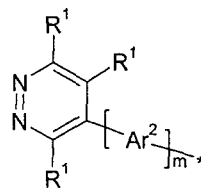


Formel (24)



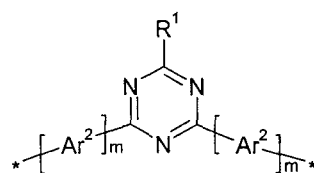
Formel (25)

25

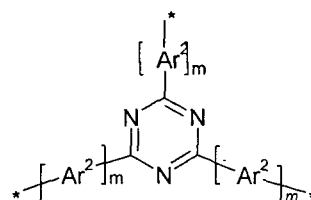


Formel (26)

30



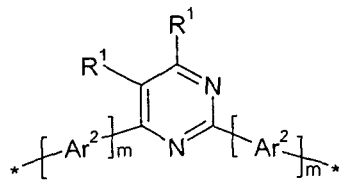
Formel (27)



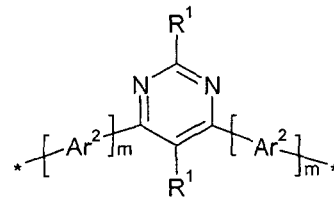
Formel (28)

35

- 20 -

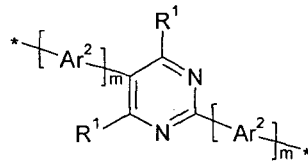


Formel (29)



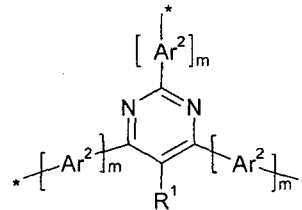
Formel (30)

5



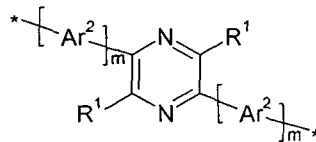
Formel (31)

10

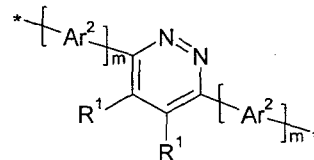


Formel (32)

15



Formel (33)



Formel (34)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

20

Wenn R für eine Gruppe der Formel (20) steht, dann steht R<sup>1</sup> in dieser Gruppe bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch eine oder mehrere Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen substituiert sein kann, insbesondere für Phenyl, Biphenyl, insbesondere Ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere Ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Terphenyl, oder Quaterphenyl, insbesondere Ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Quaterphenyl.

25

30

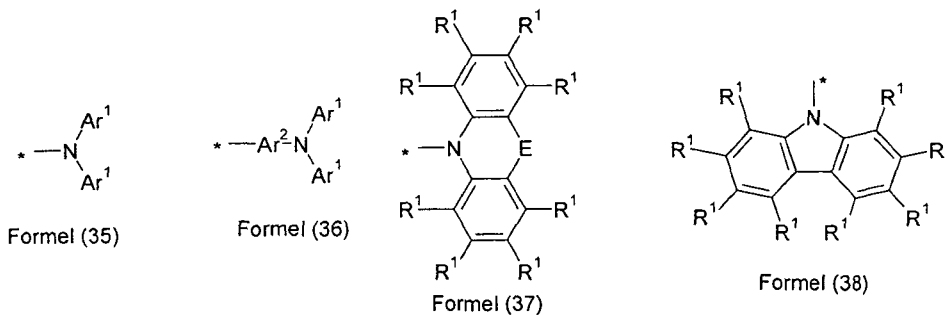
Wenn R für eine Gruppe der Formel (21) bis (34) steht, dann steht R<sup>1</sup> in diesen Gruppen bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, D oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch eine oder mehrere Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen substituiert sein kann, insbesondere für H oder Phenyl, Biphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Biphenyl,

35

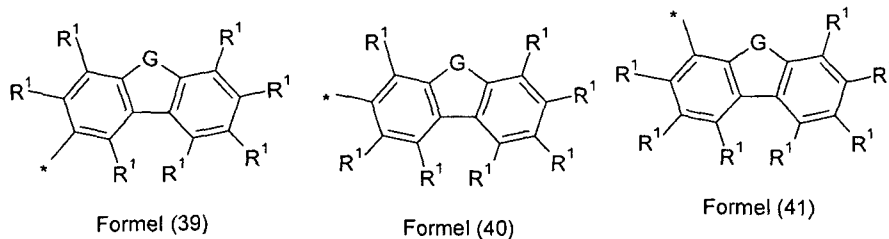
Terphenyl, insbesondere Ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Terphenyl, oder Quaterphenyl, insbesondere ortho-, meta-, para- oder verzweigtes Quaterphenyl.

5 Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt wird, kann es weiterhin bevorzugt sein, wenn mindestens ein Substituent R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Triaryl- bzw. Heteroarylaminderivaten, Carbazolderivaten, Indenocarbazoldenvaten, Indolocarbazoldenvaten, Azacarbazolderivaten, Indolderivaten, Furanderivaten, Benzofuranderivaten, Dibenzofuran-  
 10 derivaten, Thiophenderivaten, Benzothiophenderivaten oder Dibenzothiophenderivaten, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein können, oder mindestens ein Substituent R steht für -N(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>. Diese Gruppen sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (35) bis (59),

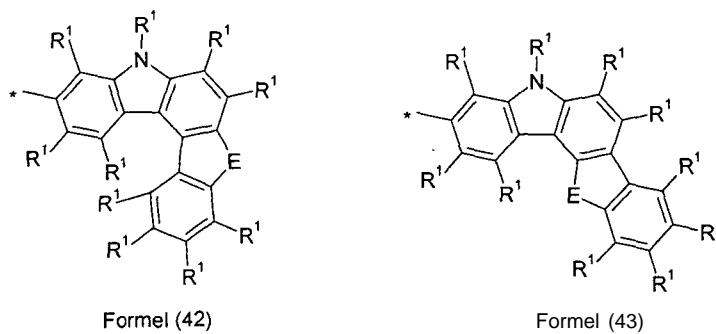
15



25

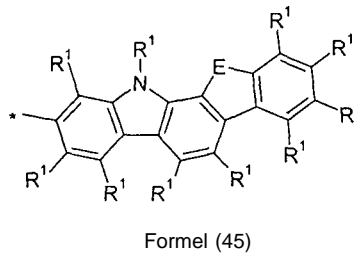
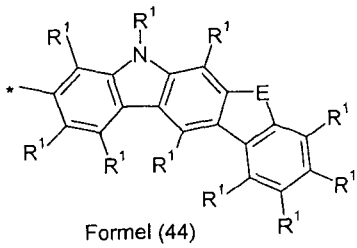


30

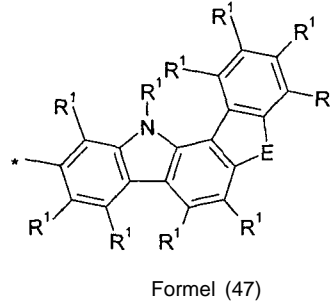
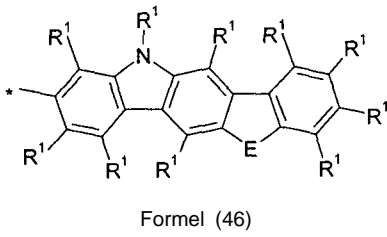


35

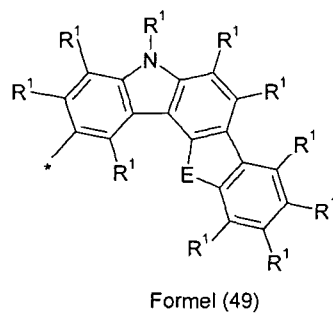
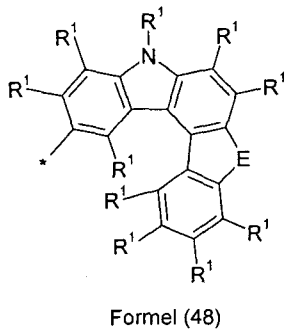
5



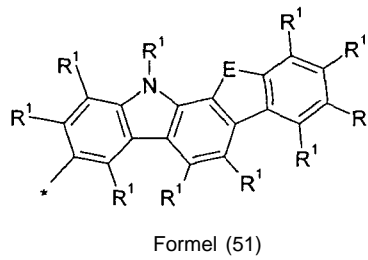
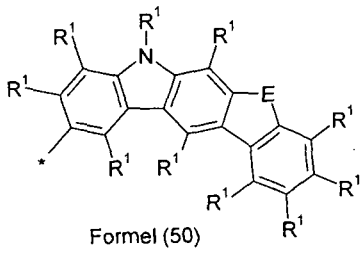
10



15

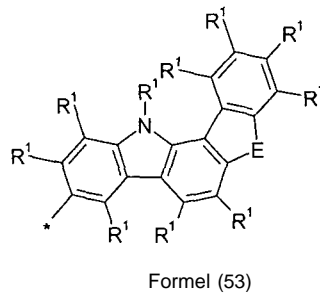
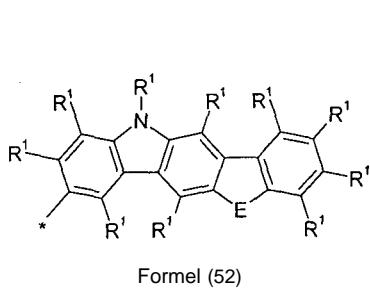


20



25

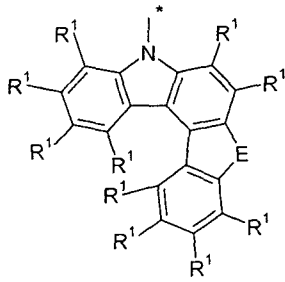
30



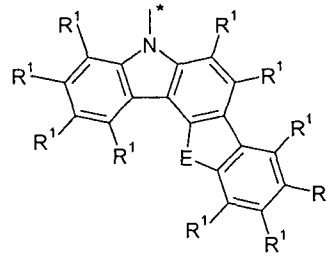
35

- 23 -

5

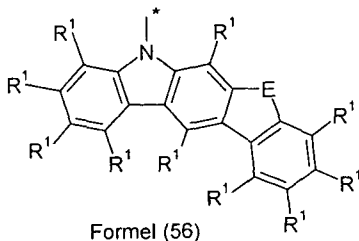


Formel (54)

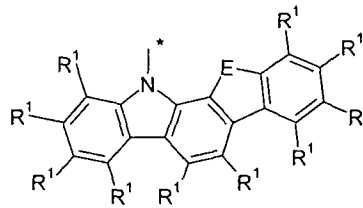


Formel (55)

10

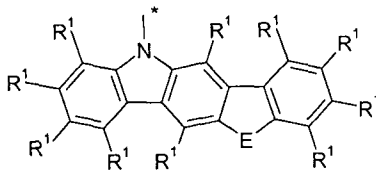


Formel (56)

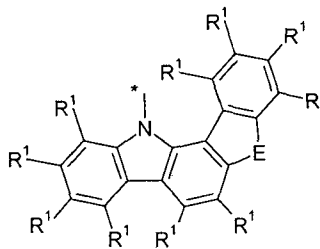


Formel (57)

15



Formel (58)



Formel (59)

20

wobei \* die Position der Bindung der Gruppe andeutet, die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und weiterhin gilt:

E ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $C(R^1)_2$ ,  $NR^1$ , O oder S;

25

G ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $NR^1$ , O oder S.

30

Die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen können beliebig miteinander kombiniert werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auf.

35

Wenn die Verbindungen der Formel (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen fluoreszierenden Emitter oder als fluoreszierender Emitter verwendet werden, ist es bevorzugt, wenn mindestens einer der Reste R eine Gruppe enthält, die ausgewählt ist aus

- 24 -

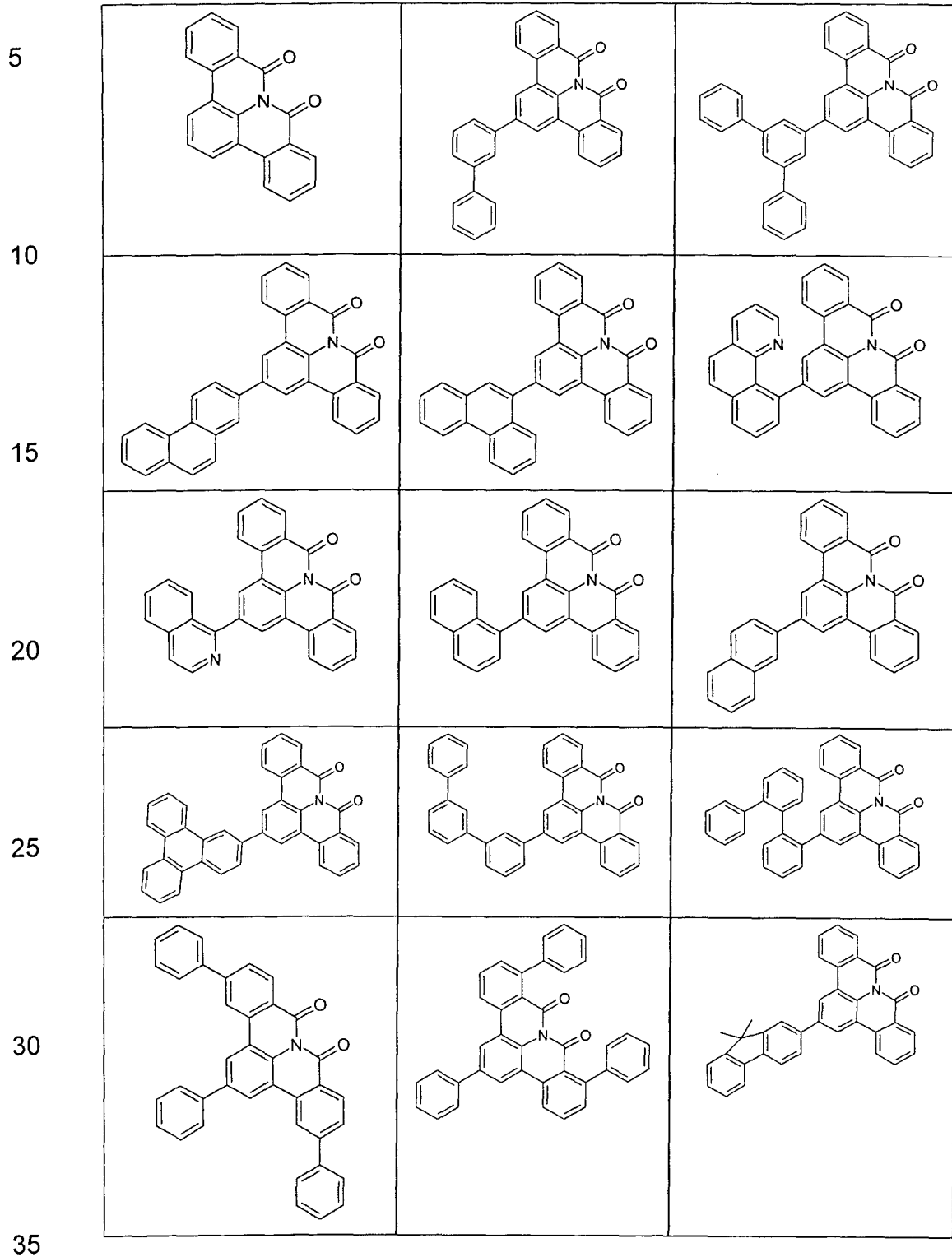
Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren und/oder Benzanthracen, welches jeweils noch durch eine oder mehrere Gruppen  $R^1$  substituiert sein kann.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Reste R in den erfindungsgemäßen Verbindungen, die nicht für die oben genannten Gruppen stehen, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN,  $NiAr^2$ ,  $C(=O)Ar^2$ , einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer  
10 verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können oder  
15 aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils  
20 mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann.

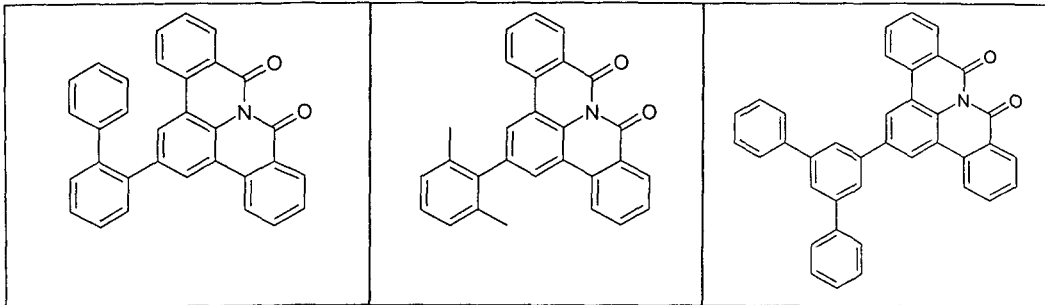
25 Dabei haben für Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, die Alkylgruppen bevorzugt nicht mehr als fünf C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 C-Atome, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 1 C-Atom. Für Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, eignen sich auch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

35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auf.

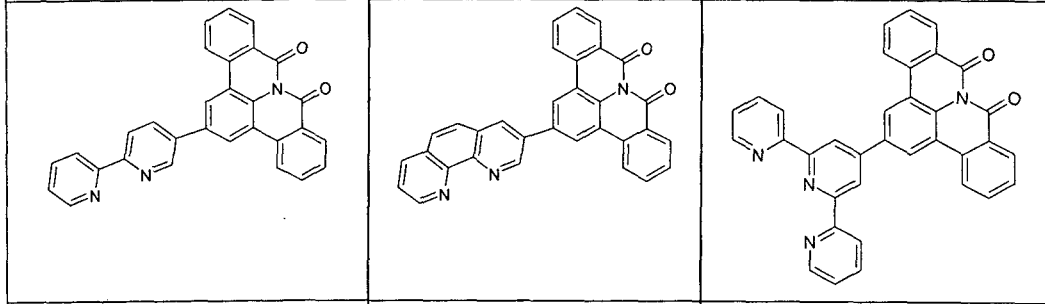
Beispiele für bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind die in der folgenden Tabelle abgebildeten Verbindungen.



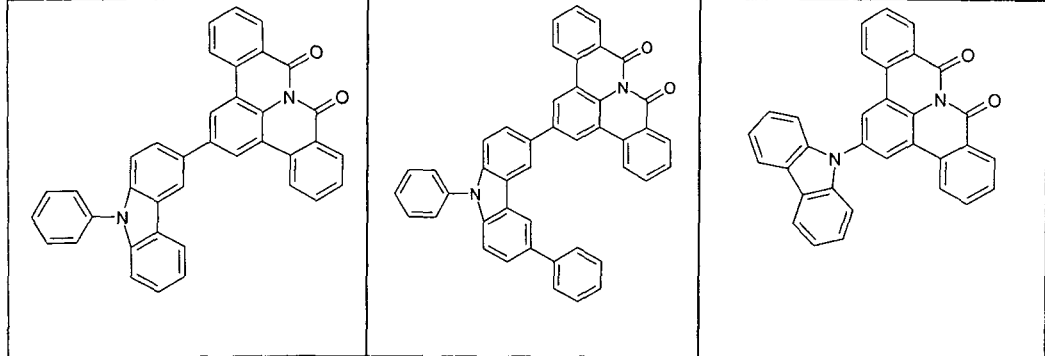
5



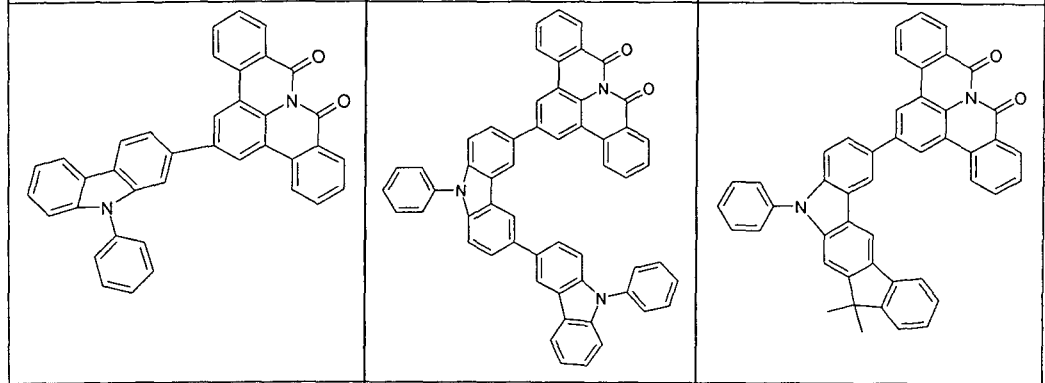
10



15

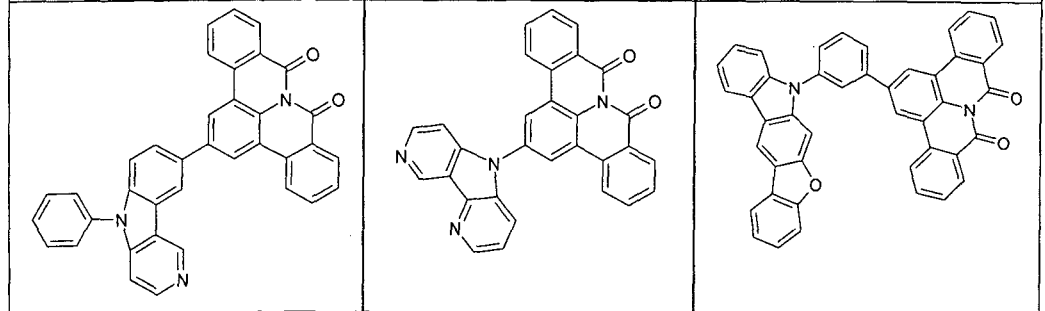


20



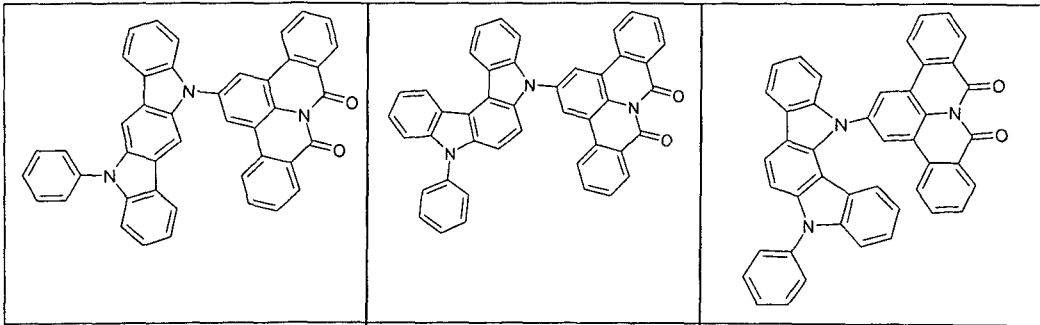
25

30

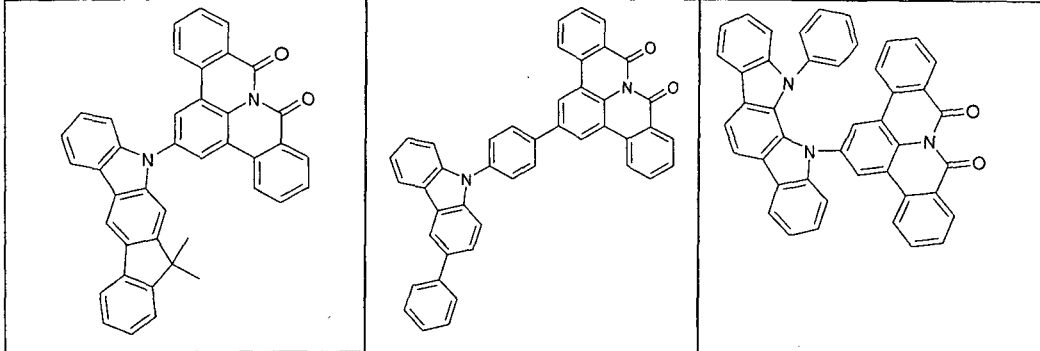


35

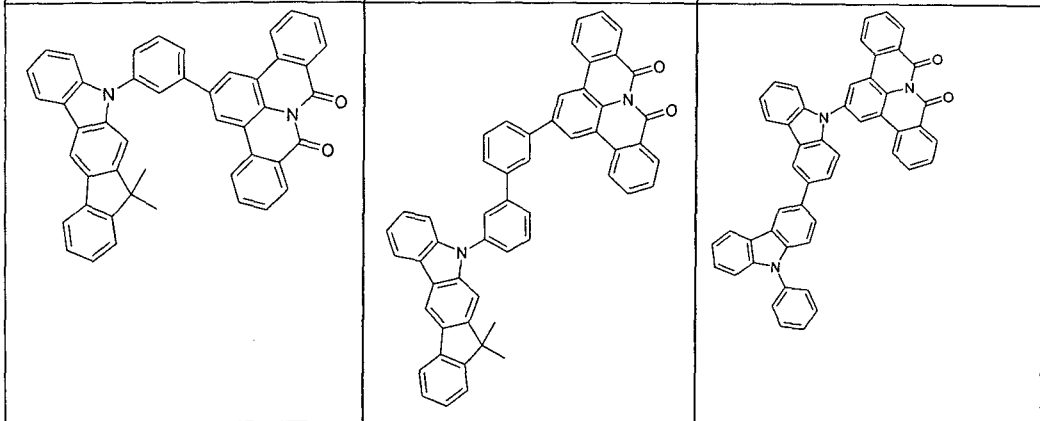
5



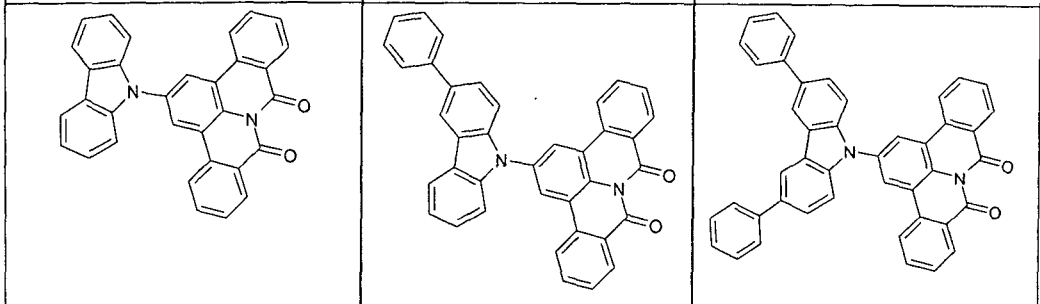
10



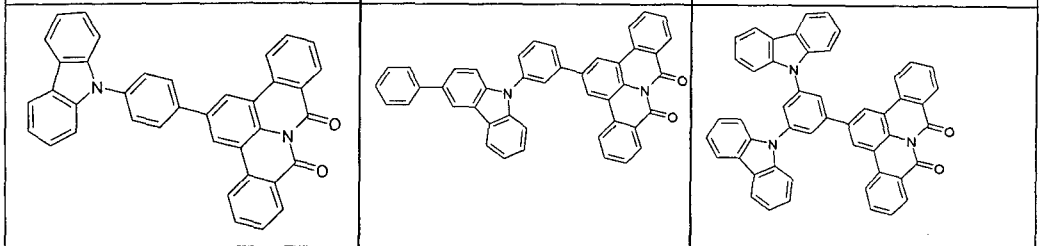
15



20



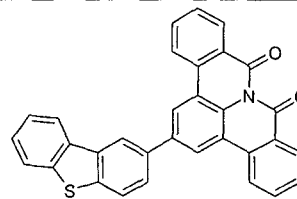
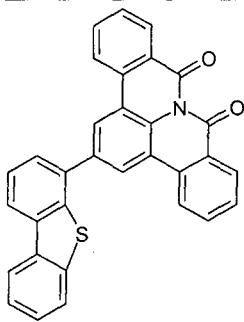
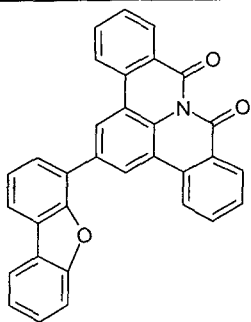
25



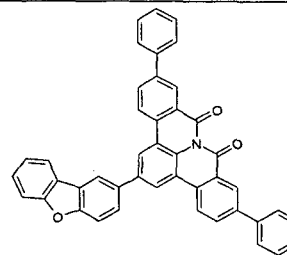
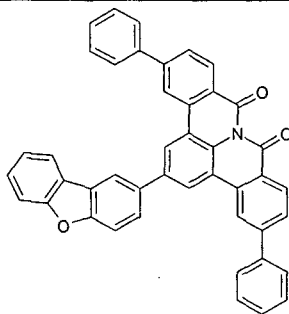
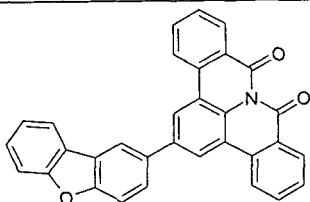
30

35

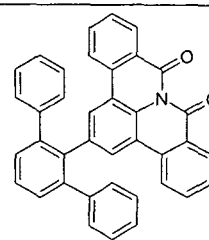
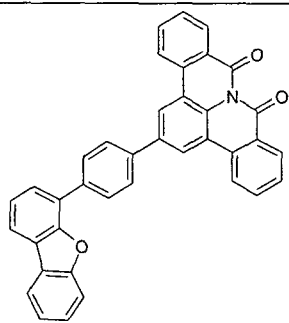
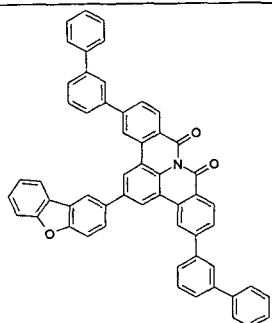
5



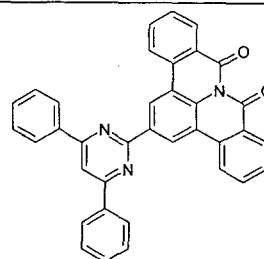
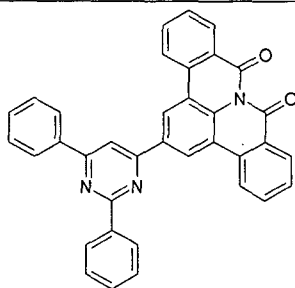
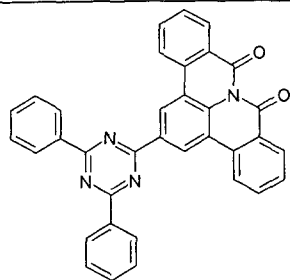
10



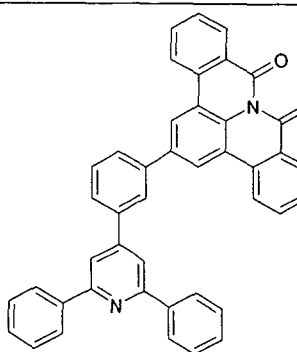
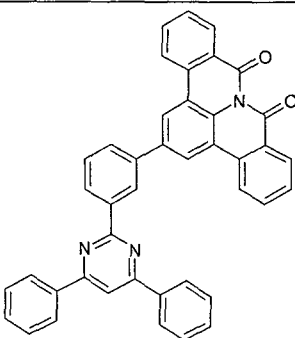
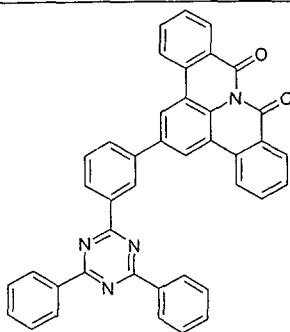
15



20



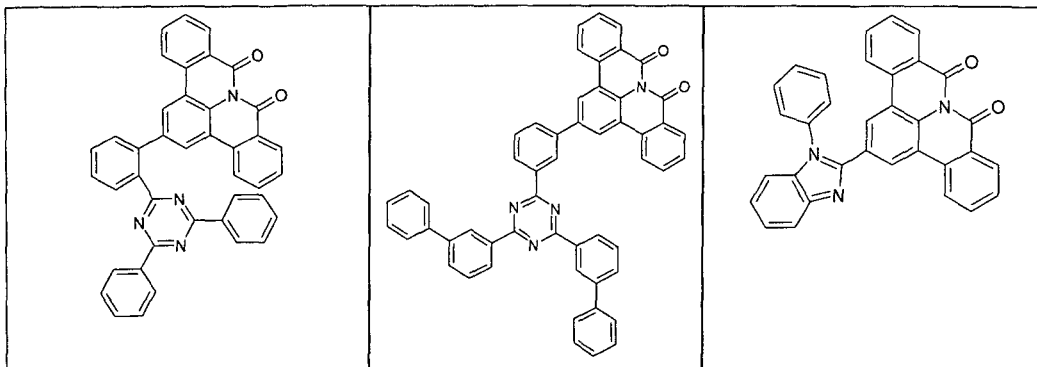
25



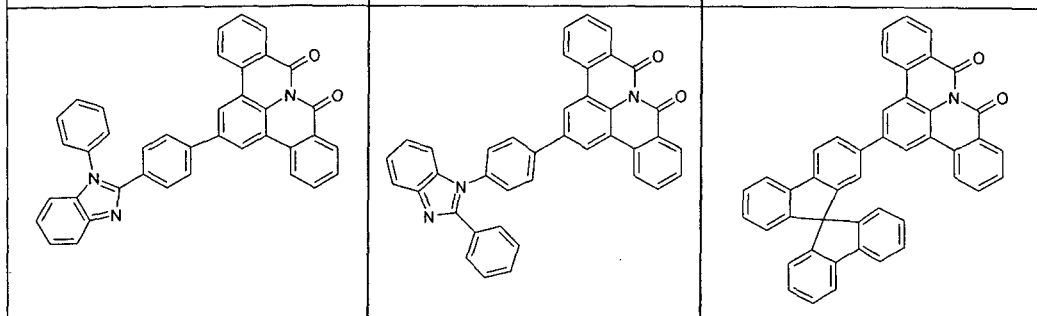
30

35

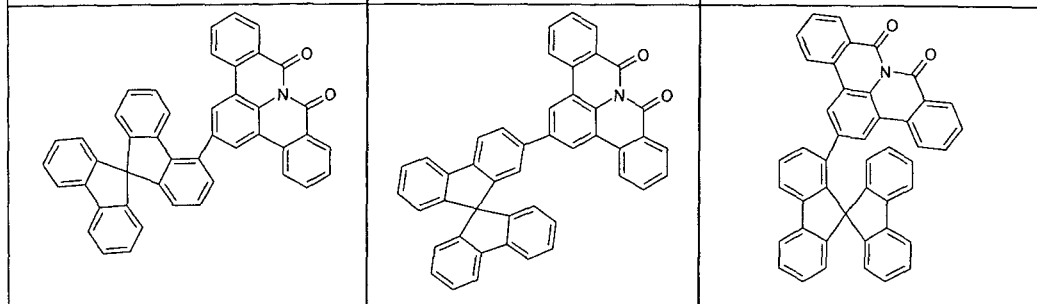
5



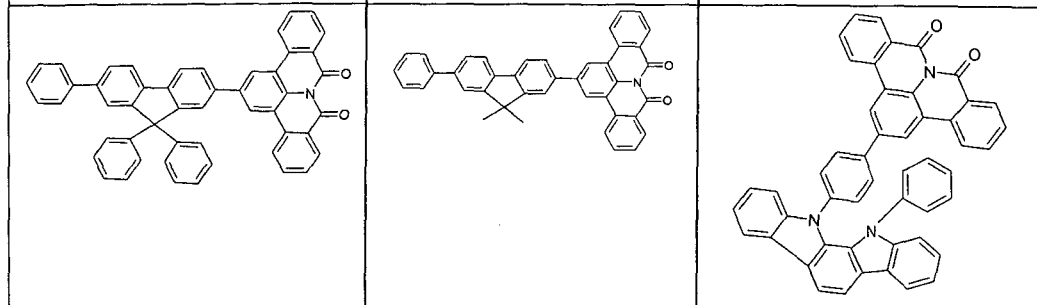
10



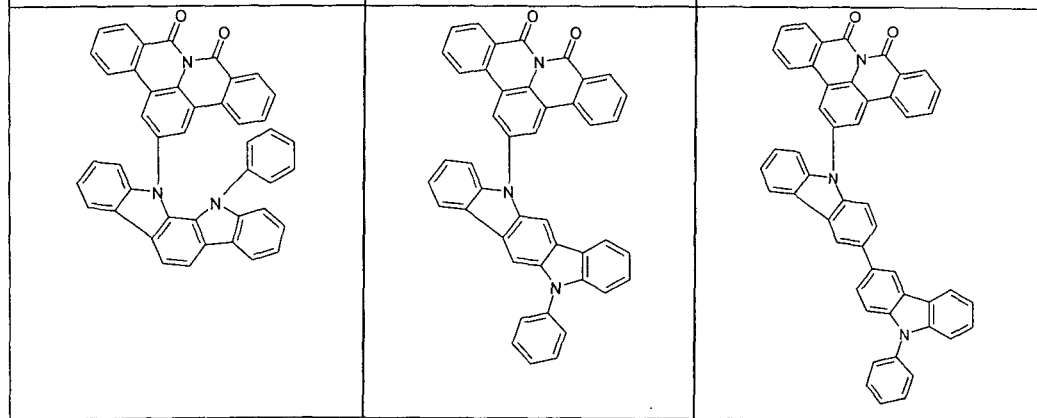
15



20



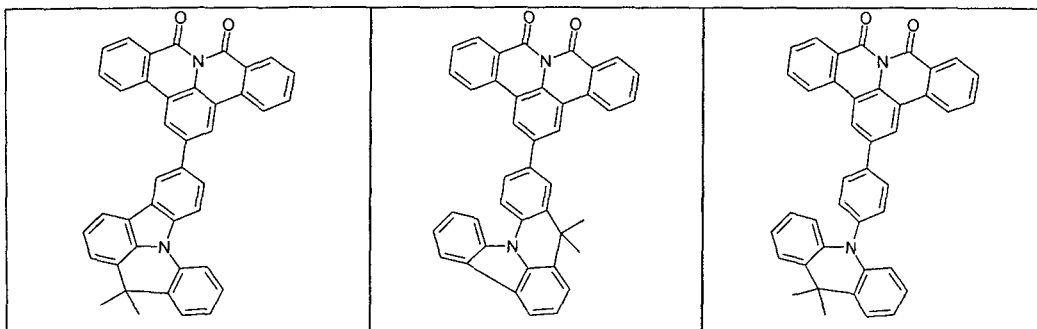
25



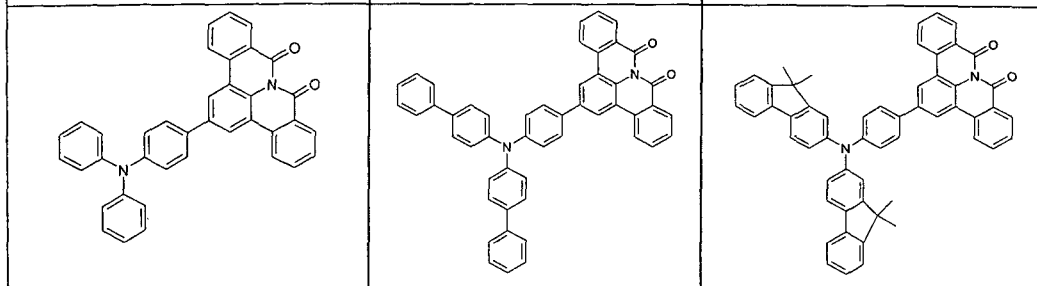
30

35

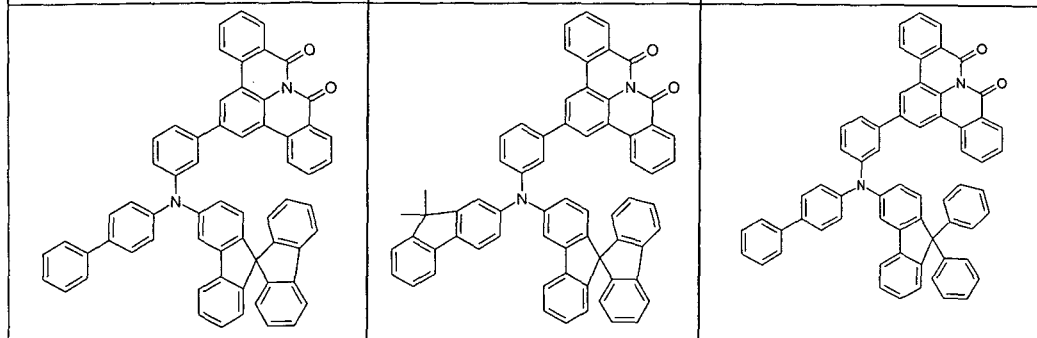
5



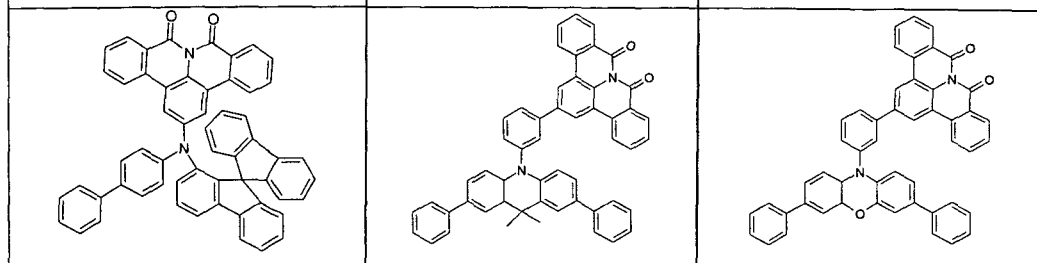
10



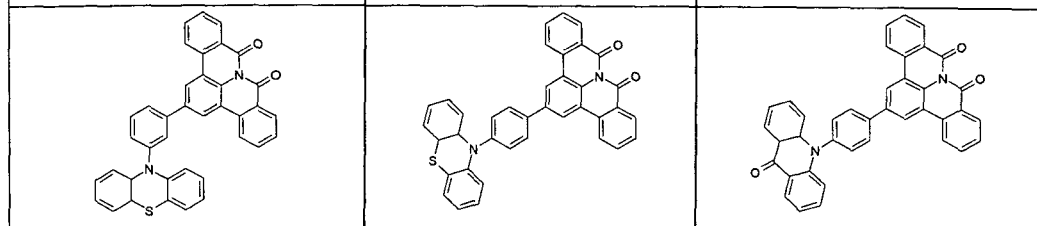
15



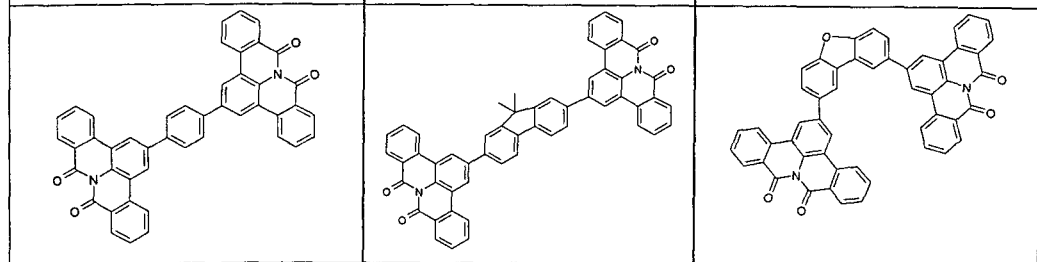
20



25

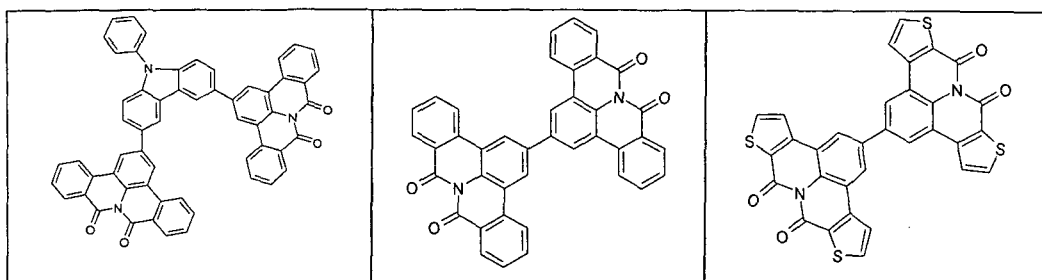


30

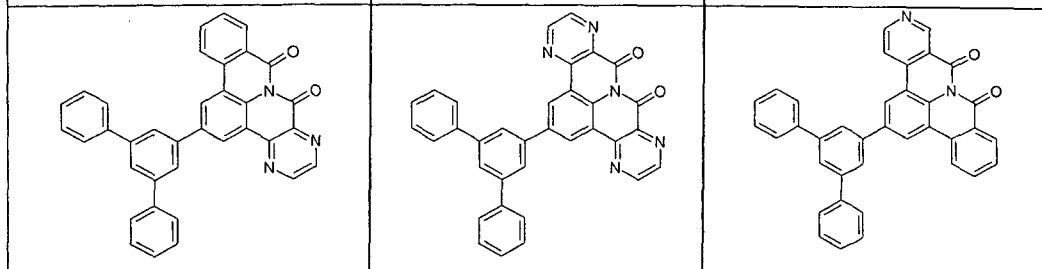


35

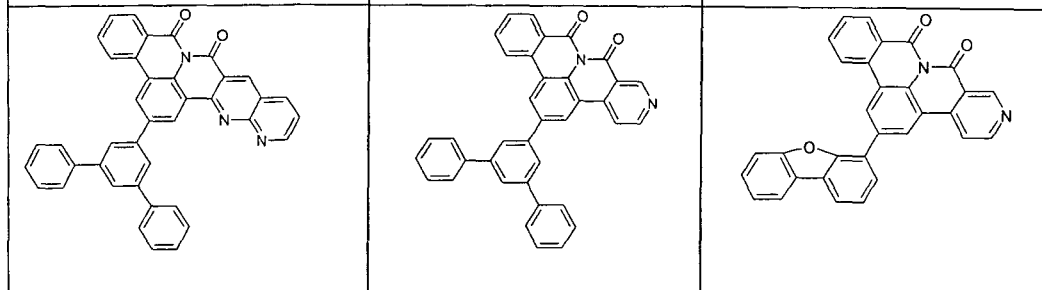
5



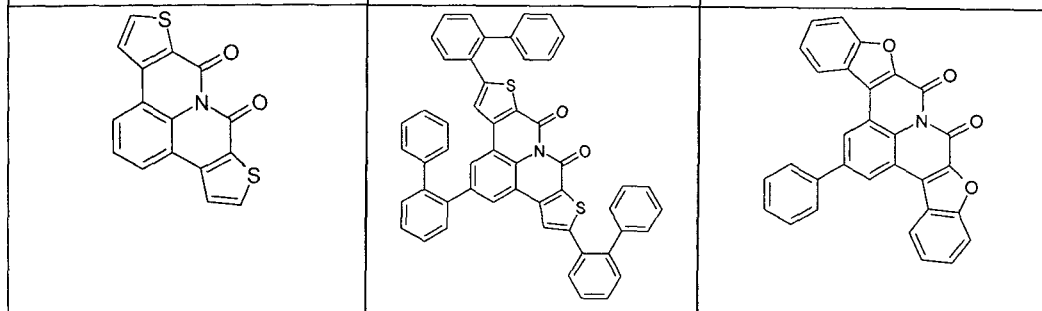
10



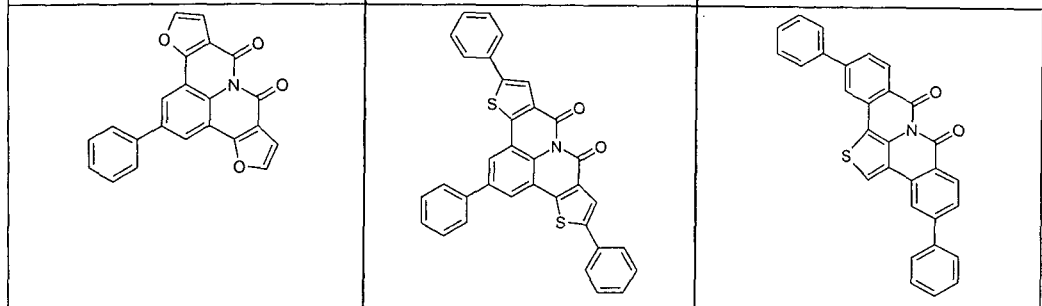
15



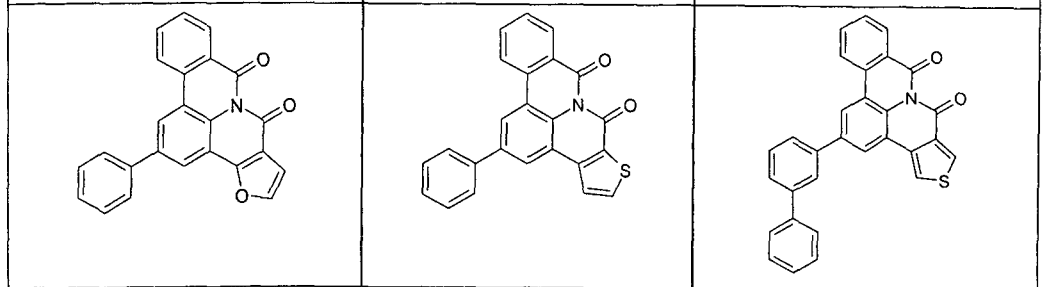
20



25

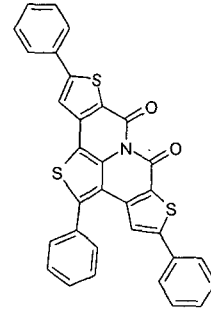
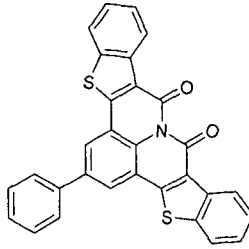
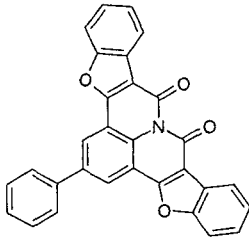


30

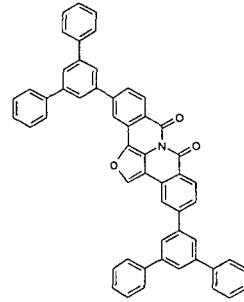
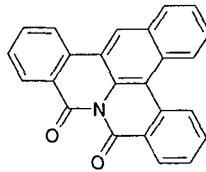
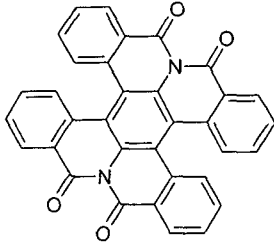


35

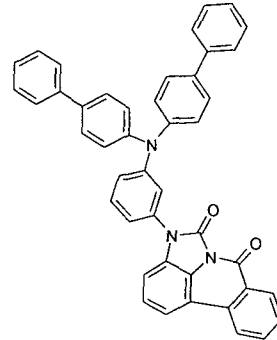
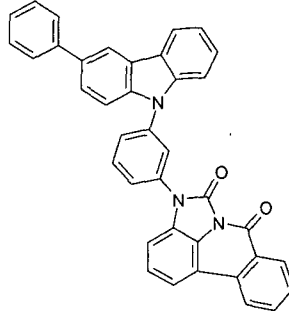
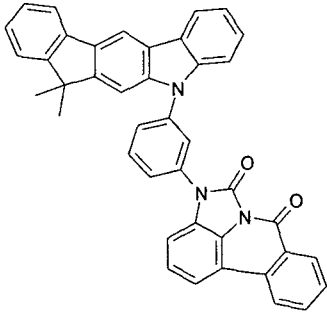
5



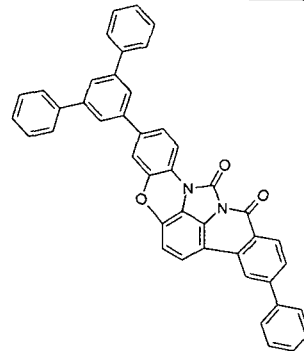
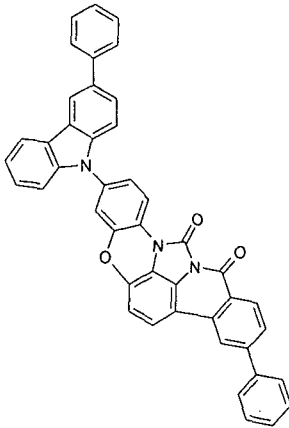
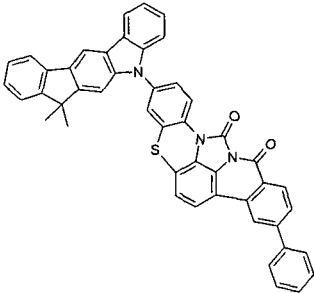
10



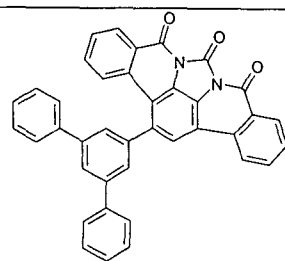
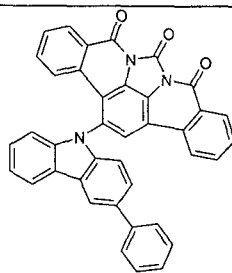
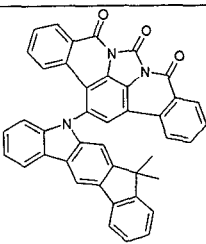
15



20



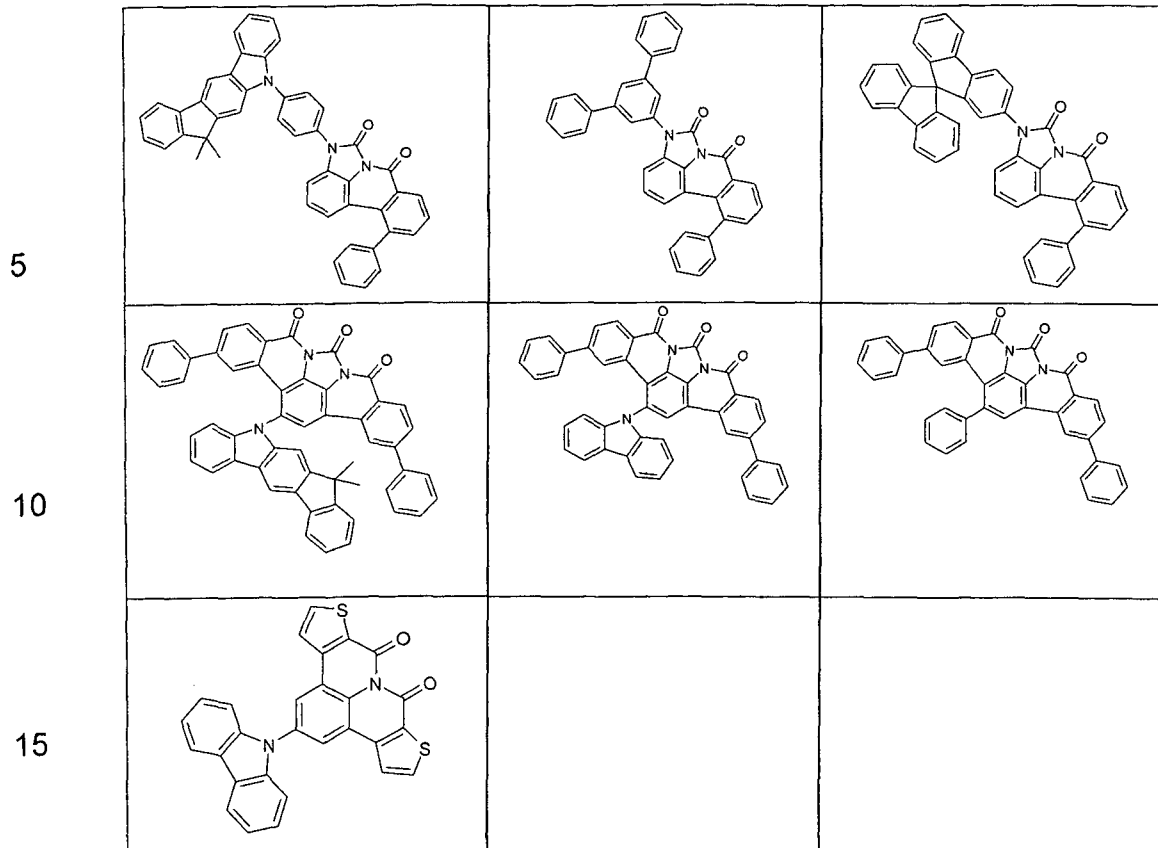
25



30

35

- 33 -



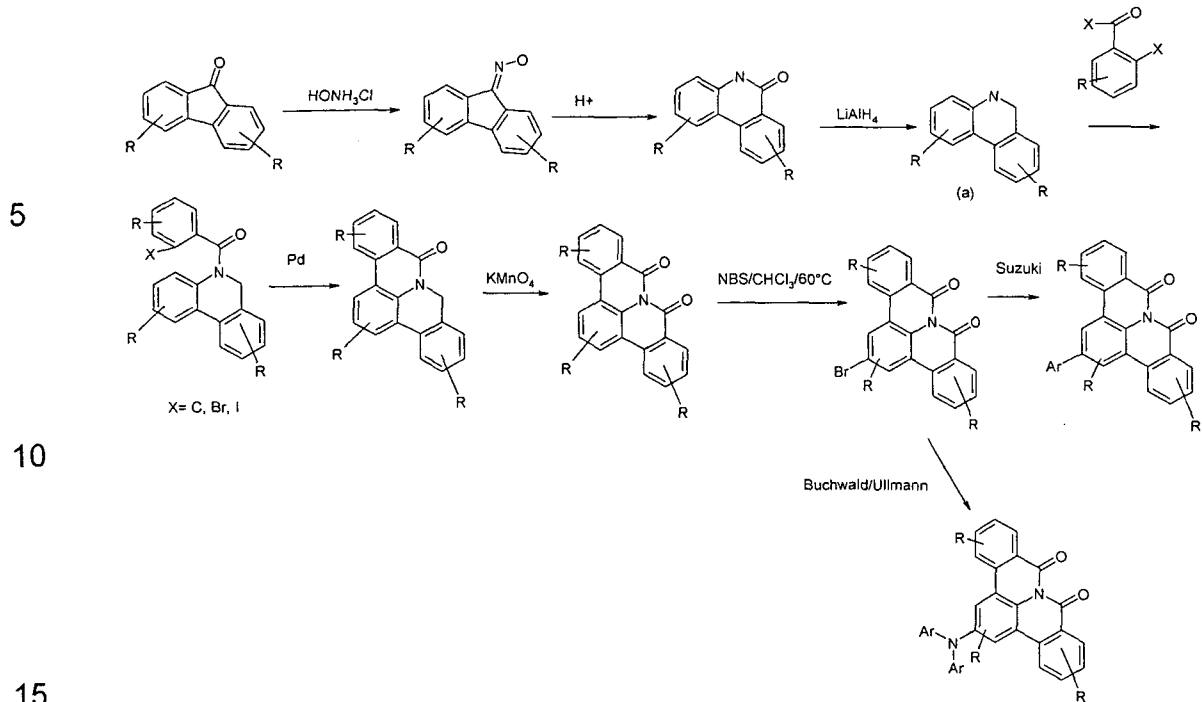
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann  
 20 prinzipiell bekannten Syntheseschritten dargestellt werden, wie in Schema  
 1 und 2 schematisch dargestellt.

Wie in Schema 1 dargestellt, erhält man nach einer Schmidt-Reaktion und  
 anschließender Reduktion das entsprechende 5,6-Dihydrophenanthridin-  
 25 Derivat (a), das unter Verwendung von in ortho-Stellung Halogen-substitu-  
 iertem Carbonsäurehalogenid und anschließender Palladium-katalysierter  
 intramolekularer Cyclisierung zum 8a-Aza-benzo[fg]naphthacen-8,9-dion  
 umgesetzt wird. Durch Halogenierung, beispielsweise Bromierung mit  
 NBS, kann dieser Grundbaustein halogeniert werden. In einer Folgereak-  
 30 tion kann beispielsweise mit einer Suzuki-Kupplung, einer Buchwald- oder  
 Ullmann-Reaktion zum gewünschten Derivat umgesetzt werden.

35

- 34 -

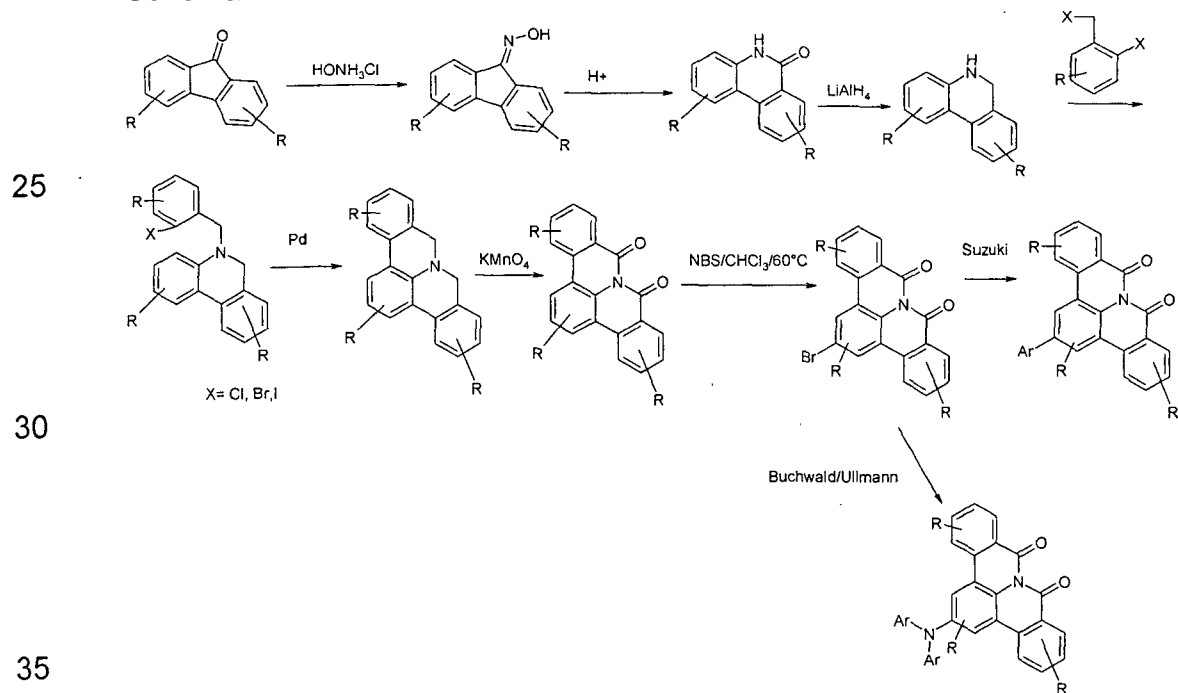
Schema 1:



Alternativ kann an Stelle des in ortho-Position Halogen-substituierten Carbonsäurehalogenids ein ortho-substituiertes Halogen-benzylhalogenid eingesetzt werden, wie in Schema 2 dargestellt.

20

Schema 2:



- 35 -

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Formel (1), umfassend die Schritte:

- 5 a) Herstellung des halogenierten Grundgerüsts der Verbindung der Formel (1), wobei das Halogen bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist; und
- b) Einführung mindestens eines Substituenten R in der Position des Halogens.

10 Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus

15 Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-

20 Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon,  $\alpha$ -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethyleneglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösemittel.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder

35 eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann aber auch

- 36 -

eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise eine emittierende Verbindung, insbesondere eine phosphoreszierende Verbindung.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

10 Die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen und die lichtemittierenden elektrochemischen Zellen können für verschiedene Anwendungen eingesetzt werden, beispielsweise für einfarbige oder mehrfarbige Displays, für Beleuchtungsanwendungen oder für medizinische und/oder kosmetische Anwendungen, beispielsweise in der Phototherapie.

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

20 Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs),  
25 organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen farbstoffsensibilisierten Solarzellen (O-DSSC), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und  
30 „organic plasmon emitting devices“ (D. M. Koller et al., *Nature Photonics* 2008, 1-4), bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) und besonders bevorzugt phosphoreszierenden OLEDs.

35 Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann

- 37 -

sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso  
5 können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann  
10 mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren  
15 oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/01 10 13). Weiterhin lässt sich weiße Emission bevorzugt erzeugen durch Verwendung einer blauen Emissionsschicht und einer  
20 Emissionsschicht, die rot und grün emittiert, wobei diese beiden Emissionsschichten durch eine Ladungserzeugungsschicht voneinander separiert sein können.

Die Verbindung gemäß Formel (1) kann dabei in unterschiedlichen  
25 Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer  
30 Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht, je nach genauer Substitution.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die organische  
35 Elektrolumineszenzvorrichtung die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die

- 38 -

oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen in einer optischen Auskopplungsschicht. Unter einer optischen Auskopplungsschicht wird dabei eine Schicht verstanden, die nicht zwischen der Anode und der Kathode liegt, sondern die außerhalb der eigentlichen Vorrichtung auf eine Elektrode aufgebracht wird, beispielsweise zwischen einer Elektrode und einem Substrat, um die optische Auskopplung zu verbessern.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung, insbesondere für eine phosphoreszierende Verbindung, in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial enthält.

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit Spinmultiplizität  $> 1$ , insbesondere aus einem angeregten Tripletzustand verstanden. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Komplexe mit Übergangsmetallen oder Lanthaniden, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. der oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. der oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und

90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Je nach Wahl des Matrixmaterials kann auch eine geringere Emitterkonzentration bevorzugt sein, wie z. B. in der nicht offen gelegten Anmeldung EP 11002816.4 beschrieben.

5

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. der oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphin-oxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 201 0/1 361 09, WO 201 1/000455 oder WO 201 3/041 176, Azacarbazol-derivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 161771 1, EP 1731 584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/1 37725, Silane, z. B. gemäß WO 005/1 11172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/1 17052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 201 0/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 201 0/050778, WO 201 1/042107, WO 201 1/088877 oder WO 2012/143080, Triphenylenderivaten, z. B. gemäß WO 2012/048781, oder Lactame, z. B. gemäß WO 201 1/1 16865 oder WO

- 40 -

201 1/137951. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein.

5 Als phosphoreszierende Verbindung (= Triplettemitter) 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, insbesondere ein Metall mit  
10 dieser Ordnungszahl. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzemitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten.

15 Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41 512, WO 02/02714, WO 02/1 5645, EP 119161 3, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphores-  
20 zierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochinjektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockier-  
30 schicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht grenzt direkt an die Lochinjektionsschicht oder die Anode an, und/ oder die emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder die Elektroneninjectionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 2005/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metall-  
35 komplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Lochtrans-

- 41 -

port- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 2009/030981 beschrieben.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Elektronentransportmaterial in einer Elektronen-transport- oder Elektroneninjectionsschicht eingesetzt. Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein. Wenn die Verbindung als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, kann es  
10 bevorzugt sein, wenn sie dotiert ist, beispielsweise mit Alkalimetallkomplexen, wie z. B. LiQ (Lithiumhydroxychinolinat).

In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen in einer Lochblockierschicht eingesetzt. Unter  
15 einer Lochblockierschicht wird eine Schicht verstanden, die auf Kathodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt.

Es ist weiterhin möglich, die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen sowohl in einer Lochblockierschicht bzw. Elektronentransportschicht als auch als Matrix in einer  
20 emittierenden Schicht zu verwenden.

In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen in einer Lochtransportschicht bzw. in einer Elektronenblockierschicht bzw. Exzitonenblockierschicht eingesetzt.  
25

In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie sie  
30 üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. den oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen einsetzen.  
35

- 42 -

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar aufgedampft. Es ist aber auch  
5 möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner  $10^{-7}$  mbar.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem  
10 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  
15 strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301).

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

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

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun auf organische Elektrolumineszenz-  
35 vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt werden.

- 43 -

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

5

1. 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 rot oder grün phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.

10

2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine hohe thermische Stabilität auf.

15

3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektroiumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatzspannungen.

20

4. Auch bei Verwendung als Elektronentransportmaterial führen die erfindungsgemäßen Verbindungen zu sehr guten Eigenschaften in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die Betriebsspannung von organischen Elektroiumineszenzvorrichtungen.

25

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

30

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

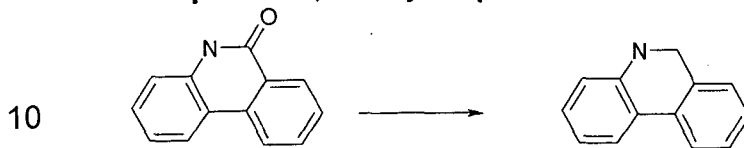
35

- 44 -

**Beispiele:**

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR (Palladium(II)acetat, Tri-*o*-tolylphosphin, Anorganika, Lösemittel) bezogen werden. Die Angaben bei den literaturbekannten Edukten sind die CAS-Nummern.

\*

**Beispiel 1: 5,6-Dihydrophenanthridin**

[10 15-89-0]

8.78 g (153 mmol) LiAlH<sub>4</sub> werden in 1000 mL THF unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. 30 g (153 mmol) 5H-Phenanthridin-6-on werden portionsweise zugegeben und anschließend 8 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und ohne weitere Aufbringung weiter eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 27 g (97 %).

15

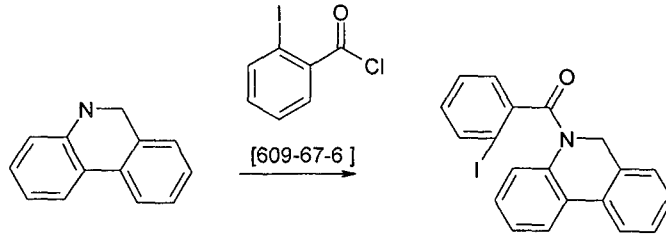
Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

20

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
1a	 [1350243-25-2]		73%
1b	 [630422-69-4]		70%
1c	 [420849-22-5]		75%

35

- 45 -

**Beispiel 2: 15-(2-Iod-benzoyl)-5H-phenanthridin-6-on**

5

10

15

20 g (113 mmol) 5,6-Dihydrophenanthridin werden in 500 mL THF unter Schutzgasatmosphäre gelöst und auf -25 °C gekühlt. 49.9 g (113 mmol) 2-Iodbenzoylchlorid werden in 300 mL THF gelöst und zu der Reaktionsmischung zugegeben, so dass die Temperatur -25 °C nicht übersteigt. Nach 1 h bei -25 °C lässt man langsam auf Raumtemperatur kommen und rührt dann 1 h bei Raumtemperatur. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedunstet. Der Rückstand wird aus n-Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 40 g (90 %).

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
2a	 [1122399-53-4]	 [609-67-6]		76%
2b	 [928307-79-3]	 [609-67-6]		87%

25

30

35

5

10

15

20

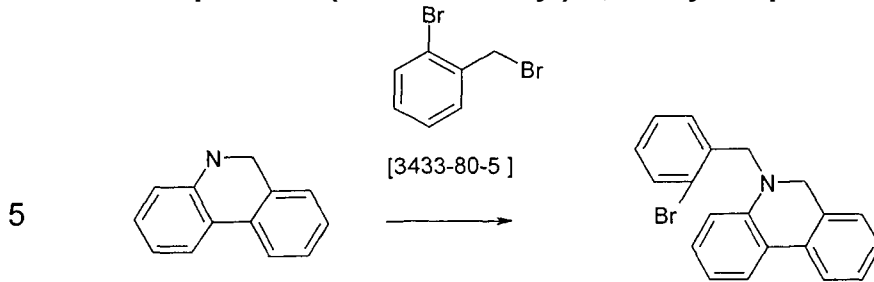
25

30

35

2c	 [342404-76-6]	 [609-67-6]	 [609-67-6]	91 %
2d	 [61686-63-3]	 [609-67-6]	 [609-67-6]	90 %
2e	 [342404-76-6]	 [1261446-07-4]	 [1261446-07-4]	87%
2f	 [342404-76-6]	 [1367346-08-4]	 [1367346-08-4]	78%
2g	 [342404-76-6]	 [75427-00-8]	 [75427-00-8]	76%
2h	 [342404-76-6]	 [75427-00-8]	 [75427-00-8]	77%
2j	 [342404-76-6]	 [609-67-6]	 [609-67-6]	73%

- 47 -

**Beispiel 3: 5-(2-Brom-benzyl)-5,6-dihydro-phenanthridin**

9.7 g (243 mmol) NaH 60%ig in Mineralöl werden in 500 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst. 43.9 g (243 mmol) 5,6-Dihydrophenanthridin werden in 500 mL DMF gelöst und zu der Reaktionsmischung zugetropft. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 60.6 g (242 mmol) 2-Brombenzylbromid in 500 mL DMF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dann 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol / n-Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 62 g (75 %).

10

15

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

20

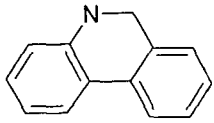
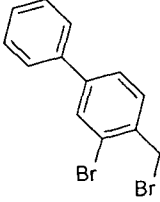
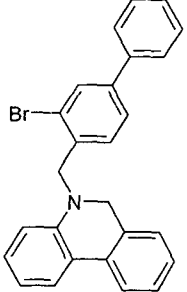
Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
3a		 [135689-85-9]		83 %
3b		 [172976-02-2]		90 %

25

30

35

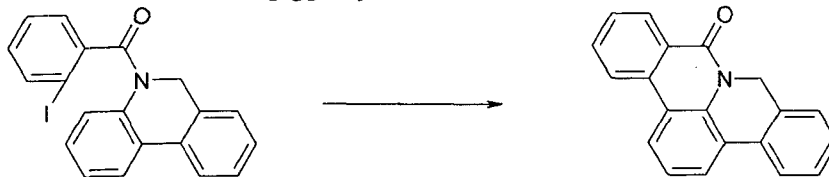
- 48 -

3c		 [1396865-04-5]		95%
----	---	---	--	-----

5

**Beispiel 4: 8a-Aza-benzo[fg]naphthacen-8,9-dion**

10

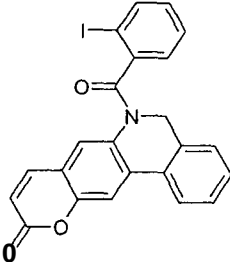
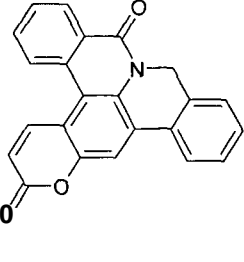
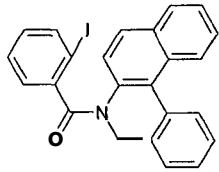
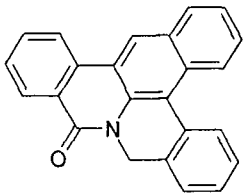


15

35 g (158 mmol) 5-(2-Brom-benzyl)-5H-phenanthridin-6-on werden in 1000 ml Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Zu dieser Lösung werden 75.7 g (234 mmol) Tetrabutylammoniumbromid, 2.15 g (9.5 mmol) Palladiumacetat und 10 g (102 mmol) Kaliumacetat zugegeben. Anschließend wird das Gemisch bei 130 °C 2 h gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt. Der Rückstand wird abgesaugt und mit EtOH gewaschen. Der Rückstand wird aus n-Heptan/Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 17.7 g (74 %).

20

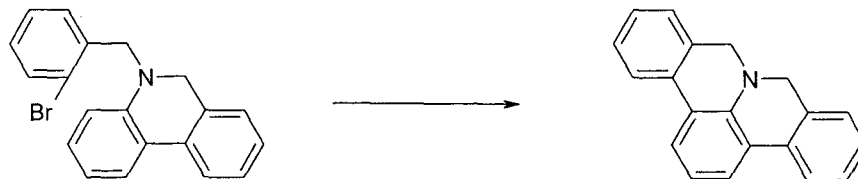
Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
25 4a			80 %
30 35 4b			83 %

4c			67 %
5	4d		73%
10	4e		79%
15	4f		82%
20	4g		77%
25	4h		78%
25	4j		73%

30

**Beispiel 5: 8H,9H-8a-Aza-benzo[fg]naphthacen**



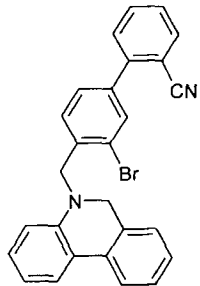
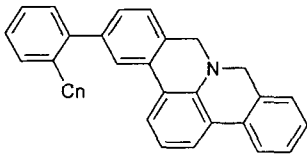
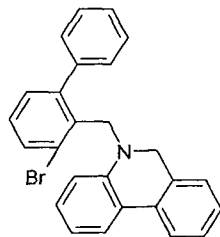
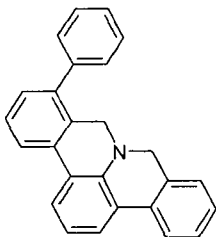
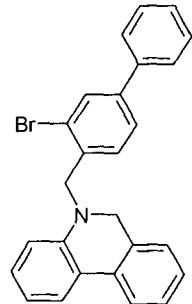
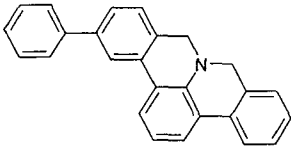
35

- 50 -

55.3 g (158 mmol) 5-(2-Brom-benzyl)-5,6-dihydrophenanthridin werden in 500 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Zu dieser Lösung werden 17.3 g (75 mmol) Benzyltrimethylammoniumbromid und 31.28 g (226 mmol) Kaliumcarbonat werden zugegeben. Anschließend wird unter Schutzgas 5.08 g (22 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> zugegeben, und das Gemisch wird bei 120 °C 9 h gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird aus n-Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 34 g (81 %).

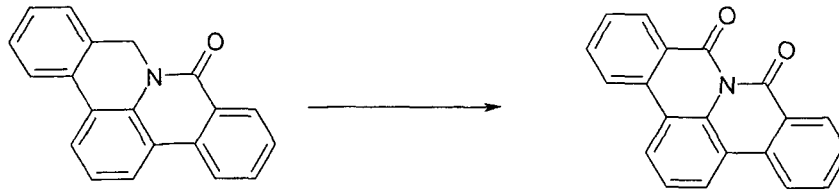
10

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
15 5a			82 %
20 5b			80 %
30 5c			74%

35

- 51 -

**Beispiel 6: 8a-Aza-benzo[fg]naphthacen-8,9-dion**

5

32 g (115 mmol) 9H-8a-Aza-benzo[fg]naphthacen-8-on werden in 1500 mL Aceton gelöst. Zu dieser Lösung werden 54.7 g (346 mmol) Kaliumpermanganat portionsweise werden zugegeben und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das restliche Kaliumpermanganat abfiltriert, die Lösung eingeeengt und chromatographisch gereinigt (Laufmittel: Heptan/Dichloromethan, 5:1). Der Rückstand wird aus n-Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 24 g (73 %).

10

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

15

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
6a			60%
6b			69%
6c			71%
6d			65%

35

- 52 -

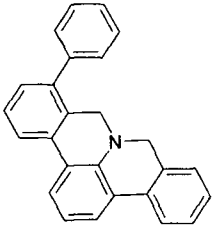
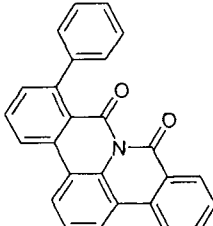
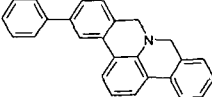
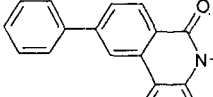
	6e			72%
5	6f			77%
10	6g			62%
15	6h			65%
20	6j			64%

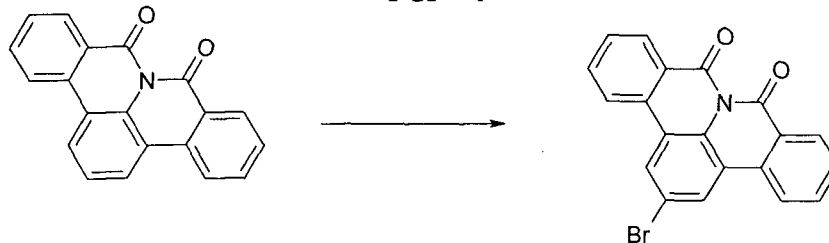
Analog werden folgende Verbindungen mit 6 eq.  $\text{KMnO}_4$  erhalten :

	Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
25	6i			83 %
30	6k			86%

35

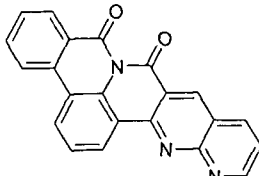
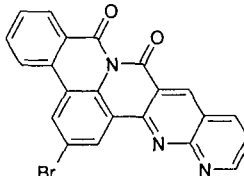
- 53 -

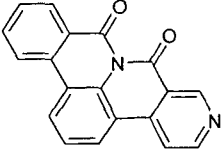
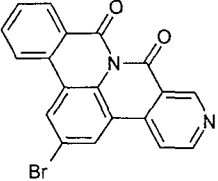
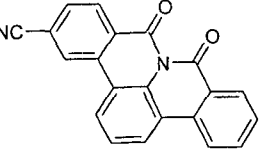
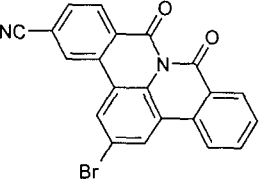
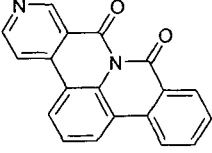
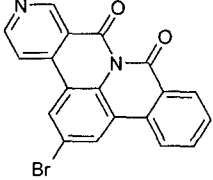
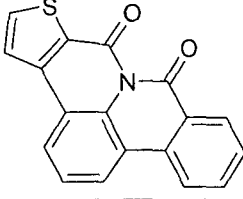
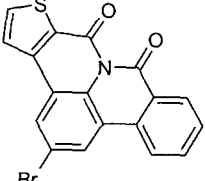
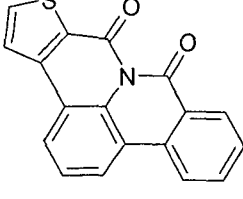
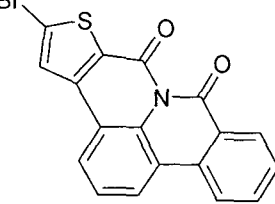
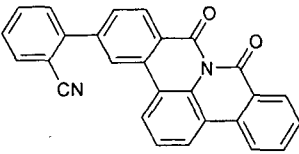
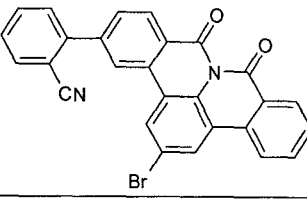
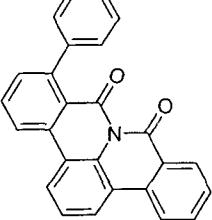
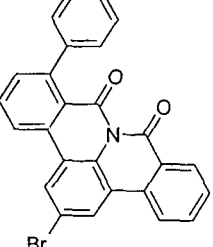
6l			79%
6m			70%

**Beispiel 7: 2-Brom-8a-aza-benzo[fg]naphthalen-8,9-dion**

18.6 g (62,5mmol) 8a-Aza-benzo[fg]naphthalen-8,9-dion werden in 1800 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt. Anschließend gibt man 25.6 (312 mmol) Natriumacetat und 24.9 g (156 mmol) Brom zur Reaktionsmischung und rührt das Gemisch bei 80 °C für 30 h. Anschließend wird die Mischung mit 150 mL Wasser und 60 g NaOH-Plätzchen versetzt und der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Das Produkt wird mit EtOH gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 19 g (51 mmol), 81 % d. Th., Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  ca. 96 %.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
7a			83 %

7b			82 %	
5	7c			80 %
10	7d			78 %
15	7e			34%
20	7f			50%
25	7h			70%
30 35	7j			30%

- 55 -

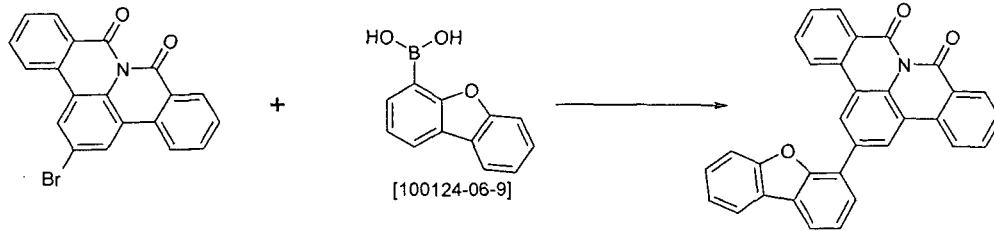
5	7i			42%
10	7k			82%
15	7l			85%
20	7m			86%
25	7n			67%
30	7o			65%

35

- 56 -

**Beispiel 8: 2-Dibenzofuran-4-yl-8a-aza-benzo[fg]naphthacen-8,9-dion**

5



10

15

41.3 g (110.0 mmol) 4-dibenzofuranboronsäure, 38 g (110.0 mmol) 2-Brom-8a-aza-benzo[fg]naphthacen-8,9-dion und 44.6 g (210.0 mmol) Trikaliumphosphat werden in 500 mL Toulol, 500 ml\_ Dioxan und 500 ml\_ Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-  
o-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan / iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 40 g (88 mmol), entsprechend 80% der Theorie.

20

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

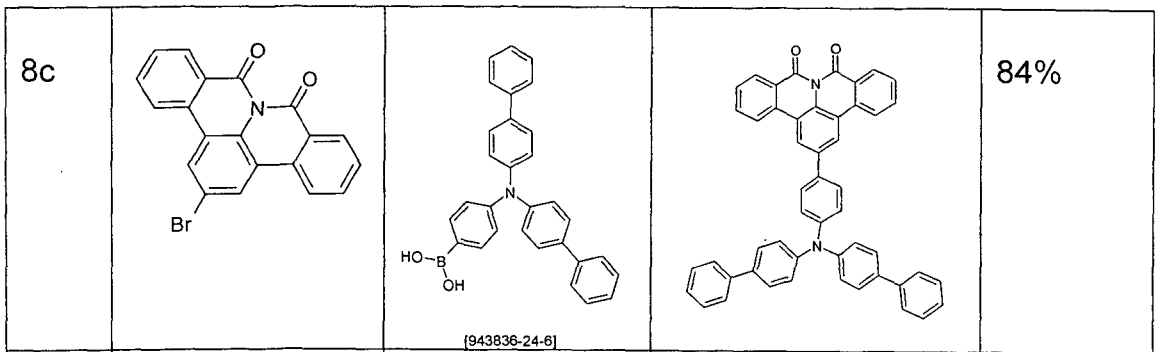
25

30

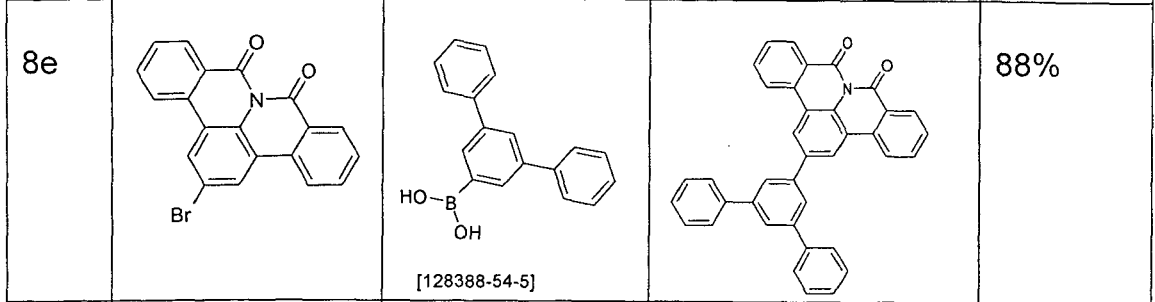
35

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute.
8a		 236389-21-2		82%
8b		 [854952-58-2]		81%

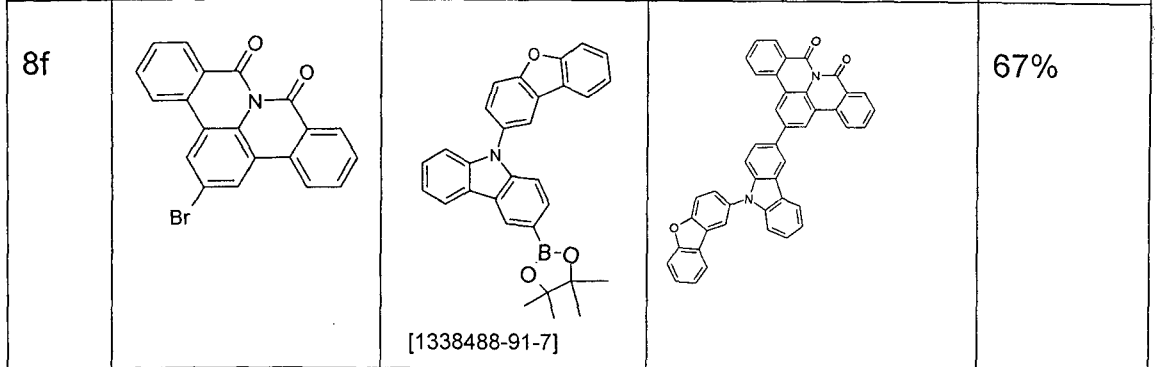
5



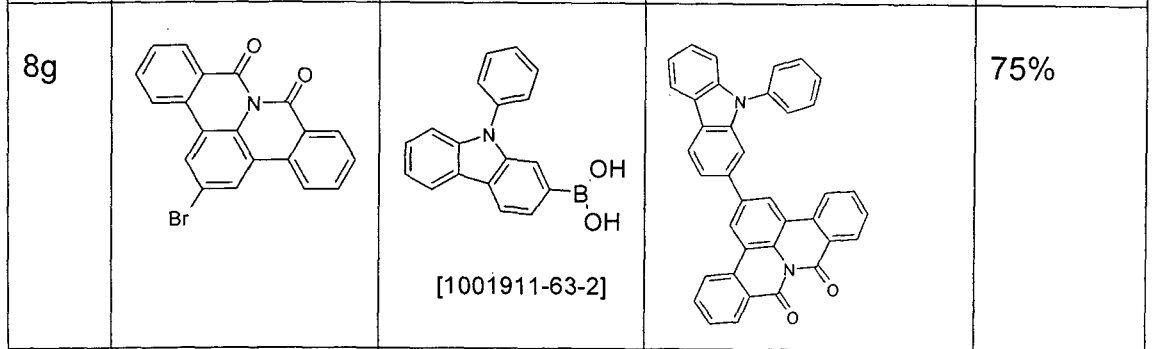
10



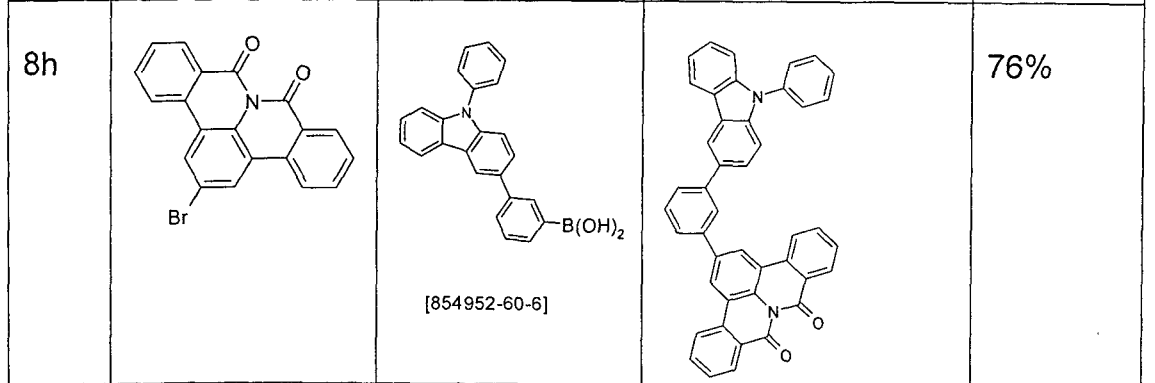
15



20



25



30

35

5

10

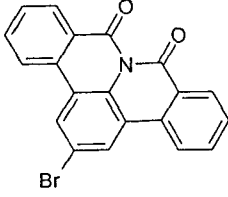
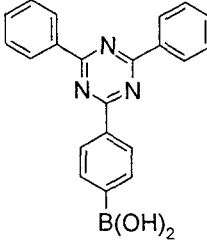
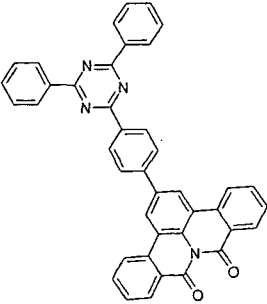
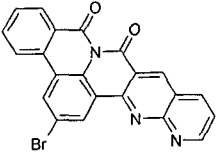
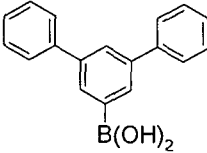
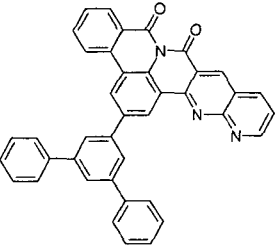
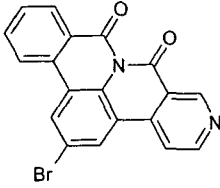
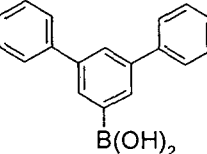
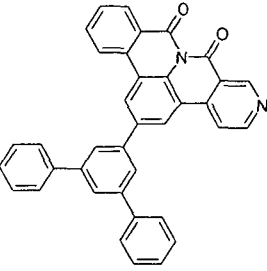
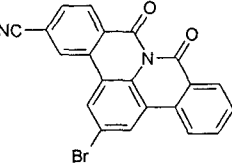
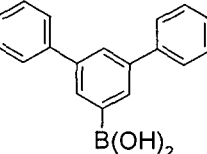
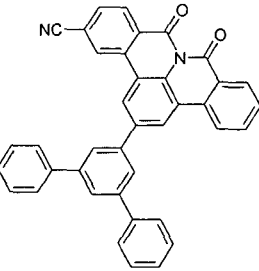
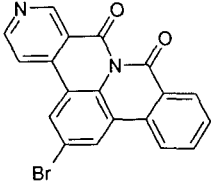
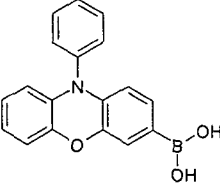
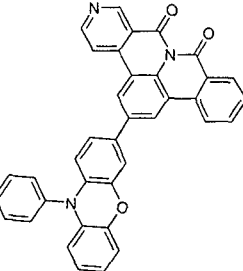
15

20

25

30

35

<p>8j</p>		 <p>[1313018-07-3]</p>		<p>83%</p>
<p>8i</p>		 <p>[128388-54-5]</p>		<p>85%</p>
<p>8k</p>		 <p>[128388-54-5]</p>		<p>80%</p>
<p>8l</p>		 <p>[128388-54-5]</p>		<p>89%</p>
<p>8m</p>		 <p>[1314019-67-4]</p>		<p>88%</p>

5

10

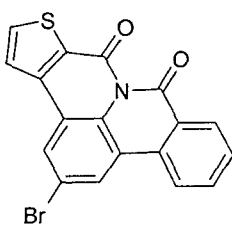
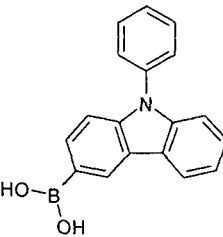
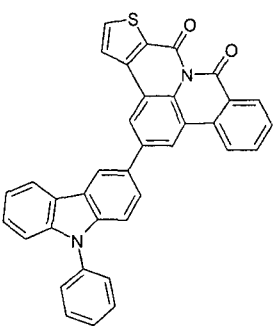
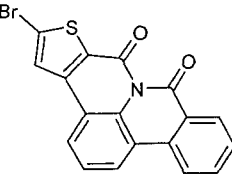
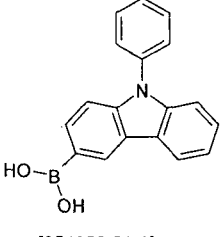
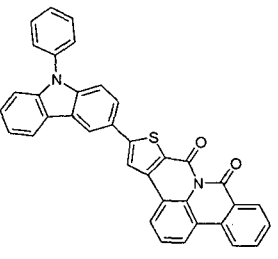
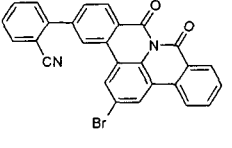
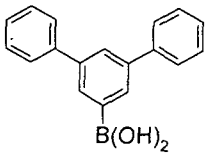
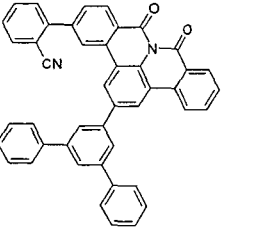
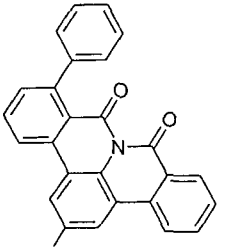
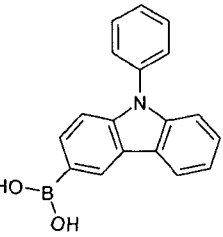
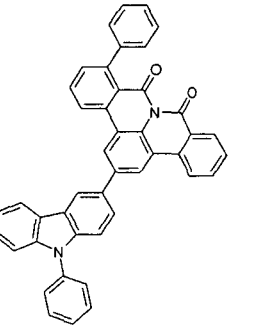
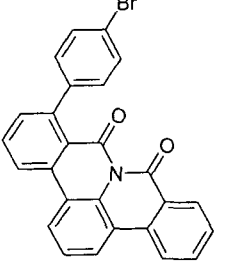
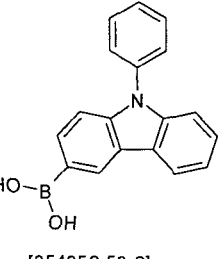
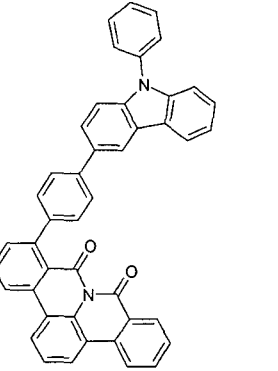
15

20

25

30

35

8n		 <p>[854952-58-2]</p>		86%
8o		 <p>[854952-58-2]</p>		82%
8p		 <p>B(OH)<sub>2</sub></p> <p>[128388-54-5]</p>		86%
8q		 <p>[854952-58-2]</p>		87%
8r		 <p>[854952-58-2]</p>		81%

5

10

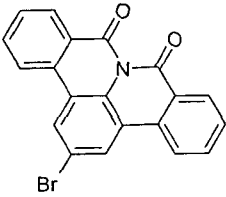

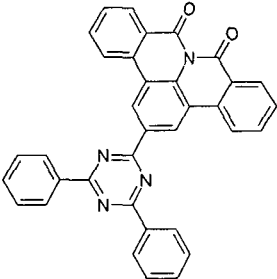
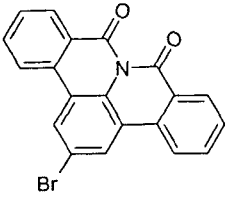
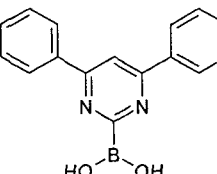
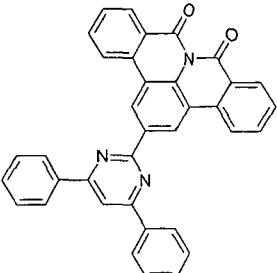
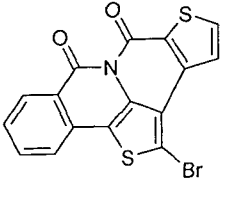
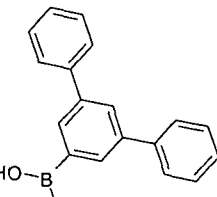
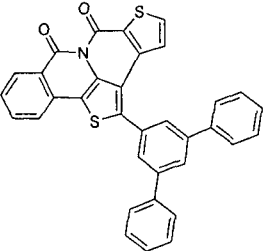
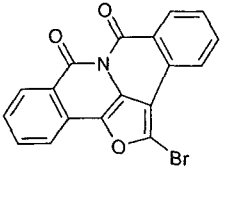
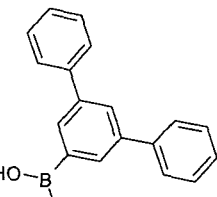
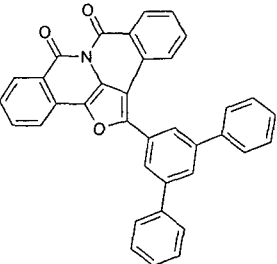
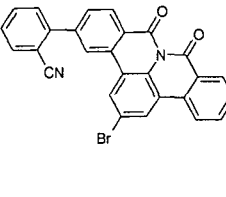
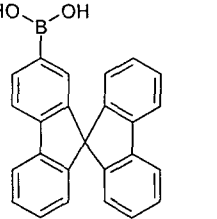
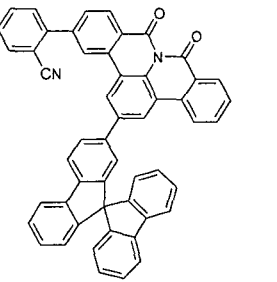
15

20

25

30

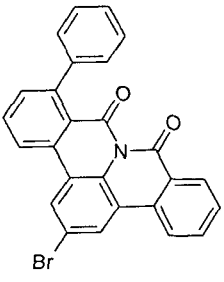
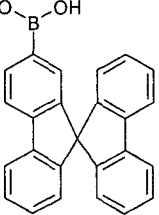
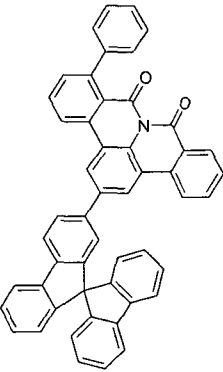
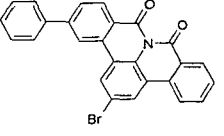
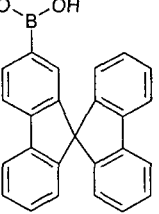
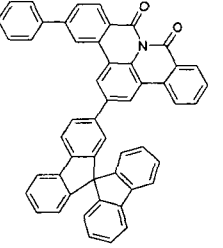
35

8s		 <p>[1251825-65-6]</p>		79%
8t		 <p>[1314221-56-1]</p>		86%
8u		 <p>[128388-54-5]</p>		87%
8v		 <p>[128388-54-5]</p>		80%
8w		 <p>236389-21-2</p>		81%

5

10

15

<p>8y</p>		<p>HO-B-OH</p>  <p>236389-21-2</p>		<p>83%</p>
<p>8z</p>		<p>HO-B-OH</p>  <p>236389-21-2</p>		<p>84%</p>

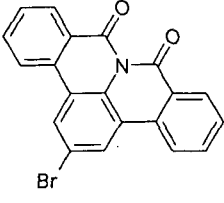
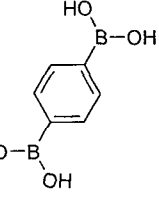
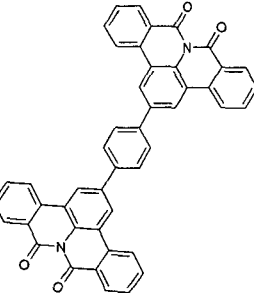
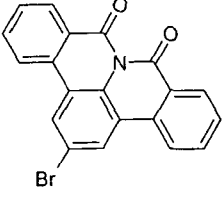
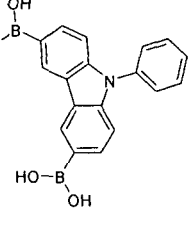
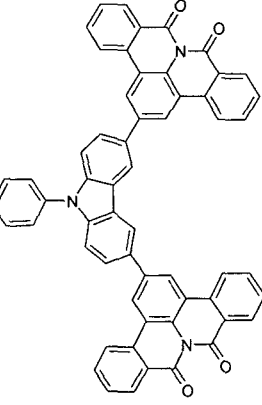
Analog werden folgende Verbindungen mit 0.5 eq. Brom erhalten:

20

25

30

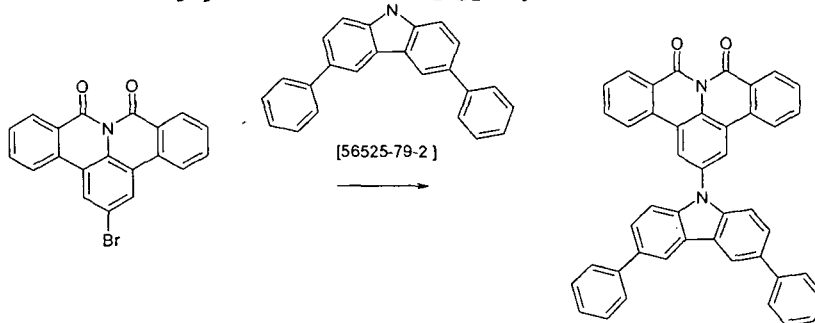
35

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
<p>8w</p>		<p>HO-B-OH</p>  <p>[4612-26-4]</p>		<p>86%</p>
<p>8y</p>		<p>HO-B-OH</p>  <p>[1135916-40-3]</p>		<p>81%</p>

- 62 -

**Beispiel 9 : 2-{3-Phenyl-6-[(E)-(Z)-1-propenyl]-buta-1,3-dienyl}-carbazol-9-yl}-8a-aza-benzo[fg]naphthacen-8,9-dion**

5



10

15

20

32 g (102.4 mmol) 3,6-Diphenyl-9H-carbazol, 42 g (112 mmol) 2-Brom-8a-aza-benzo[fg]naphthacen-8,9-dion und 2.3 (10.2 mmol) 1,3-Di[2-pyridyl]-1,3-propandion, 28.3 g (204 mmol) Kaliumcarbonat und 1.9 g (10.2 mmol) Kupferiodid werden im 1000 ml DMF unter Rückfluss 90 h gerührt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Essigester zweimal extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und einrotiert und chromatographisch (EtOAc/Hexan: 2/3) gereinigt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 46 g (75 mmol), entsprechend 68 % der Theorie.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

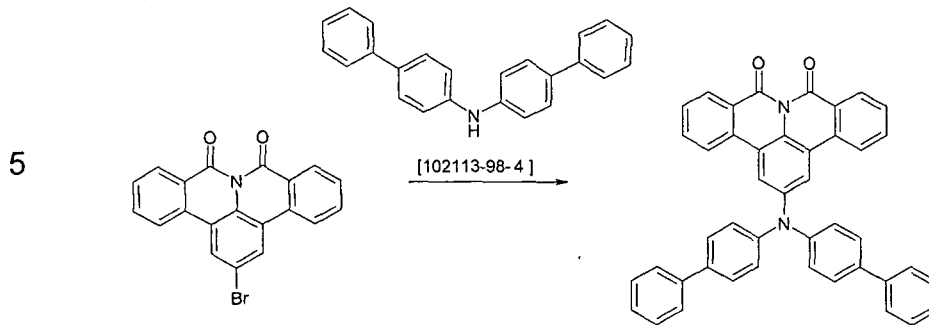
25

30

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
9a				65%

35

**Beispiel 10 : 2-(Bis-biphenyl-4-yl-amino)-8a-aza-benzo[fg]naphthacen-8,9-dion**



10 Unter Schutzgas werden 24.5 g (79.8 mmol) Bis-biphenyl-4-yl-amin, 32.7 g (87 mmol) 2-Brom-8a-aza-benzo[fg]naphthacen-8,9-dion, 15.9 ml (15.9 mmol) 1 mol/L Tri-tert-butylphosphin und 1.79 g (7.9 mmol) Palladium-acetat in 120 ml p-Xylol suspendiert. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur

15 Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9%, Ausbeute 44 g (72 mmol), 83 % der Theorie.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

20

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
10a				85%
10b				76%

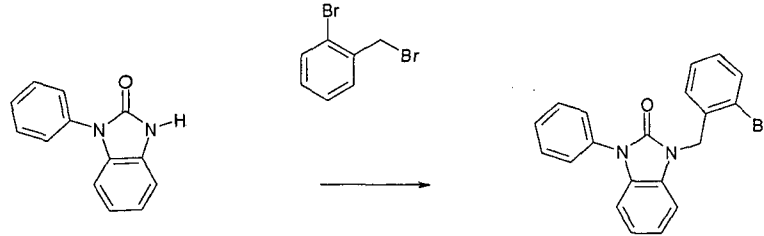
25

30

- 64 -

**Beispiel 11: 1-(2-Brom-benzyl)-3-phenyl-1,3-dihydro-benzoimidazol-2-on**

5



[14813-85-5]

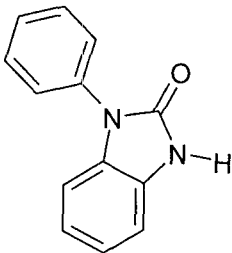
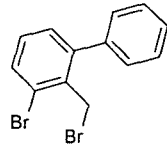
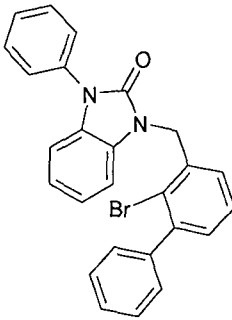
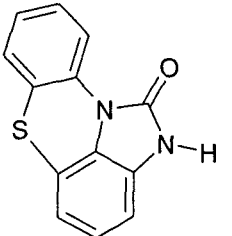
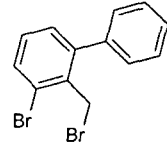
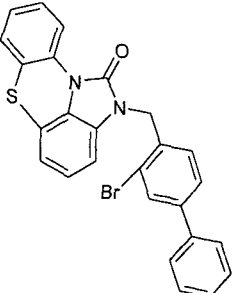
10

1-Phenyl-1,3-dihydro-benzoimidazol-2-on 52g (250 mmol) und 38 g (275 mmol)  $K_2CO_3$  werden in 100 ml DMF vorgelegt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 62 g (250 mmol) 2-Brombenzylbromid in 500 mL DMF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dann 25 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol / n-Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 65 g (70 %).

15

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

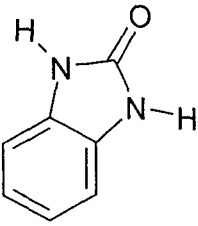
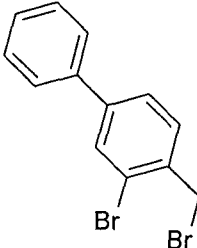
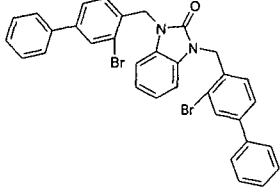
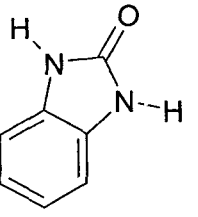
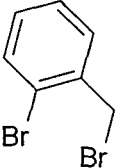
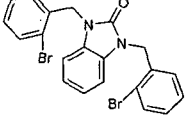
20

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
11a	 [1225484-71-8]	 172976-02-2		76%
11b	 [30017-73-3]	 [172976-02-2]		71%

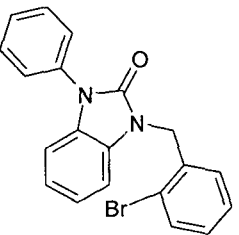
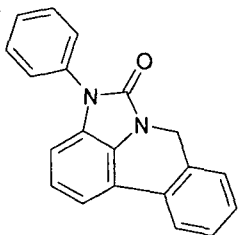
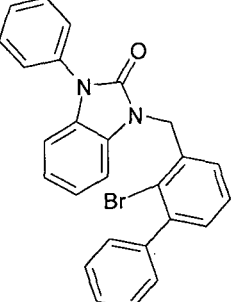
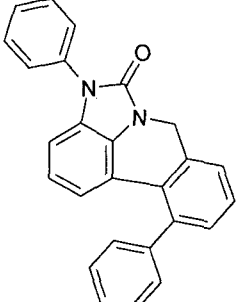
35

- 65 -

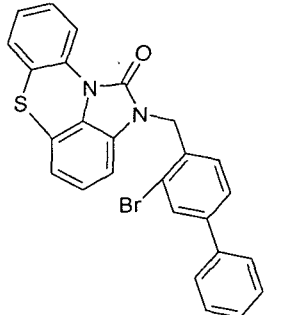
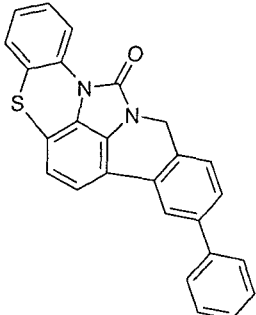
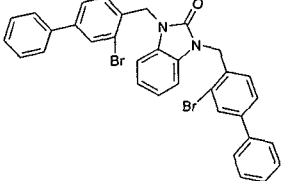
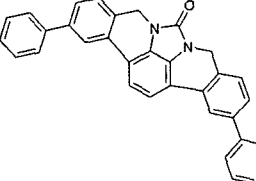
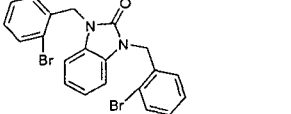
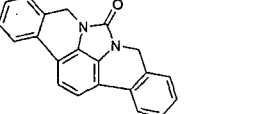
Analog werden folgende Verbindungen mit 125 mmol 1,3-Dihydro-2H-benzimidazol-2-on [615-16-7 ] erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute.
5 11c	 [615-16-7 ]	 [1396865-04-5 ]		86%
10 11d	 [615-16-7 ]	 [3433-80-5 ]		82%

20 Die Cyclisierung erfolgt analog Beispiel 5:

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
25 5d			62%
30 5e			63%

5

5f			74%
5h			66%
5j			64%

10

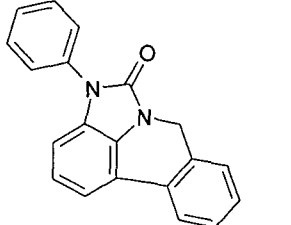
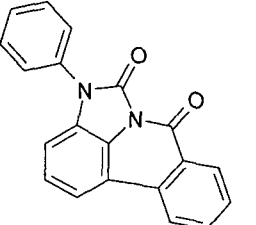
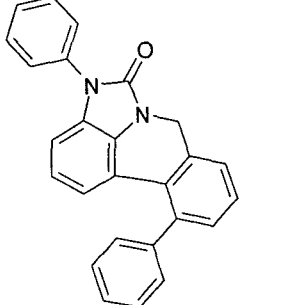
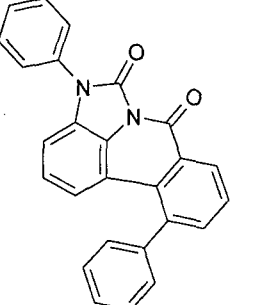
15

Die Weiteroxidation erfolgt analog Beispiel 6:

20

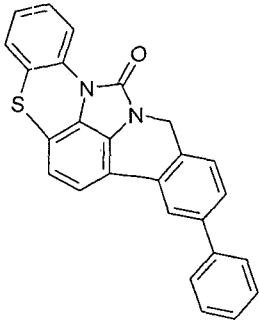
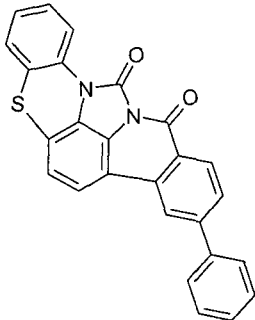
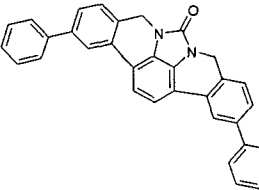
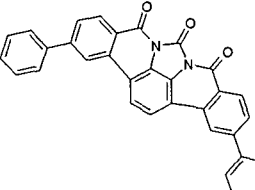
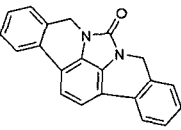
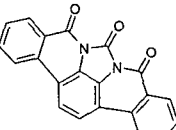
25

30

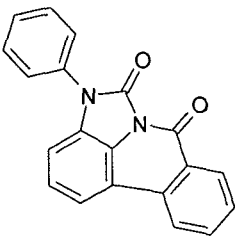
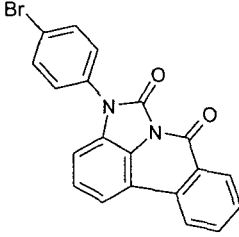
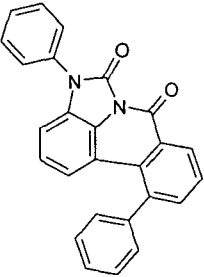
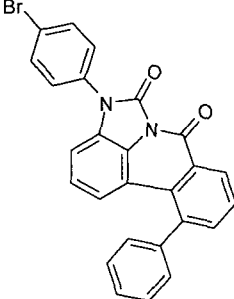
Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
6n			60%
6o			69%

35

- 67 -

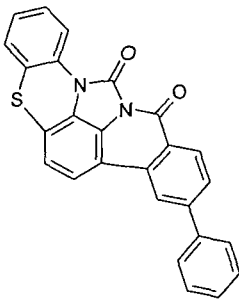
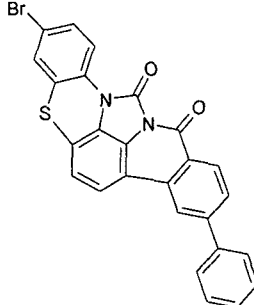
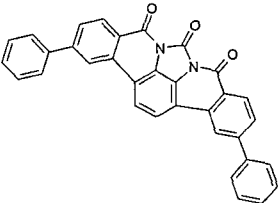
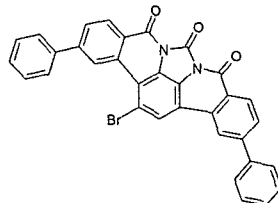
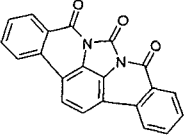
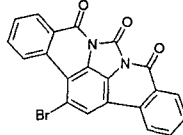
5	6p			71%
10	6q			70%
15	6r			67%

Die Bromierung erfolgt analog Beispiel 7:

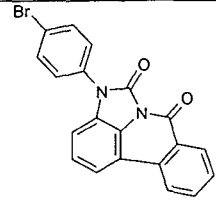
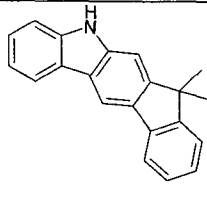
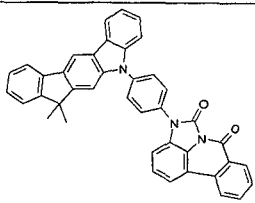
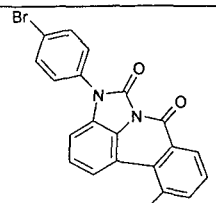
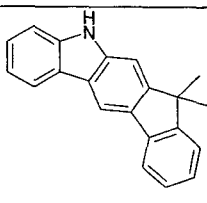
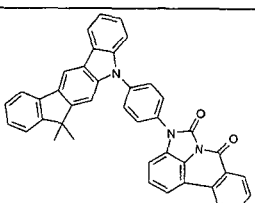
20	Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
25	7n			60%
30	7o			69%

35

- 68 -

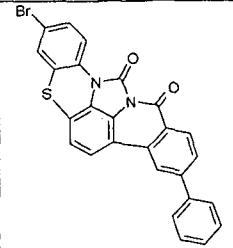
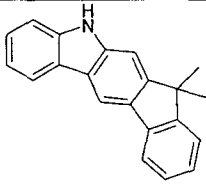
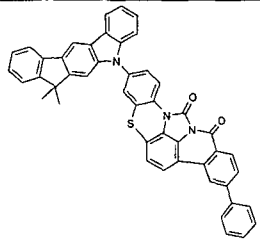
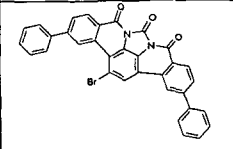
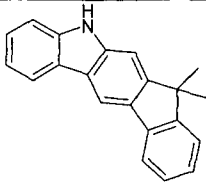
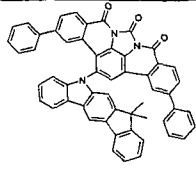
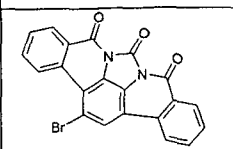
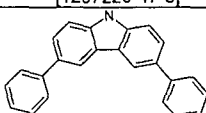
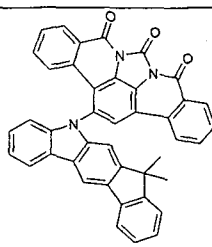
5	7p			71%
10	7q			70%
15	7r			67%

Über Ullmann-Reaktion analog zu Beispiel 9 werden folgende Verbindungen hergestellt:

20	Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
	9b		 [1257220-47-5]		64%
25	9c		 [1257220-47-5]		63%
30					

35

- 69 -

5	9d		 [1257220-47-5]		65%
10	9e		 [1257220-47-5]		66%
15	9f		 [56525-79-2]		71%

### Beispiel 12: Herstellung der OLEDs

In den folgenden Beispielen E 1 bis E27 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturisiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT.PSS beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)poly(styrolsulfonat), bezogen als CLEVIOS™ P V P A I 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht (HTL) / Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (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 zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt. Eine Bezeichnung wie „8a“ bezieht sich hierbei auf die entsprechende Verbindung aus dem oben genannten

- 70 -

Beispiel 8a. Dies gilt analog für alle verwendeten erfindungsgemäßen Materialien.

5 Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie IC1 :8c:TER1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material IC1 in einem Volumenanteil von 55%, 8c in einem Anteil von 35% und TER1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

15 Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die 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 Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkordinaten 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 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>. Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte auf einen gewissen Anteil L1 absinkt. Eine Angabe von L0;j0 = 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 4000 cd/m<sup>2</sup> auf 3200 cd/m<sup>2</sup> absinkt. Analog bedeutet L0;j0 = 20 mA/cm<sup>2</sup>, L1 = 70%, dass die Leuchtdichte bei Betrieb mit 20 mA/cm<sup>2</sup> nach der Zeit LD auf 70% ihres Anfangswertes absinkt.

35

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Man erhält bei Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen sowohl bei Verwendung als Elektronentransportmaterial (Beispiele E 1, E2, E13, E17, E 18) als auch Matrixmaterial für phosphoreszierende Emittter (restliche Beispiele) sehr gute Werte für Effizienz, Spannung und Lebensdauer. Dies gilt beim Einsatz als Einzelmatrix sowie in Mixed-Matrix Systemen in Kombination mit unterschiedlichen Materialien wie IC1, IC2, Cbz1. Insbesondere sind die hervorragenden Spannungen und damit Leistungseffizienzen bei gleichzeitig sehr guter Lebensdauer hervorzuheben (siehe z. B. E 10).

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
E 1	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA 1 20nm	M 1:D1 (95%:5%) 20nm	—	8k 30nm	LiQ 3nm
E2	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M 1:D1 (95%:5%) 20nm	...	8s:LiQ (50%:50%) 30nm	—
E3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1 :TEG1 (90%: 10%) 30nm	—	8s:LiQ (50%:50%) 40nm	—
E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA 1 90nm	8:TEG1 (90%: 10%) 30nm	—	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—
E5	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	8a:TER1 (92%:8%) 40nm	—	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—
E6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	8b:TEG1 (90%: 10%) 30nm	—	STV.LiQ (50%:50%) 40nm	—
E7	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	8b:TER1 (92%:8%) 40nm	—	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—
E8	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA 1 130nm	IC1 :8c:TER1 (55%:35%:10%) 40nm	IC1 5nm	ST1 :LiQ (50%:50%) 35nm	—
E9	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA 1 90nm	8e:TEG1 (90%:10%) 30nm	...	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—
E10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA 1 90nm	8e:IC2:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	—	ST1 :LiQ (50%:50%) 30nm	—
E 11	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA 1 90nm	8e:Cbz1 :TEG1 (60%:35%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST1 :LiQ (50%:50%) 30nm	—
E12	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	8k:TEG1 (90%:10%) 30nm	...	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—
E13	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA 1 90nm	IC1 :TEG1 (90%: 10%) 30nm	...	8o 40nm	LiQ 3nm
E14	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	8r:TEG1 (90%: 10%) 30nm	...	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—

5	E 15	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA 1 90nm	8s:TEG1 (90%:10%) 30nm	—	STLLiQ (50%:50%) 40nm	—
	E 16	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA 1 130nm	8s:TER1 (92%:8%) 40nm	—	STV.UQ (50%:50%) 40nm	—
10	E 17	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA 1 90nm	IC1 :TEG1 (90%:10%) 30nm	—	8s 40nm	LiF 1nm
	E 18	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA 1 20nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	—	8v 30nm	LiQ 3nm
15	E 19	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	8w:TER1 (92%:8%) 40nm	—	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—
	E 20	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	8w:TEG1 (90%:10%) 30nm	—	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—
20	E 21	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	8y:TER1 (92%:8%) 40nm	—	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—
	E 22	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA 1 130nm	9.TER1 (92%:8%) 40nm	—	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—
	E 23	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA 1 130nm	9a:TER1 (92%:8%) 40nm	—	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—
	E 24	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	9b:TEG1 (90%:10%) 30nm	—	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—
	E 25	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA 1 90nm	9c:TEG1 (90%:10%) 30nm	—	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—
	E 26	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA 1 130nm	9f:TER1 (92%:8%) 40nm	—	ST1 :LiQ (50%:50%) 40nm	—
	E 27	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	IC2:10:TER1 (70%:20%:10%) 40nm	IC1 5nm	ST1 :LiQ (50%:50%) 35nm	—

Tabelle 2: Daten der OLEDs

Bsp.	$U_1$ 1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/M1	$L_0$ j0	L1 %	LD (h)
E 1	4.7	8.1	5.4	7.2%	0.13/0.14	60mA/cm <sup>2</sup>	70	200
E 2	4.5	8.5	5.9	7.3%	0.13/0.14	60mA/cm <sup>2</sup>	70	225
E 3	3.4	6.1	5.7	16.7%	0.33/0.62	20mA/cm <sup>2</sup>	70	220
E 4	3.3	5.6	5.3	15.3%	0.32/0.62	20mA/cm <sup>2</sup>	70	240
E 5	4.4	12.2	8.6	13.2%	0.67/0.33	4000 cd/m <sup>2</sup>	80	360
E 6	3.5	5.4	4.8	14.7%	0.33/0.63	20mA/cm <sup>2</sup>	70	195
E 7	4.6	11.0	7.5	11.9%	0.67/0.33	4000 cd/m <sup>2</sup>	80	345
E 8	4.1	12.6	9.6	13.6%	0.67/0.33	4000 cd/m <sup>2</sup>	80	490
E 9	3.0	5.4	5.7	14.8%	0.32/0.62	20mA/cm <sup>2</sup>	70	260
E 10	3.0	6.1	6.5	16.7%	0.34/0.63	20mA/cm <sup>2</sup>	80	310
E 11	3.3	6.3	6.1	17.4%	0.32/0.62	20mA/cm <sup>2</sup>	80	265
E 12	3.4	5.2	4.8	14.4%	0.33/0.61	20mA/cm <sup>2</sup>	80	180

5

10

E13	3.6	57	50	15.6%	0.32/0.62	10000 cd/m <sup>2</sup>	70	220
E14	3.2	55	54	15.0%	0.32/0.62	20mA/cm <sup>2</sup>	70	230
E15	3.3	54	51	14.7%	0.33/0.61	20mA/cm <sup>2</sup>	80	145
E16	4.6	10.6	7.3	11.4%	0.67/0.33	4000 cd/m <sup>2</sup>	80	310
E17	3.4	59	55	16.1%	0.33/0.62	20mA/cm <sup>2</sup>	70	245
E18	4.9	7.0	4.9	6.7%	0.13/0.14	60mA/cm <sup>2</sup>	70	230
E19	3.1	56	56	15.5%	0.34/0.61	20mA/cm <sup>2</sup>	80	160
E20	3.8	10.1	8.4	10.9%	0.67/0.33	4000 cd/m <sup>2</sup>	80	385
E21	4.5	12	8.4	13.0%	0.67/0.33	4000 cd/m <sup>2</sup>	80	405
E22	4.8	11	7.2	11.9%	0.67/0.33	4000 cd/m <sup>2</sup>	80	370
E23	4.3	12.8	9.3	13.8%	0.67/0.33	4000 cd/m <sup>2</sup>	80	420
E24	3.0	61	63	17.0%	0.33/0.62	20mA/cm <sup>2</sup>	80	165
E25	3.2	59	58	16.4%	0.32/0.62	20mA/cm <sup>2</sup>	80	150
E26	4.6	11.1	7.6	12.0%	0.67/0.33	4000 cd/m <sup>2</sup>	80	405
E27	4.3	12.2	8.9	13.2%	0.67/0.33	4000 cd/m <sup>2</sup>	80	520

15

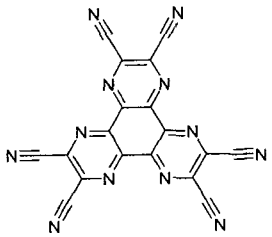
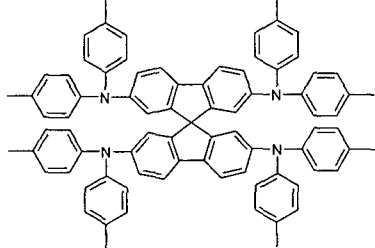
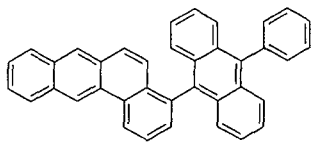
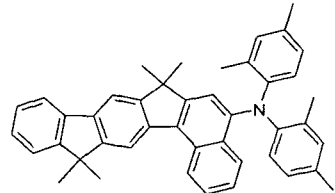
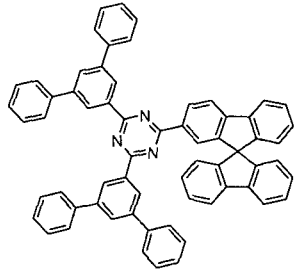
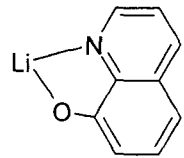
20

25

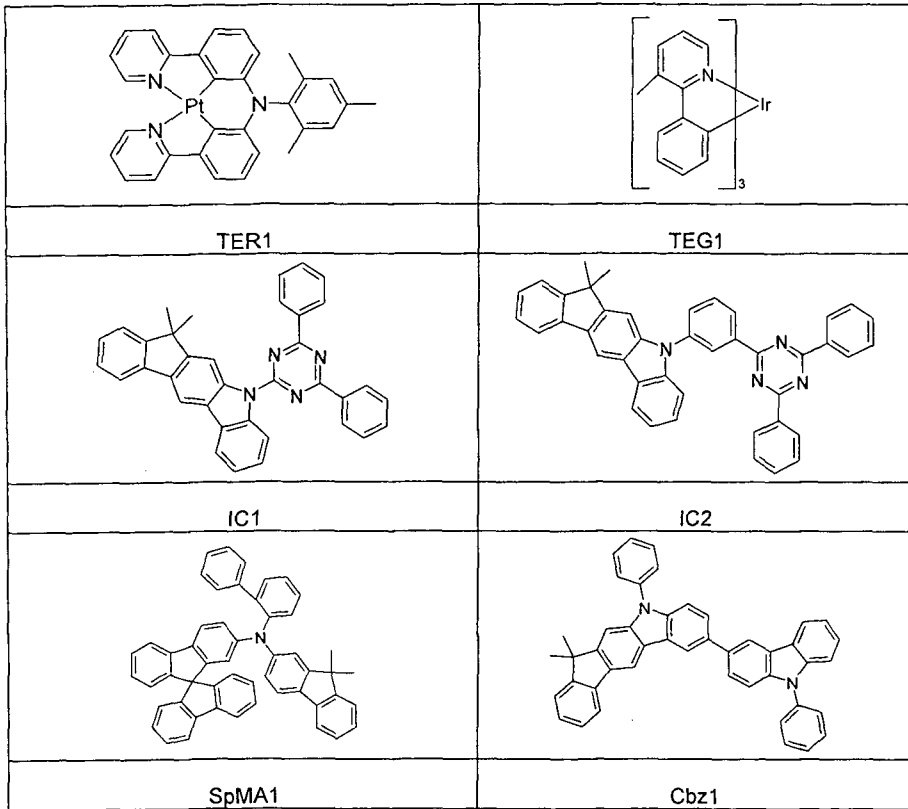
30

35

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

	
HATCN	SpA1
	
M1	D1
	
ST1	LiQ

5



10

15

20

25

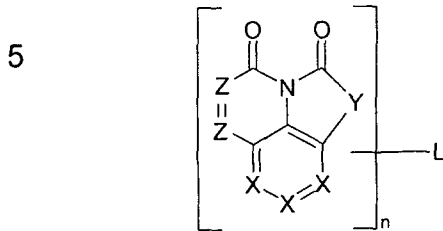
30

35

- 75 -

**Patentansprüche**

1. Verbindung gemäß Formel (1),



Formel (1)

10

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

15 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N; oder zwei benachbarte Gruppen X stehen zusammen für eine Gruppe, ausgewählt aus NR, O oder S, so dass ein Fünfring entsteht;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Z=Z, NR, wobei R ungleich H ist, O oder S;

20 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N oder die benachbarten Gruppen Z=Z stehen zusammen für eine Gruppe der Formel (2),



Formel (2)

30 wobei X die oben genannten Bedeutungen aufweist und die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe andeuten;

L ist für  $n = 1$  nicht vorhanden und ist für  $n = 2$  eine Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe und für  $n = 3$  eine trivalente Gruppe und für  $n = 4$  eine tetravalente Gruppe und für  $n = 5$  eine penta-

35 valente Gruppe und für  $n = 6$  eine hexavalente Gruppe; dabei ist L

- 76 -

statt einer Gruppe R an einer beliebigen Stelle des Grundgerüsts gebunden;

5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar<sup>1</sup>, C(=O)R<sup>1</sup>, P(=O)(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituier  
10 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>, C=C, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>1</sup>, P(=O)(R<sup>1</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>1</sup>, O, S oder CONR<sup>1</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder hetero-  
15 aromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituier  
kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aroma-  
tischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> sub-  
stituiert sein kann, einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5  
20 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituier  
sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substitu-  
enten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches,  
aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können,  
25 das mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituier  
sein kann;

Ar<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ring-  
30 atomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R<sup>1</sup> substituier  
sein kann; dabei können zwei Reste Ar<sup>1</sup>, welche an  
dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfach-  
bindung oder eine Brücke, ausgewählt aus N(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> oder O,  
miteinander verbrückt sein;

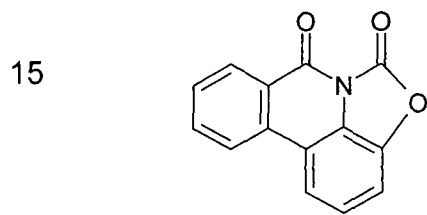
35

- 77 -

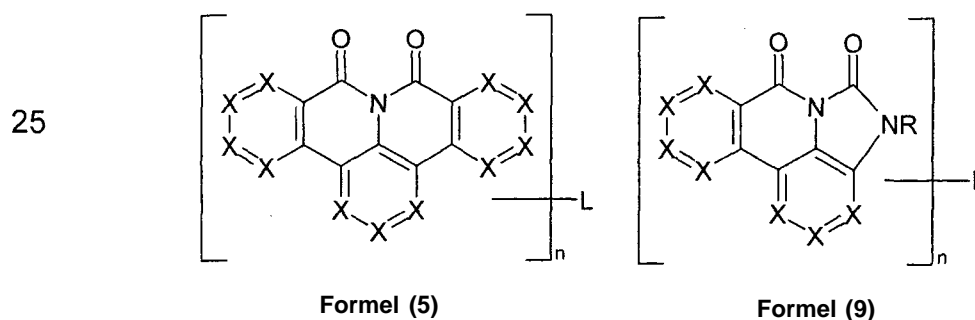
5  $R^1$  ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten  $R^1$  miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

10  $n$  ist 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

wobei die folgende Verbindung von der Erfindung ausgenommen ist:

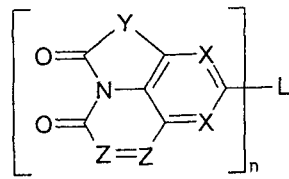


20 2. Verbindung nach Anspruch 1, ausgewählt aus den Verbindungen der Formel (5) und Formel (9),



30 wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und der Rest R am Stickstoff in Formel (9) ungleich H ist.

35 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, ausgewählt aus den Verbindungen der Formel (6),



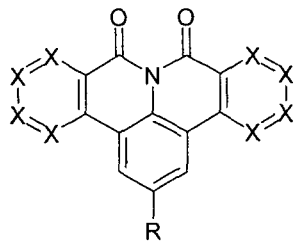
5

Formel (6)

wobei n = 2 oder 3 ist und die weiteren Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

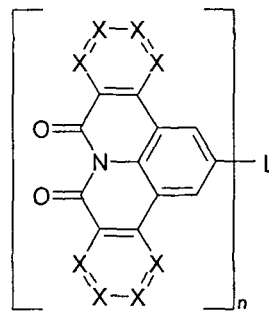
10

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (7), (8), (10) und (11),



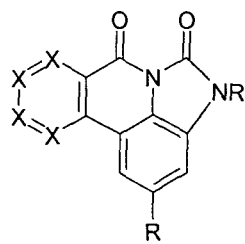
15

Formel (7)



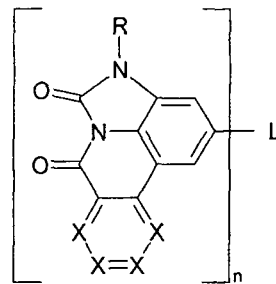
20

Formel (8)



25

Formel (10)



Formel (11)

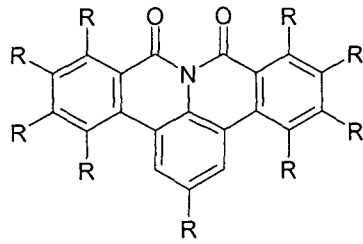
30

wobei n für 2 oder 3 steht, pro Cyclo maximal eine Gruppe X für N steht und die weiteren Gruppen X für CR stehen, die weiteren verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und der Rest R am Stickstoff in Formel (10) und (11) ungleich H ist.

35

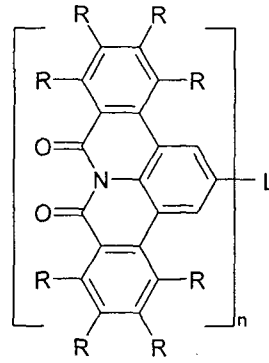
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (7a), (8a), (10a) und (11a),

5



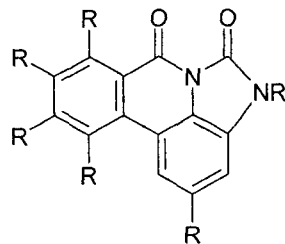
Formel (7a)

10



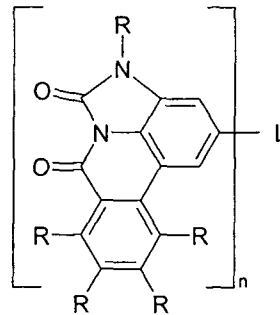
Formel (8a)

15



Formel (10a)

20



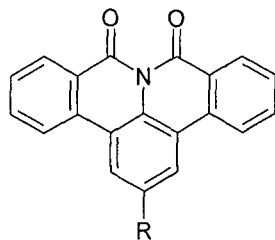
Formel (11a)

wobei n für 2 oder 3 steht, die weiteren verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und der Rest R am Stickstoff in Formel (10a) und (11a) ungleich H ist.

25

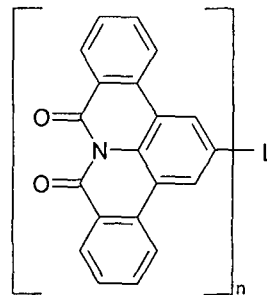
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (7c), (8c), (10c) und (11c),

30



Formel (7c)

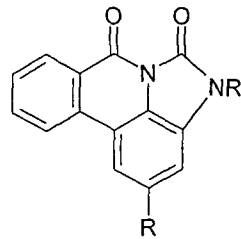
35



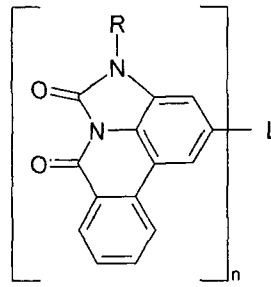
Formel (8c)

- 80 -

5



Formel (10c)



Formel (11c)

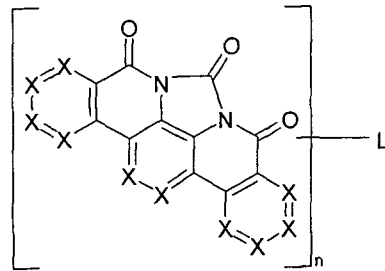
10

wobei n für 2 oder 3 steht, die weiteren verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und der Rest R am Stickstoff in Formel (10c) und (11c) ungleich H ist.

15

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, ausgewählt aus den Verbindungen der Formel (12),

20



Formel (12)

25

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

30

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass L für  $n = 2$  ausgewählt ist aus einer Einfachbindung,  $CR_2$ , O, NR oder  $C(=O)$  oder für  $n = 3$  für N steht oder für  $n \geq 2$  ausgewählt ist aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann.

35

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Rest R ausgewählt ist

- 81 -

aus der Gruppe bestehend aus einem aromatischen oder hetero-  
aromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen,  
welches durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann,  
und/oder dass mindestens ein Rest R ausgewählt ist aus  $-C(=O)Ar^1$   
oder  $-P(=O)(Ar^1)_2$  und/oder dass mindestens ein Rest R ausgewählt ist  
5 aus Triaryl- bzw. Heteroarylaminderivaten und/oder mindestens ein  
Substituent R steht für  $-N(Ar^1)_2$

10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Gruppe R ausgewählt  
10 ist aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Biphenyl, Terphenyl,  
Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Naphthalin, Pyrrol, Furan,  
Thiophen, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, Dibenzothiophen,  
Dibenzofuran, 1,3,5-Triazin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin,  
Pyridazin, Indenocarbazol, verbrücktes Carbazol, Indolocarbazol,  
15 Anthracen, Phenanthren, Pyren, Triphenylen, Benzanthracen,  
Chinolin, Isochinolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Azacarbazol,  
Imidazol, Pyrazol, Thiazol, Oxazol, Oxadiazol, Triazol, Benzimidazol  
oder Kombinationen aus zwei, drei oder vier dieser Gruppen, wobei  
die Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert  
20 sein können.

11. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem  
oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und mindestens eine weitere  
Verbindung, insbesondere ein organisches Lösemittel.

25

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

13. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung  
nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, insbesondere  
ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumi-  
neszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, orga-  
nischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren,  
organischen lichtemittierenden Transistoren, organischen Solarzellen,  
35 organischen farbstoffsensibilisierten Solarzellen, organischen

- 82 -

optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen, organischen Laserdioden und Organic Plasmon Emitting Devices.

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

15

20

25

30

35

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2013/002748

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C09K11/06 H05B33/10 H05B33/14  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) onto both national Classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)  
 C09K H05B C07D

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.
A	DE 10 2005 037115 AI (BASF AG [DE]) 8 February 2007 (2007-02-08) claim 1	1-14
A	EP 0 014 567 AI (LILLY CO ELI [US]) 20 August 1980 (1980-08-20) claim 3	1-14
A	EP 0 074 777 AI (PFIZER [US]) 23 March 1983 (1983-03-23) claim 1	1-14

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  5 March 2014	Date of mailing of the international search report  11/03/2014
---	--

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  Zi egl er, Jan
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/002748

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005037115 AI	08-02-2007	CN 101263203 A	10-09-2008
		DE 102005037115 AI	08-02-2007
		EP 1917311 A2	07-05-2008
		JP 5130214 B2	30-01-2013
		JP 2009507941 A	26-02-2009
		KR 20080032231 A	14-04-2008
		US 2008287678 AI	20-11-2008
		WO 2007014902 A2	08-02-2007
-----			
EP 0014567 AI	20-08-1980	AT 372684 B	10-11-1983
		AU 538175 B2	02-08-1984
		AU 5502980 A	07-08-1980
		BE 881425 AI	30-07-1980
		BG 35899 A3	16-07-1984
		CA 1133468 AI	12-10-1982
		CH 648318 A5	15-03-1985
		CH 652405 A5	15-11-1985
		CH 656385 A5	30-06-1986
		DD 153374 A5	06-01-1982
		DE 3066119 D1	23-02-1984
		DK 41480 A	02-08-1980
		DK 179991 A	30-10-1991
		EP 0014567 AI	20-08-1980
		ES 8101603 AI	16-03-1981
		FI 800303 A	02-08-1980
		FR 2447924 AI	29-08-1980
		GB 2044256 A	15-10-1980
		GR 72278 AI	11-10-1983
		IE 49377 B1	02-10-1985
		IL 59269 A	30-04-1984
		IT 1193908 B	31-08-1988
		JP H054990 A	14-01-1993
		JP H054991 A	14-01-1993
		JP H089629 B2	31-01-1996
		JP H0334981 A	14-02-1991
		JP H0334982 A	14-02-1991
		JP H0334983 A	14-02-1991
		JP H0334984 A	14-02-1991
		JP H0334985 A	14-02-1991
		JP H0371435 B2	13-11-1991
		JP H0372231 B2	18-11-1991
		JP H0372631 B2	19-11-1991
		JP H0372632 B2	19-11-1991
		JP H0372633 B2	19-11-1991
		JP H0372634 B2	19-11-1991
		JP H0517483 A	26-01-1993
		JP H0532669 A	09-02-1993
		JP H0565513 B2	17-09-1993
		JP H0565514 B2	17-09-1993
		JP H0649705 B2	29-06-1994
		JP H0649706 B2	29-06-1994
		JP H04356490 A	10-12-1992
		JP H04364187 A	16-12-1992
		JP H07121950 B2	25-12-1995
		JP S55113789 A	02-09-1980
		KR 830001901 A	19-09-1983
		LU 82120 AI	23-04-1980
		MA 18715 AI	01-10-1980

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No <b>PCT/EP2013/002748</b>
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		MW 880 AI	09-09- 1981
		MY 8500598 A	31-12- 1985
		NL 8000545 A	05-08- 1980
		NO 800251 A	04-08- 1980
		NZ 192749 A	17-06- 1983
		OA 6451 A	31-07- 1981
		PH 15158 A	24-08- 1982
		PL 128595 BI	29-02- 1984
		PL 129399 BI	31-05- 1984
		PL 129604 BI	31-05- 1984
		PL 221744 AI	01-12- 1980
		PT 70744 A	01-02- 1980
		YU 16383 A	29-02- 1984
		YU 16483 A	29-02- 1984
		YU 18283 A	29- 02- 1984
		YU 22580 A	30- 06- 1983
-----			
EP 0074777	AI	23-03-1983	
		AU 535033 B2	01-03 - 1984
		AU 8811782 A	17-03 - 1983
		CA 1203797 AI	29-04 - 1986
		DE 3277456 DI	19- 11- 1987
		DK 401382 A	10-03 - 1983
		EP 0074777 AI	23-03 - 1983
		ES 8308568 AI	01-12 - 1983
		FI 823108 A	10-03 - 1983
		GR 77006 AI	04-09 - 1984
		HU 187574 B	28-01 - 1986
		IE 53817 BI	01-03 - 1989
		IL 66750 A	31-12 - 1985
		PH 18096 A	20- 03- 1985
		PL 238164 AI	07-05 - 1984
		PT 75524 A	01-10 - 1982
		YU 202682 A	31-12 - 1984
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/002748

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C09K11/06 H05B33/10 H05B33/14  
 ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C09K H05B C07D

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.
A	DE 10 2005 037115 AI (BASF AG [DE] ) 8. Februar 2007 (2007-02-08) Anspruch 1	1-14
A	-----	
A	EP 0 014 567 AI (LI LLY CO ELI [US] ) 20. August 1980 (1980-08-20) Anspruch 3	1-14
A	-----	
A	EP 0 074 777 AI (PFIZER [US] ) 23. März 1983 (1983-03-23) Anspruch 1	1-14
	-----	

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

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. März 2014	11/03/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Zi egl er, Jan

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/002748

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005037115 AI	08-02-2007	CN 101263203 A	10-09-2008
		DE 102005037115 AI	08-02-2007
		EP 1917311 A2	07-05-2008
		JP 5130214 B2	30-01-2013
		JP 2009507941 A	26-02-2009
		KR 20080032231 A	14-04-2008
		US 2008287678 AI	20-11-2008
		WO 2007014902 A2	08-02-2007
-----			
EP 0014567 AI	20-08-1980	AT 372684 B	10-11-1983
		AU 538175 B2	02-08-1984
		AU 5502980 A	07-08-1980
		BE 881425 AI	30-07-1980
		BG 35899 A3	16-07-1984
		CA 1133468 AI	12-10-1982
		CH 648318 A5	15-03-1985
		CH 652405 A5	15-11-1985
		CH 656385 A5	30-06-1986
		DD 153374 A5	06-01-1982
		DE 3066119 D1	23-02-1984
		DK 41480 A	02-08-1980
		DK 179991 A	30-10-1991
		EP 0014567 AI	20-08-1980
		ES 8101603 AI	16-03-1981
		FI 800303 A	02-08-1980
		FR 2447924 AI	29-08-1980
		GB 2044256 A	15-10-1980
		GR 72278 AI	11-10-1983
		IE 49377 B1	02-10-1985
		IL 59269 A	30-04-1984
		IT 1193908 B	31-08-1988
		JP H054990 A	14-01-1993
		JP H054991 A	14-01-1993
		JP H089629 B2	31-01-1996
		JP H0334981 A	14-02-1991
		JP H0334982 A	14-02-1991
		JP H0334983 A	14-02-1991
		JP H0334984 A	14-02-1991
		JP H0334985 A	14-02-1991
		JP H0371435 B2	13-11-1991
		JP H0372231 B2	18-11-1991
		JP H0372631 B2	19-11-1991
		JP H0372632 B2	19-11-1991
		JP H0372633 B2	19-11-1991
		JP H0372634 B2	19-11-1991
		JP H0517483 A	26-01-1993
		JP H0532669 A	09-02-1993
		JP H0565513 B2	17-09-1993
		JP H0565514 B2	17-09-1993
		JP H0649705 B2	29-06-1994
		JP H0649706 B2	29-06-1994
		JP H04356490 A	10-12-1992
		JP H04364187 A	16-12-1992
		JP H07121950 B2	25-12-1995
		JP S55113789 A	02-09-1980
		KR 830001901 A	19-09-1983
		LU 82120 AI	23-04-1980
		MA 18715 AI	01-10-1980

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/002748

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		MW 880 AI	09-09-1981
		MY 8500598 A	31-12-1985
		NL 8000545 A	05-08-1980
		NO 800251 A	04-08-1980
		NZ 192749 A	17-06-1983
		OA 6451 A	31-07-1981
		PH 15158 A	24-08-1982
		PL 128595 BI	29-02-1984
		PL 129399 BI	31-05-1984
		PL 129604 BI	31-05-1984
		PL 221744 AI	01-12-1980
		PT 70744 A	01-02-1980
		YU 16383 A	29-02-1984
		YU 16483 A	29-02-1984
		YU 18283 A	29-02-1984
		YU 22580 A	30-06-1983
-----			
EP 0074777	AI	23-03-1983	
		AU 535033 B2	01-03-1984
		AU 8811782 A	17-03-1983
		CA 1203797 AI	29-04-1986
		DE 3277456 DI	19-11-1987
		DK 401382 A	10-03-1983
		EP 0074777 AI	23-03-1983
		ES 8308568 AI	01-12-1983
		FI 823108 A	10-03-1983
		GR 77006 AI	04-09-1984
		HU 187574 B	28-01-1986
		IE 53817 BI	01-03-1989
		IL 66750 A	31-12-1985
		PH 18096 A	20-03-1985
		PL 238164 AI	07-05-1984
		PT 75524 A	01-10-1982
		YU 202682 A	31-12-1984
-----			

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	<a href="#">EP2906661A1</a>	公开(公告)日	2015-08-19
申请号	EP2013762409	申请日	2013-09-13
申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
当前申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
[标]发明人	STOESSEL PHILIPP PARHAM AMIR HOSSAIN PFLUMM CHRISTOF JATSCH ANJA EBERLE THOMAS KROEBER JONAS VALENTIN		
发明人	STOESSEL, PHILIPP PARHAM, AMIR HOSSAIN PFLUMM, CHRISTOF JATSCH, ANJA EBERLE, THOMAS KROEBER, JONAS VALENTIN		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/10 H05B33/14 C07D455/03 C07D471/16 C07D471/22 C07D491/048 C07D495/22 C07D498/14 C07D513/14 C09K11/02 H01L51/00 H01L51/50 H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D455/03 C07D471/16 C07D471/22 C07D491/048 C07D495/22 C07D498/14 C07D513/14 C09K11/02 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211 /1037 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0056 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5008 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5092 H01L51/5096 H01L51/5221 H01L2251/301 H01L2251/308		
优先权	2012007040 2012-10-11 EP		
其他公开文献	EP2906661B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及根据式(1)的化合物,制备这些化合物的方法和电子器件,特别是含有所述化合物的有机电致发光器件。