

(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

19. März 2015 (19.03.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/036078 AI

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/06 (2006.01) **H05B 33/10** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/002223

(22) Internationales Anmeldedatum:

B. August 2014 (13.08.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

1300441 1.8 11. September 2013 (11.09.2013) EP

13005961 .1 20. Dezember 2013 (20.12.2013) 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). **KOENEN, Nils**; Heidelberger
Strasse 30 B, 64285 Darmstadt (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) **Title:** HETEROCYCLIC COMPOUNDS

(54) **Bezeichnung :** HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(57) **Abstract:** The invention concerns heterocyclic Compounds and electronic devices, in particular organic electroluminescent devices, containing these Compounds.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft heterocyclische Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend diese Verbindungen.



WO 2015/036078 AI

Heterocyclische Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft heterocyclische Verbindungen, welche sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen eignen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zu deren Herstellung und elektronische Vorrichtungen.

Elektronische Vorrichtungen, welche organische, metallorganische und/oder polymere Halbleiter enthalten, gewinnen zunehmend an Bedeutung, wobei diese aus Kostengründen und aufgrund ihrer Leistungsfähigkeit in vielen kommerziellen Produkten eingesetzt werden. Als Beispiele seien hier Ladungstransportmaterialien auf organischer Basis (z.B. Lochtransporter auf Triarylamin-Basis) in Kopiergeräten, organischen oder polymeren Leuchtdioden (OLEDs oder PLEDs) und in Anzeige- und Displayvorrichtungen oder organische Photorezeptoren in Kopierern genannt. Organische Solarzellen (O-SC), organische Feldeffekt-Transistoren (O-FET), organische Dünnschicht-Transistoren (O-TFT), organische Schaltelemente (O-IC), organische optische Verstärker und organische Laserdioden (O-Laser) sind in einem fortgeschrittenen Entwicklungsstand und können in der Zukunft große Bedeutung erlangen.

Viele dieser elektronischen Vorrichtungen weisen unabhängig von dem jeweiligen Verwendungszweck folgenden allgemeinen Schichtaufbau auf, der für die jeweilige Anwendung angepasst werden kann:

- (1) Substrat,
- (2) Elektrode, häufig metallisch oder anorganisch, aber auch aus organischen bzw. polymeren, leitfähigen Materialien,
- (3) Ladungsinjektionsschicht/en bzw. Zwischenschicht/en, beispielsweise zum Ausgleich von Unebenheiten der Elektrode („planarisation layer“), häufig aus einem leitfähigen, dotierten Polymer,
- (4) Organische Halbleiter,
- (5) evtl. weitere Ladungstransport-, Ladungsinjektions- bzw. Ladungsblockierschichten,

- 2 -

- (6) Gegenelektrode, Materialien wie unter (2) genannt,
- (7) Verkapselung.

Die obige Anordnung stellt den allgemeinen Aufbau einer organischen, elektronischen Vorrichtung dar, wobei verschiedene Schichten zusammen-
5 gefasst werden können, so dass im einfachsten Fall eine Anordnung aus zwei Elektroden resultiert, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet. Die organische Schicht erfüllt in diesem Fall alle Funktionen, einschließlich der Emission von Licht im Fall von OLEDs. Ein derartiges
10 System ist beispielsweise in der WO 90/13148 A 1 auf der Basis von Poly-(p-phenylenen) beschrieben.

Bekannte elektronische Vorrichtungen weisen ein brauchbares Eigenschaftsprofil auf. Allerdings besteht die dauerhafte Notwendigkeit, die
15 Eigenschaften dieser Vorrichtungen zu verbessern.

Zu diesen Eigenschaften gehört insbesondere die Energieeffizienz, mit der eine elektronische Vorrichtung die vorgegebene Aufgabe löst. Bei organischen Leuchtdioden, die sowohl auf niedermolekularen Verbindungen als auch auf polymeren Materialien basieren können, sollte
20 insbesondere die Lichtausbeute hoch sein, so dass zum Erreichen eines bestimmten Lichtflusses möglichst wenig elektrische Leistung aufgebracht werden muss. Weiterhin sollte auch zum Erzielen einer vorgegebenen Leuchtdichte eine möglichst geringe Spannung notwendig sein. Ein
25 weiteres Problem stellt insbesondere die Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen dar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung neuer Verbindungen, welche zu Elektronischen Vorrichtungen mit verbesserten Eigenschaften führen. Insbesondere ist die Aufgabe Lochblockiermaterialien, Elektroneninjektionsmaterialien, Elektronentransportmaterialien, elektronentransportierende Matrixmaterialien für Mixed Matrix
30 Systeme und/oder Singulettmatrixmaterialien bereitzustellen, welche verbesserte Eigenschaften in Bezug auf Effizienz, Betriebsspannung und/oder Lebensdauer zeigen. Weiterhin sollten sich die Verbindungen
35

- 3 -

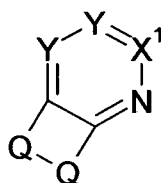
möglichst einfach verarbeiten lassen, insbesondere eine gute Löslichkeit und Filmbildung zeigen.

Eine weitere Aufgabe kann darin gesehen werden, elektronische Vorrichtungen mit einer ausgezeichneten Leistungsfähigkeit möglichst kostengünstig und in konstanter Qualität bereitzustellen.

Weiterhin sollten die elektronischen Vorrichtungen für viele Zwecke eingesetzt oder angepasst werden können. Insbesondere sollte die Leistungsfähigkeit der elektronischen Vorrichtungen über einen breiten Temperaturbereich erhalten bleiben.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne Weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch Verbindungen mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst werden. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Verbindungen werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen abhängigen Ansprüchen unter Schutz gestellt.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine Verbindung, umfassend mindestens eine umfassend mindestens eine Struktur der Formel (1)



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

Q ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $X=X$, O, NR, S, SO, SO₂, PR, POR oder BR, wobei wenigstens ein Q gleich $X=X$ ist;

es ist bevorzugt, wenn Q gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $X=X$, SO₂, BR, O oder NR ist, wobei wenigstens ein Q gleich $X=X$ ist;

- 4 -

es ist ganz bevorzugt, wenn Q gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $X=X$, O oder NR ist, wobei wenigstens ein Q gleich $X=X$ ist;

5 es ist ganz besonders bevorzugt, wenn Q gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $X=X$ oder O ist, wobei wenigstens ein Q gleich $X=X$ ist;

es ist insbesondere bevorzugt, wenn beide Q gleich $X=X$ sind;

10 X^1 ist CR, N, bevorzugt CR;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR, bevorzugt CR;

15 Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gleich CR;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, NO_2 , OH, COOH, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C=C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Diarylamino-
 20
 25
 30
 35 gruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit

- 5 -

10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

5

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C=C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander oder R^1 mit R ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

30

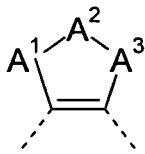
R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

35

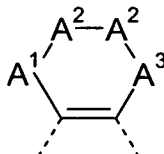
- 6 -

welche dadurch gekennzeichnet ist, dass

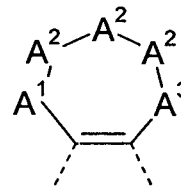
die jeweiligen weiligen Reste R der beiden Gruppen Y zusammen mit den Kohlenstoffatomen des heteroaromatischen Rings einen Ring gemäß den folgenden Formeln bilden;



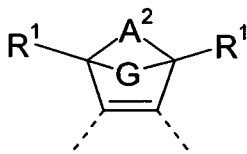
Formel (5)



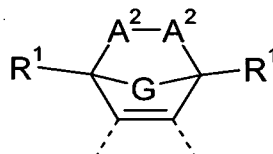
Formel (6)



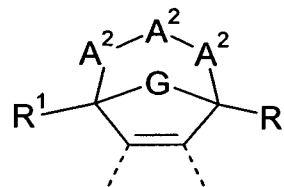
Formel (7)



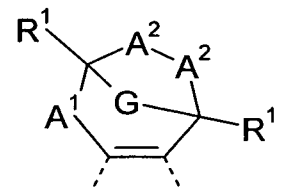
Formel (8)



Formel (9)



Formel (10)



Formel (11)

wobei

A^1, A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $C(R^3)_2$, O, S, NR^3 oder $C(=O)$ ist;

A^2 $C(R^1)_2$, O, S, NR^3 oder $C(=O)$ ist;

G ist eine bivalente Gruppe ausgewählt aus O, S, $N(R^2)$, $B(R^2)$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $C=C(R^2)_2$, $S=O$, SO_2 , $P(R^2)$ und $P(=O)R^2$, einer Alkylengruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, $-CR^2=CR^2-$ oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

- 7 -

und wobei die in den Formel (5) bis (11) dargestellte Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung einer aromatischen Doppelbindung aus dem heteraromatischen Ring entspricht, an den die Gruppen der Formeln (5) bis (11) binden;

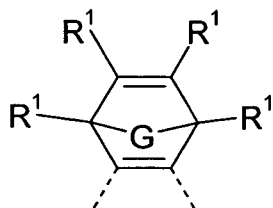
5 R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F , eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine
10 oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C^{\wedge}C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O , S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryl-
15 oxygruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind,
20 miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden;

mit der Maßgabe, dass in den zuvor genannten Gruppen nicht zwei gleiche
25 Heteroatome direkt aneinander gebunden sind und nicht zwei Gruppen $C=O$ direkt aneinander gebunden sind und weiterhin gilt, dass,

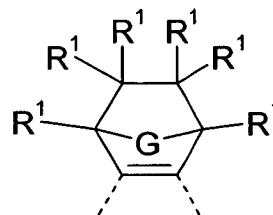
falls die beiden Gruppen Y zusammen eine Ringstruktur der Formeln (12)
30 oder (13) bilden,

35

- 8 -

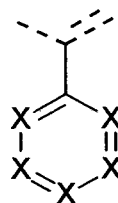


Formel (12)



Formel (13),

der Rest X^1 keine Gruppe der Formel (14)



Formel (14)

darstellt, worin X die zuvor genannte Bedeutung aufweist und die gestrichelten Linien die Bindungen des Kohlenstoffatoms des Rests X^1 zu zwei weiteren Kohlenstoffatomen des den Rest X^1 umfassenden Rings gemäß Formel (1) darstellen.

Es ist bevorzugt, wenn G in der Verbindung der Formel (1) ausgewählt ist aus O, $N(R^2)$, einer Alkylengruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, $-CR^2=CR^2-$ oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann.

Ganz bevorzugt ist, wenn G in der Verbindung der Formel (1) ausgewählt ist aus O, einer Alkylengruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, $-CR^2=CR^2-$ oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann.

- 9 -

Ganz besonders bevorzugt ist, wenn G in der Verbindung der Formel (1) ausgewählt ist aus einer Alkylengruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, $-CR^2=CR^2-$ oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann.

Sofern G eine Alkylengruppe ist, kann es sich dabei um eine 1,1-, 1,2-, oder 1,3-Alkylengruppe handeln.

Dabei ist die Anwesenheit eines zusätzlichen Ringes basierend auf den Gruppen Y ist erfindungswesentlich, vorzugsweise eines ankondensierten Ringsystems, welches besonders bevorzugt aliphatisch ist. Wie aus der oben genannten Formel (1) hervorgeht, enthalten die Rest Y keine aziden benzyliischen Protonen. Was unter aziden benzyliischen Protonen im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verstehen ist, wird weiter unten definiert.

In den oben abgebildeten Strukturen der Formeln (1) sowie den weiteren als bevorzugt genannten Ausführungsformen dieser Strukturen wird formal eine Doppelbindung an den Kohlenstoffatomen abgebildet, an die die Reste γ binden. Dies stellt eine Vereinfachung der chemischen Struktur dar, da diese beiden Kohlenstoffatome in ein heteroaromatisches System eingebunden sind und somit die Bindung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen formal zwischen dem Bindungsgrad einer Einfachbindung und dem einer Doppelbindung liegt. Das Einzeichnen der formalen Doppelbindung ist somit nicht limitierend für die Struktur auszulegen, sondern es ist dem Fachmann offensichtlich, dass hiermit eine aromatische Bindung gemeint ist.

Die Abwesenheit von aziden benzyliischen Protonen wird in den Formeln (5) bis (7) dadurch erreicht, dass A^1 und A^3 , wenn diese für $C(R^3)_2$ stehen, so definiert sind, dass R^3 ungleich Wasserstoff ist. Die Abwesenheit von aziden benzyliischen Protonen ist in Formeln (8) bis (11) dadurch erreicht, dass es sich dabei um eine bicyclische Struktur handelt. Aufgrund der starren räumlichen Anordnung ist R^1 , wenn es für H steht, deutlich weniger azide als benzyliische Protonen, da das korrespondierende Anion der

- 10 -

bicyclischen Struktur nicht mesomeriestabilisiert ist. Auch wenn R¹ in Formeln (8) bis (11) für H steht, handelt es sich dabei daher um ein nicht-azides Proton im Sinne der vorliegenden Anmeldung.

5 Dabei bedeutet „benachbarte Kohlenstoffatome“, dass die Kohlenstoffatome direkt aneinander gebunden sind. Weiterhin bedeutet „benachbarte Reste“ in der Definition der Reste, dass diese Reste an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind. Diese Definitionen gelten entsprechend unter anderem für die Begriffe „benachbarte Gruppen“ und „benachbarte Substituenten“.

10 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind
15 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 Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren,
20 Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im
25 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 (bevorzugt weniger als 10 %
30 der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diaryl-
35 ether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung

- 11 -

verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind. Weiterhin sollen Systeme, in denen zwei oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen direkt aneinander gebunden sind, wie z. B. Biphenyl oder Terphenyl, ebenfalls als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

Unter einer cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe im Sinne dieser Erfindung wird eine monocyclische, eine bicyclische oder eine polycyclische Gruppe verstanden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer **C**₁- bis **C**₄₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1-Dimethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-octadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-octadec-1-yl-, 1-(n-Propyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Butyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Hexyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Octyl)-cyclohex-1-yl- und 1-(n-Decyl)-cyclohex-1-yl- verstanden.

Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden.

Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer **C**₁- bis **C**₄₀-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-

- 12 -

Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten

5 Resten substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen,

10 Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, eis- oder trans-Indenofluoren, eis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, eis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzo-

15 thiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol,

20 Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin,

25 Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-carbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-

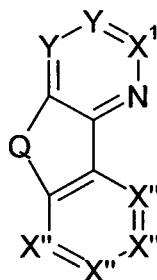
30 Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Ferner kann vorgesehen sein, dass das heteroaromatische Ringsystem mit dem Rest X¹ ein System mit 10 bis 30 aromatischen Ringatomen darstellt, vorzugsweise 10 bis 24 und besonders bevorzugt 10 bis 18.

- 13 -

Bevorzugt sind Verbindungen umfassend Strukturen der Formel (15)

5



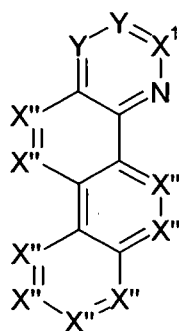
Formel (15)

10 wobei X'' gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR¹ oder N ist, wobei CR¹ bevorzugt ist und wobei die verwendeten Symbole die zuvor genannten Bedeutungen haben.

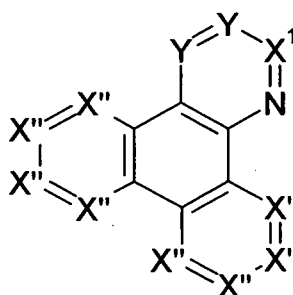
15

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen mit Strukturen der Formeln (16), (17), (18), (19), (20) und/oder (21)

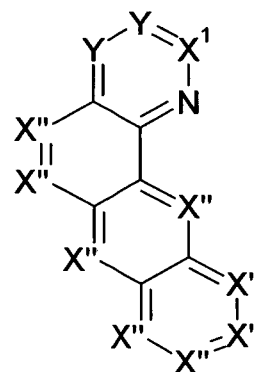
20



Formel (16)



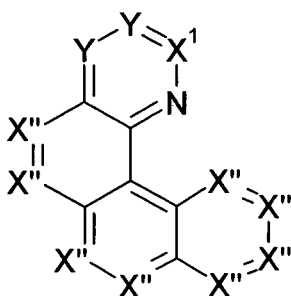
Formel (17)



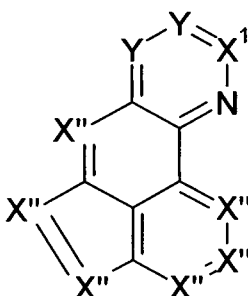
Formel (18)

25

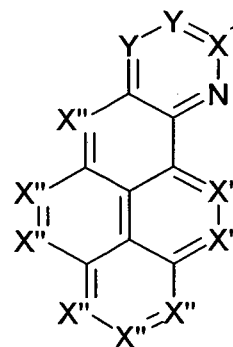
30



Formel (19)



Formel (20)



Formel (21)

35

- 14 -

wobei die verwendeten Symbole die zuvor genannten Bedeutungen haben.

Es ist bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn maximal nur eine der Gruppen A^2 in den Formeln (5) bis (11) eine andere Gruppe als $C(R^1)_2$ darstellt, wobei ganz bevorzugt ist, wenn alle Gruppen A^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten sind und einer Gruppe $C(R^1)_2$ entsprechen.

Es ist ganz bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn maximal nur eine der Gruppen A^1 , A^3 und A^2 in den Formeln (5) bis (11) eine andere Gruppe als $C(R^1)_2$ bzw. $C(R^3)_2$ darstellt, wobei ganz bevorzugt ist, wenn alle Gruppen A^1 , A^3 und A^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten sind und einer Gruppe $C(R^1)_2$ bzw. $C(R^3)_2$ entsprechen.

Weiterhin sind Verbindungen gemäß Formel (1) bevorzugt, in denen die Ringstrukturen gemäß einer der Formeln (5), (6), (7), (8), (9), (10) und/oder (11) höchstens zwei, bevorzugt höchstens einer der Gruppen A^1 , A^2 und A^3 für O, S oder NR^3 steht, speziell bevorzugt keine der Gruppen A^1 , A^2 und A^3 für O, S oder NR^3 steht.

Ferner sind Verbindungen gemäß Formel (1) bevorzugt, in denen höchstens ein Y, bevorzugt kein Y für $C(=O)$ steht. Weiterhin kann vorgesehen sein, dass in den Ringstrukturen gemäß einer der Formeln (5), (6), (7), (8), (9), (10) und/oder (11) höchstens zwei, bevorzugt höchstens eine der Gruppen A^1 , A^2 und A^3 für $C(=O)$ steht, speziell bevorzugt keine der Gruppen A^1 , A^2 und A^3 für $C(=O)$ steht.

Darüber hinaus sind Verbindungen bevorzugt, welche sich dadurch auszeichnen, dass in den Ringstrukturen gemäß einer der Formeln (5), (6), (7), (8), (9), (10) und/oder (11) mindestens eine der Gruppen A^1 und A^3 gleich oder verschieden für O oder NR^3 und A^2 für $C(R^1)_2$ steht.

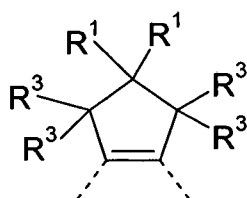
Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen bevorzugt, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass in den Ringstrukturen gemäß einer der Formeln (5), (6), (7), (8), (9), (10) und/oder (11) die Gruppen A^1 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für

- 15 -

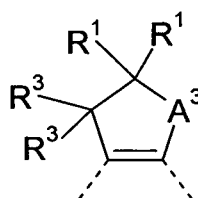
$C(R^3)_2$ stehen und A^2 für $C(R^1)_2$, bevorzugt für $C(R^3)_2$ oder CH_2 und besonders bevorzugt für CH_2 steht.

Weiterhin sind Verbindungen bevorzugt, bei denen in den Ringstrukturen gemäß Formeln (8), (9), (10) und/oder (11) die Reste R^1 , die an den Brückenkopf gebunden sind, für H, D, F oder CH_3 stehen.

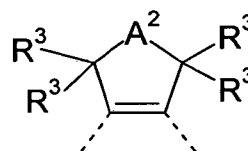
Ferner kann vorgesehen sein, dass in der Struktur gemäß Formel (1) die beiden Gruppen Y eine Ringstruktur gemäß einer der folgenden Formeln (5-A), (5-B), (5-C), (5-D), (5-E) und/oder (5-F)



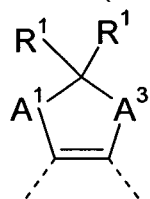
Formel (5-A)



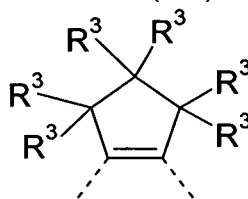
Formel (5-B)



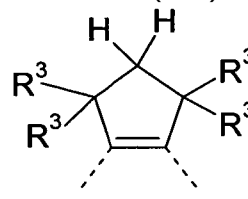
Formel (5-C)



Formel (5-D)



Formel (5-E)

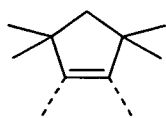


Formel (5-F)

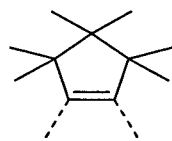
bilden, wobei A^1 , A^2 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 steht, die gestrichelten Linien die Bindungen der beiden Reste Y zu dem den Rest X^1 umfassenden Ring gemäß Formel (1), R^1 und R^3 die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen. Von den genannten Verbindungen mit Strukturen gemäß den Formeln (5-A), (5-B), (5-C), (5-D), (5-E) oder (5-F) sind Verbindungen mit Strukturen gemäß den Formeln (5-A), (5-B), (5-C), (5-E) und/oder (5-F) bevorzugt und solche mit Strukturen gemäß den Formeln (5-C) (5-E) und/oder (5-F) besonders bevorzugt.

Beispiele für besonders bevorzugte Gruppen der Formel (5-A) bis (5-F) sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen der Formeln (5-1) bis (5-69)

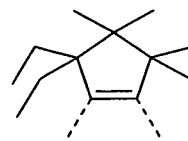
- 16 -



Formel (5-1)

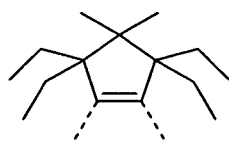


Formel (5-2)

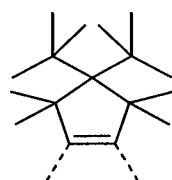


Formel (5-3)

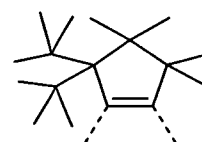
5



Formel (5-4)

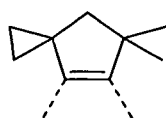


Formel (5-5)

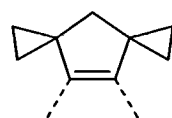


Formel (5-6)

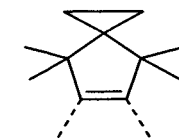
10



Formel (5-7)

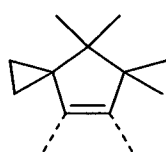


Formel (5-8)

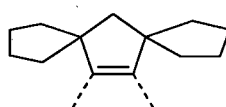


Formel (5-9)

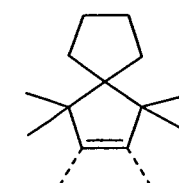
15



Formel (5-10)

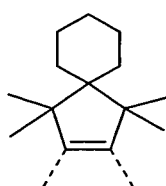


Formel (5-11)

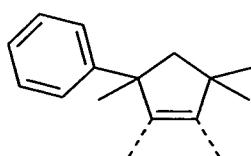


Formel (5-12)

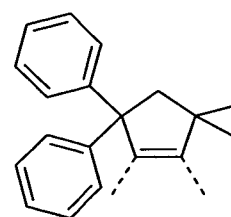
20



Formel (5-13)

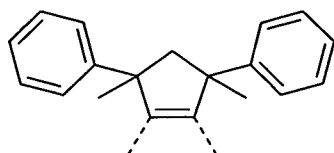


Formel (5-14)

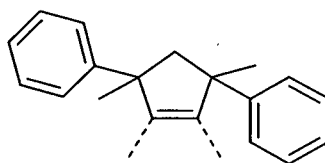


Formel (5-15)

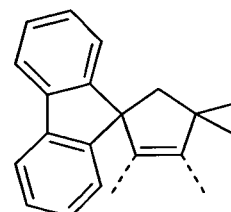
25



Formel (5-16)



Formel (5-17)



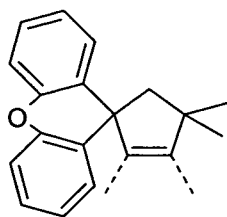
Formel (5-18)

30

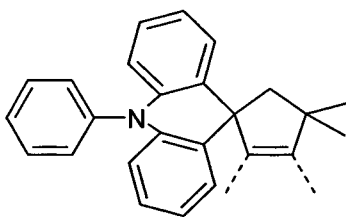
35

- 17 -

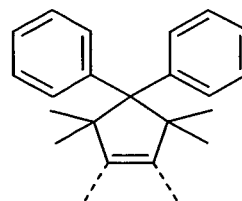
5



Formel (5-19)

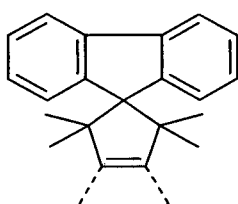


Formel (5-20)

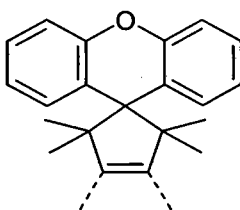


Formel (5-21)

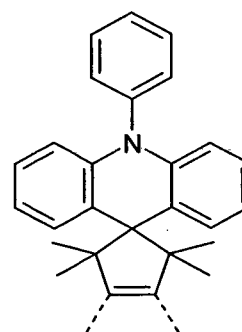
10



Formel (5-22)

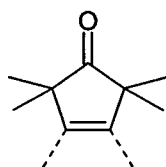


Formel (5-23)

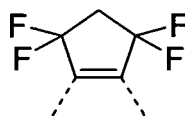


Formel (5-24)

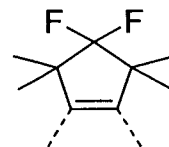
15



Formel (5-25)

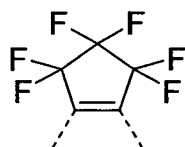


Formel (5-26)

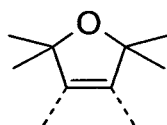


Formel (5-27)

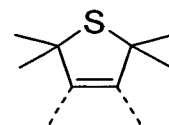
20



Formel (5-28)

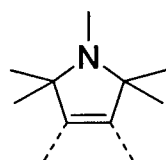


Formel (5-29)

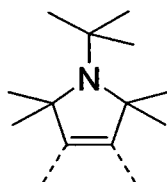


Formel (5-30)

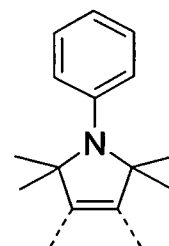
25



Formel (5-31)



Formel (5-32)



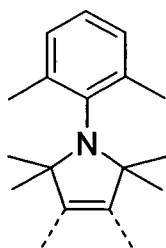
Formel (5-33)

30

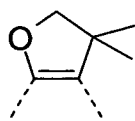
35

- 18 -

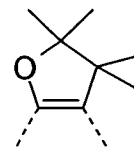
5



Formel (5-34)

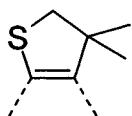


Formel (5-35)

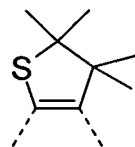


Formel (5-36)

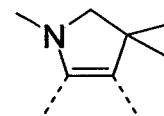
10



Formel (5-37)

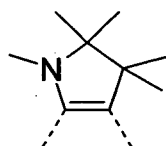


Formel (5-38)

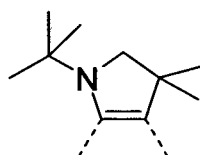


Formel (5-39)

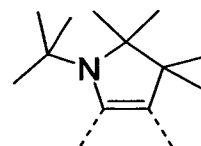
15



Formel (5-40)

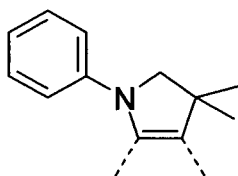


Formel (5-41)

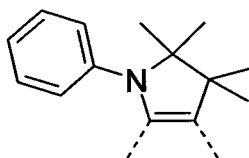


Formel (5-42)

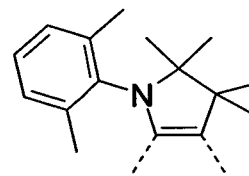
20



Formel (5-43)

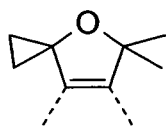


Formel (5-44)

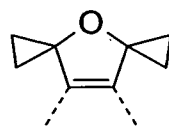


Formel (5-45)

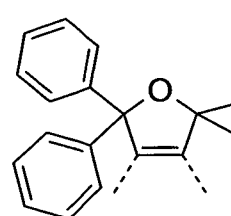
25



Formel (5-46)



Formel (5-47)

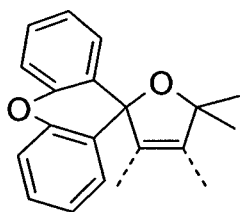


Formel (5-48)

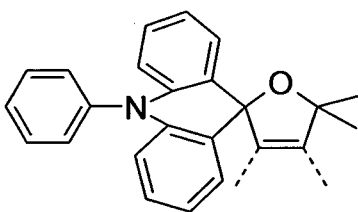
30

35

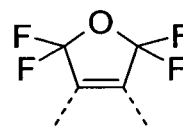
- 19 -



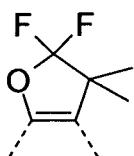
Formel (5-49)



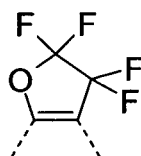
Formel (5-50)



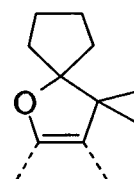
Formel (5-51)



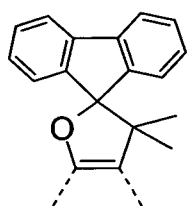
Formel (5-52)



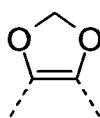
Formel (5-53)



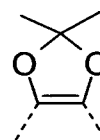
Formel (5-54)



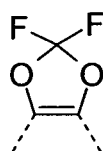
Formel (5-55)



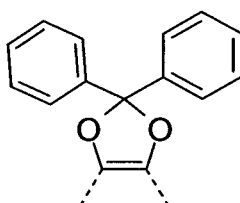
Formel (5-56)



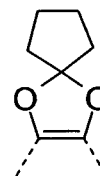
Formel (5-57)



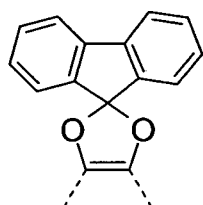
Formel (5-58)



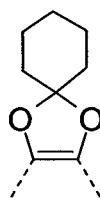
Formel (5-59)



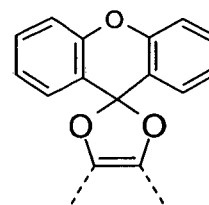
Formel (5-60)



Formel (5-61)

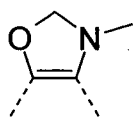


Formel (5-62)

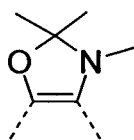


Formel (5-63)

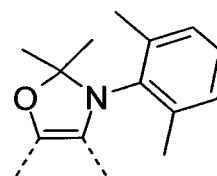
- 20 -



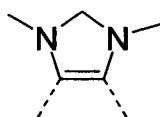
Formel (5-64)



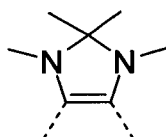
Formel (5-65)



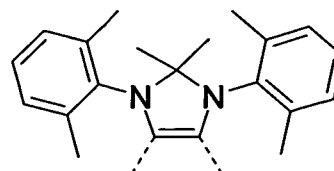
Formel (5-66)



Formel (5-67)

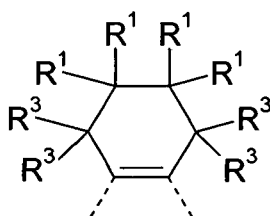


Formel (5-68)

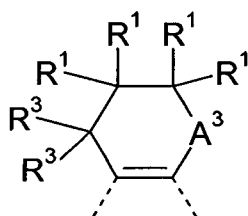


Formel (5-69)

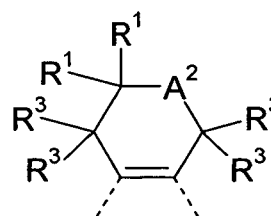
Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann vorgesehen sein, dass in der Struktur gemäß Formel (1) die beiden Gruppen Y eine Ringstruktur gemäß einer der folgenden Formeln (6-A) bis (6-F)



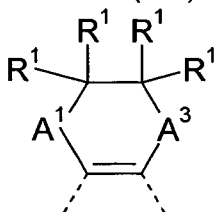
Formel (6-A)



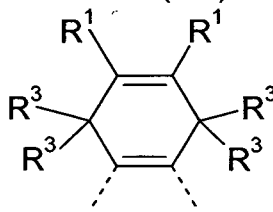
Formel (6-B)



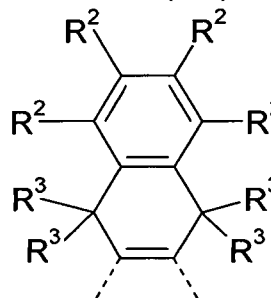
Formel (6-C)



Formel (6-D)



Formel (6-E)



Formel (6-F)

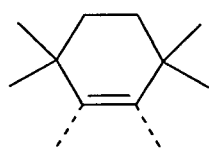
bilden, wobei A^1 , A^2 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 stehen, die gestrichelten Linien die Bindungen der beiden

- 21 -

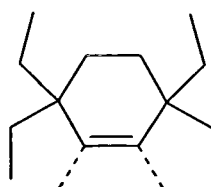
Reste Y zu dem den Rest X^1 umfassenden Ring gemäß Formel (1), R^1 und R^3 die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen.

Von den genannten Verbindungen mit Strukturen gemäß den Formeln (6-A) bis (6-F) sind Verbindungen mit Strukturen gemäß den Formeln (6-A), (6-B), (6-C), (6-E) und/oder (6-F) bevorzugt und solche mit Strukturen gemäß den Formeln (6-A) (6-E) und/oder (6-F) besonders bevorzugt.

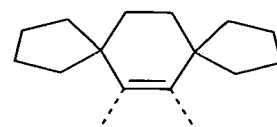
Beispiele für besonders bevorzugte Gruppen der Formel (6-A) bis (6-F) sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen der Formeln (6-1) bis (6-14).



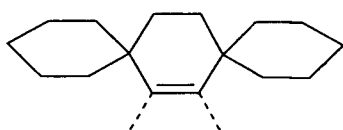
Formel (6-1)



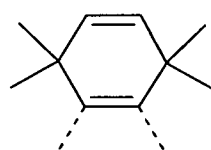
Formel (6-2)



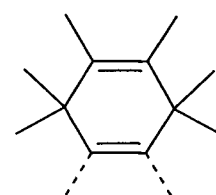
Formel (6-3)



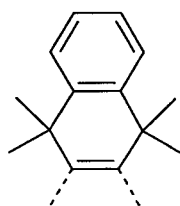
Formel (6-4)



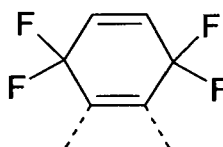
Formel (6-5)



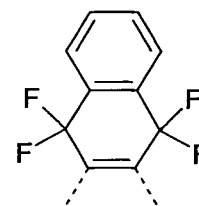
Formel (6-6)



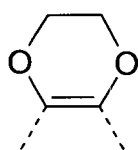
Formel (6-7)



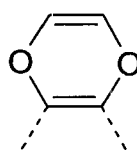
Formel (6-8)



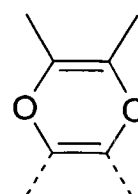
Formel (6-9)



Formel (6-10)



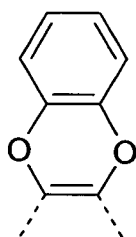
Formel (6-11)



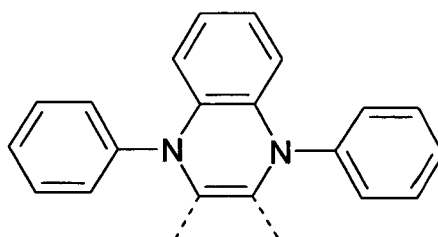
Formel (6-12)

- 22 -

5



Formel (6-13)

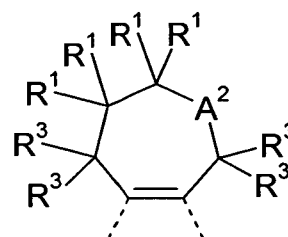
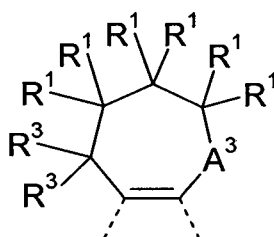
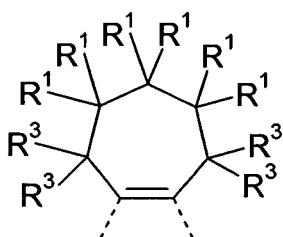


Formel (6-14)

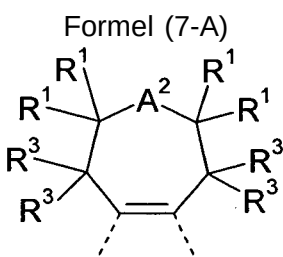
10

Vorzugsweise können die beiden Gruppen Y in Verbindungen mit Strukturen gemäß Formel (1) eine Ringstruktur gemäß einer der folgenden Formeln (7-A) bis (7-E)

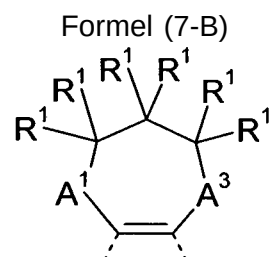
15



20



Formel (7-D)



Formel (7-E)

Formel (7-C)

25

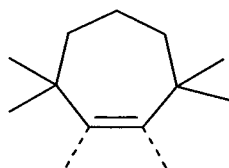
bilden, wobei R^1 und R^3 die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, A^1 , A^2 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 stehen und die gestrichelten Linien die Bindungen der beiden Reste Y zu dem den Rest X^1 umfassenden Ring gemäß Formel (1) darstellen.

30

Ein Beispiel für eine besonders bevorzugte Gruppe der Formel (7-A) ist die im Folgenden aufgeführte Gruppe der Formeln (7-1).

35

- 23 -

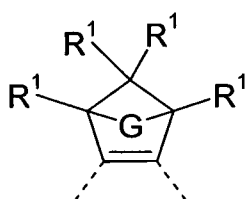


Formel (7-1)

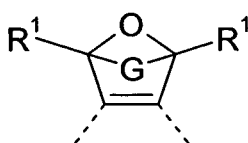
5

Vorzugsweise können die beiden Gruppen Y in der Struktur gemäß Formel (1) eine Ringstruktur gemäß einer der folgenden Formeln (8-A) bis (8-C)

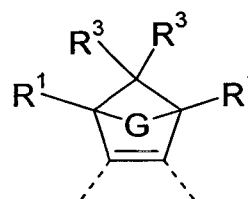
10



Formel (8-A)



Formel (8-B)



Formel (8-C)

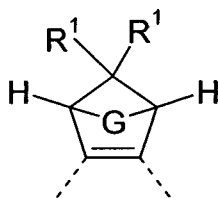
15

bilden, wobei die verwendeten Symbole die zuvor genannten Bedeutungen haben und die gestrichelten Linien die Bindungen der beiden Reste Y zu dem den Rest X^1 umfassenden Ring gemäß Formel (1) darstellen. Von den genannten Verbindungen mit Ringstrukturen gemäß (8-A) bis (8-C) sind solche Verbindungen bevorzugt, die Strukturen gemäß Formeln (8-B) und (8-C) aufweisen, wobei Verbindungen mit Strukturen gemäß Formel (8-C) besonders bevorzugt sind.

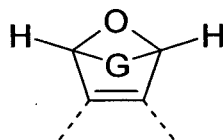
20

Noch bevorzugter sind dabei die Formeln (8-A1) bis (8-C1)

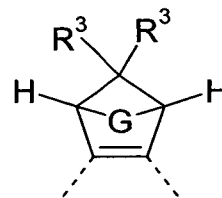
25



Formel (8-A1)



Formel (8-B1)



Formel (8-C1)

30

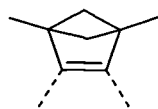
Beispiele für besonders bevorzugte Gruppen der Formel (8-A) und (8-C) sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen der Formeln (8-1) bis (8-3).

35

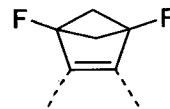
- 24 -



Formel (8-1)

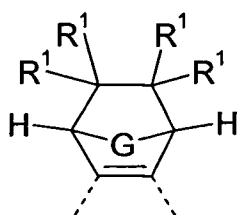


Formel (8-2)

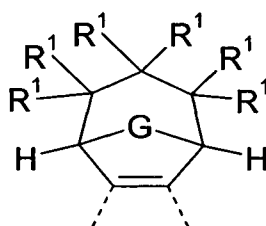


Formel (8-3)

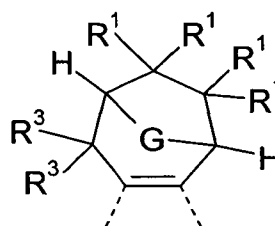
- 5 Weiterhin sind Verbindungen bevorzugt, bei die beiden Gruppen Y in der Struktur gemäß Formel (1) eine Ringstruktur gemäß einer der folgenden Formeln (9-A), (10-A) und (11-A)



Formel (9-A)



Formel (10-A)



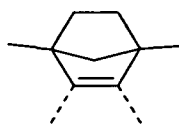
Formel (11-A)

- 10
15 bilden, wobei die verwendeten Symbole die zuvor genannten Bedeutungen haben und die gestrichelten Linien die Bindungen der beiden Reste Y zu dem den Rest X¹ umfassenden Ring gemäß Formel (1) darstellen.

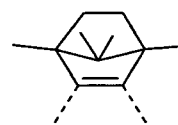
- 20 Beispiele für besonders bevorzugte Gruppen der Formel (9-A), (10-A) und (11-A) sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen der Formeln (9-1) bis (9-27).



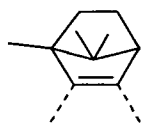
Formel (9-1)



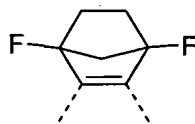
Formel (9-2)



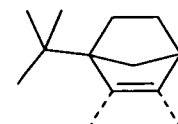
Formel (9-3)



Formel (9-4)



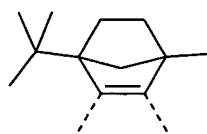
Formel (9-5)



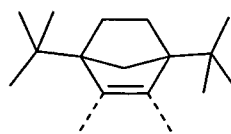
Formel (9-6)

35

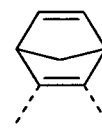
- 25 -



Formel (9-7)



Formel (9-8)

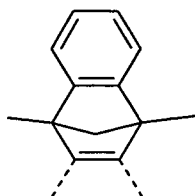


Formel (9-9)

5



Formel (9-10)

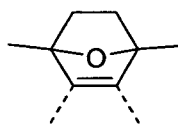


Formel (9-11)

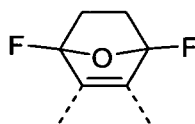


Formel (9-12)

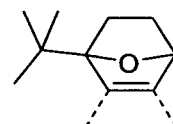
10



Formel (9-13)

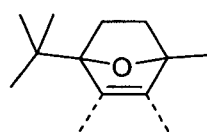


Formel (9-14)

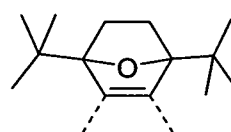


Formel (9-15)

15



Formel (9-16)

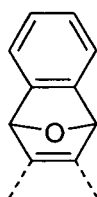


Formel (9-17)

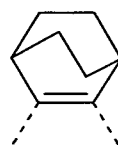


Formel (9-18)

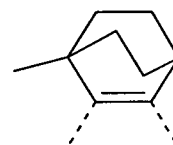
20



Formel (9-19)

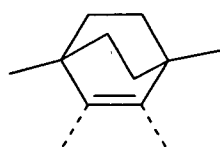


Formel (9-20)

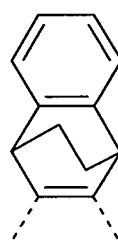


Formel (9-21)

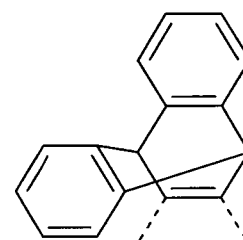
25



Formel (9-22)



Formel (9-23)

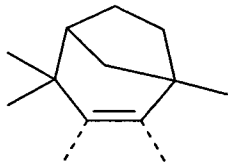


Formel (9-24)

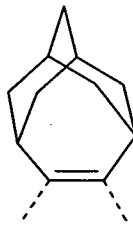
30

35

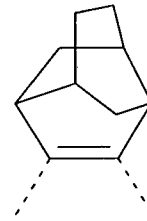
- 26 -



Formel (9-25)



Formel (9-26)



Formel (9-27)

5

10

15

Ferner kann vorgesehen sein, dass in der Struktur gemäß den Formeln (8), (8-A), (8-B), (8-C), (9), (9-A), (10), (10-A), (11) und (11-A) die Gruppe G in für eine 1,2-Ethylengruppe steht, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei R^2 bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, oder eine ortho-Arylengruppe mit 6 bis 10 C-Atomen im Ring, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, insbesondere eine ortho-Phenylengruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

20

25

30

Ferner kann vorgesehen sein, dass in der Struktur gemäß den Formeln (5) bis (11) der Rest R^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte Chb-Gruppen durch $R^2C=CR^2$ ersetzt sein können und ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, steht; dabei können zwei Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden.

35

In Verbindungen mit Strukturen gemäß den Formeln (5) bis (11) kann der Rest R^3 vorzugsweise gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 12

- 27 -

aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, stehen; dabei können zwei Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden.

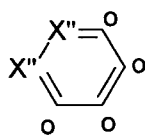
Bevorzugt stehen maximal drei Symbole X in der zuvor dargelegten Formel (1) sowie in den bevorzugten Ausführungsformen dieser Formel für N, besonders bevorzugt stehen maximal zwei Symbole X in Formel (1) für N, ganz besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in Formel (1) für N. Insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CR in Strukturen der Formel (1).

Besonders bevorzugt kann vorgesehen sein, dass die Verbindungen mindestens zwei Ringstrukturen gemäß den Formeln (5) bis (11) aufweisen.

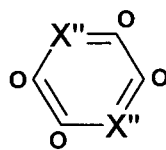
Speziell bevorzugt sind Verbindungen mit Strukturen der Formel $CyG(CyH)_n$, wobei CyG und CyH zusammen jeweils einen Ring aufspannen und für die Symbole und Indizes gilt:

n ist 2 oder 3 oder 4, wobei n gleich 2 oder 3 bevorzugt ist;

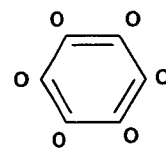
CyG ist ein Strukturelement ausgewählt aus den Formeln



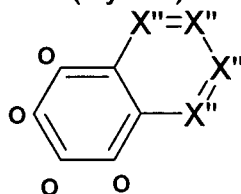
(CyG-1)



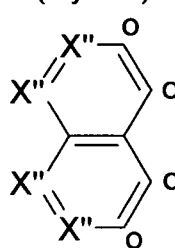
(CyG-2)



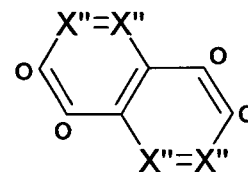
(CyG-3)



(CyG-4)

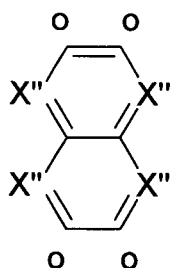


(CyG-5)

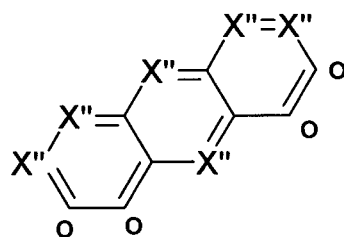


(CyG-6)

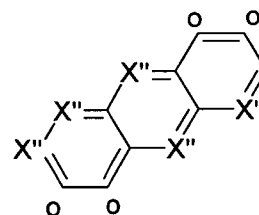
- 28 -



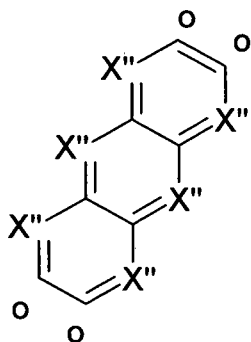
(CyG-7)



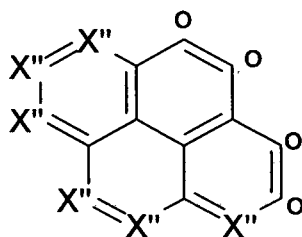
(CyG-8)



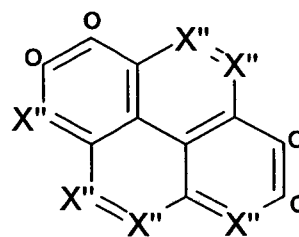
(CyG-9)



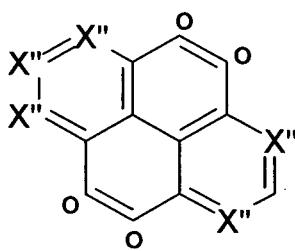
(CyG-10)



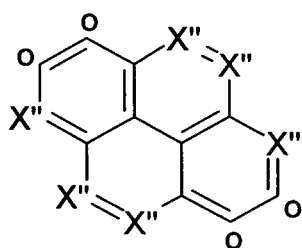
(CyG-11)



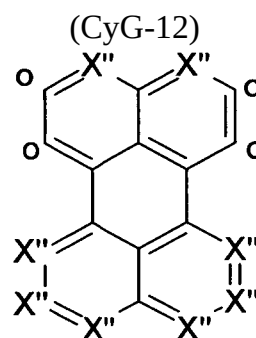
(CyG-12)



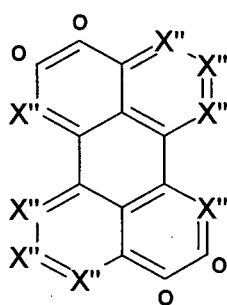
(CyG-13)



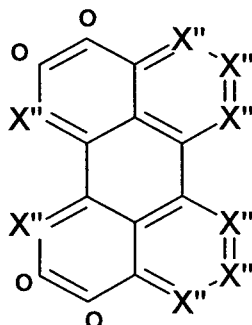
(CyG-14)



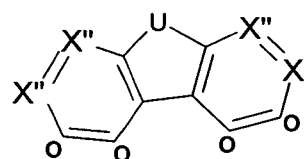
(CyG-15)



(CyG-16)



(CyG-17)



(CyG-18)

5

10

15

20

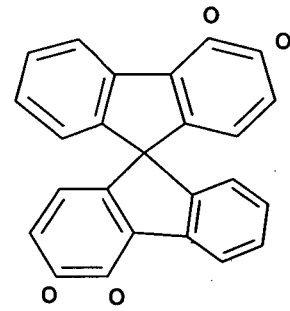
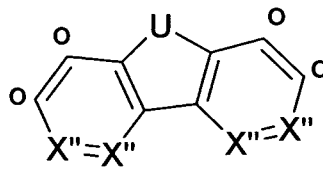
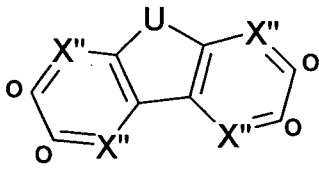
25

30

35

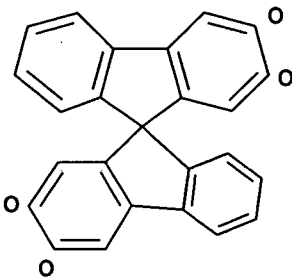
- 29 -

5

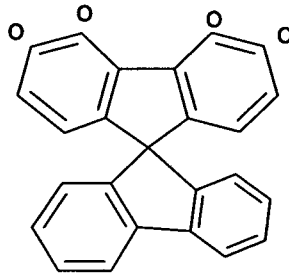


10

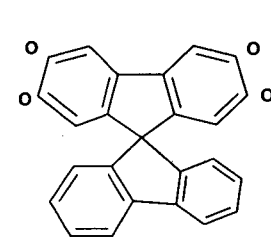
(CyG-19)



(CyG-20)

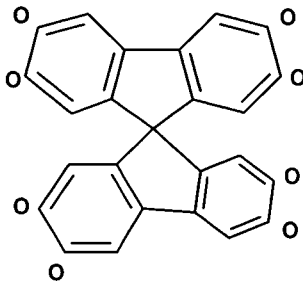


(CyG-21)

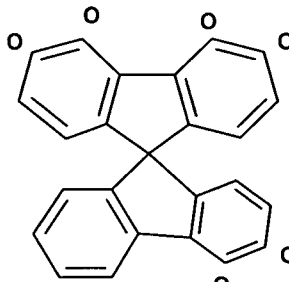


15

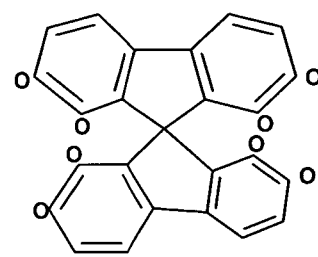
(CyG-22)



(CyG-23)

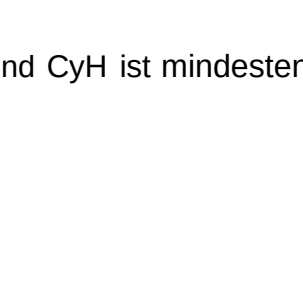


(CyG-24)

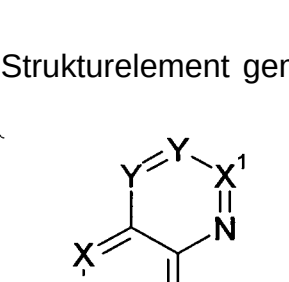


20

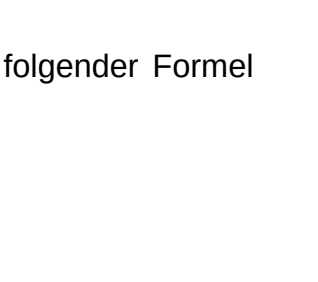
(CyG-25)



(CyG-26)



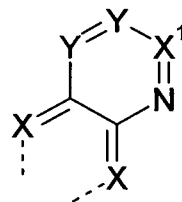
(CyG-27)



25

und CyH ist mindestens ein Strukturelement gemäß folgender Formel

30



(CyH)

35

wobei die verwendeten Symbole Y, X, X¹ und X¹ die zuvor genannten Bedeutungen haben, U ausgewählt ist aus O, S, C(R)₂, N(R), B(R), Si(R)₂, C=O, S=O, SO₂, P(R) und P(=O)R, die gestrichelten Linien in Formeln CyH

- 30 -

die Bindungen an CyG kennzeichnen und CyH jeweils an den durch „o“ gekennzeichneten Positionen an CyG unter Bildung eines Ringes bindet

5 Bevorzugt stehen maximal drei Symbole X und X" in CyG und/oder CyH für N, besonders bevorzugt stehen maximal zwei Symbole X und X" in CyG und/oder CyH für N, ganz besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol aus X und X" in CyG und/oder CyH für N. Insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CR und alle X" für CR¹ in Strukturen der Formel CyG(CyH)_n.

10 Es ist klar, dass vorliegend auch Regioisomere umfasst sind, die sich aus der Art und Weise ergeben, wie der Ring CyH ankondensiert ist.

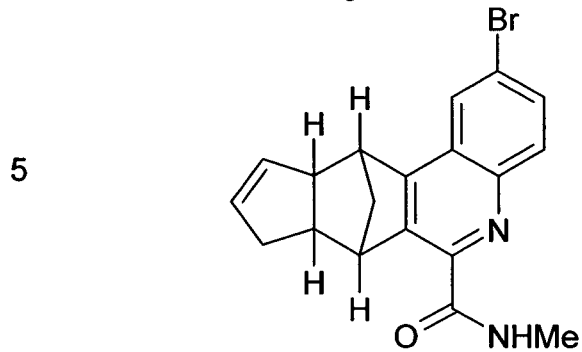
15 Die erfindungsgemäßen heterocyclischen Verbindungen, umfassend Strukturen der Formel (1), können je nach Struktur auch chiral sein. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn sie Substituenten enthalten, beispielsweise Alkyl-, Alkoxy oder Aralkylgruppen, welche ein oder mehrere Stereozentren aufweisen. Da es sich bei der Grundstruktur der heterocyclischen Verbindung auch um eine chirale Struktur handeln kann, ist die Bildung von Diastereomeren und mehreren Enantiomerenpaaren
20 möglich. Die erfindungsgemäßen Verbindungen umfassen dann sowohl die Mischungen der verschiedenen Diastereomere bzw. die entsprechenden Racemate wie auch die einzelnen isolierten Diastereomere bzw. Enantiomere.

25 Vorzugsweise kann die Verbindung in Form einer Enantiomerenmischung, besonders bevorzugt einer Diastereomerenmischung vorliegen. Hierdurch können die Eigenschaften von elektronischen Vorrichtungen, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen erhältlich sind, unerwartet gesteigert werden. Zu diesen Eigenschaften gehören
30 insbesondere die Lebensdauer der Vorrichtungen.

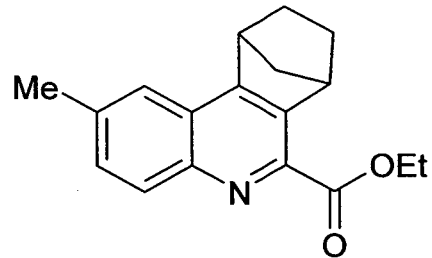
Bevorzugte Ausführungsformen von erfindungsgemäßen Verbindungen werden in den Beispielen näher ausgeführt, wobei diese Verbindungen allein oder in Kombination mit weiteren für alle erfindungsgemäßen
35 Verwendungszwecke eingesetzt werden können.

- 31 -

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formeln

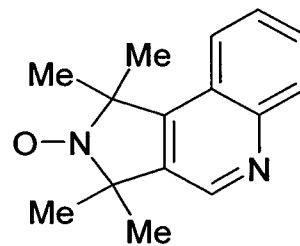
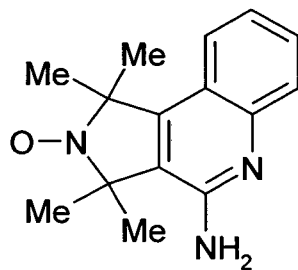


1451566-62-3



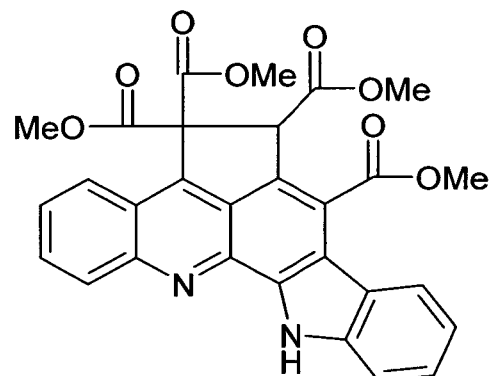
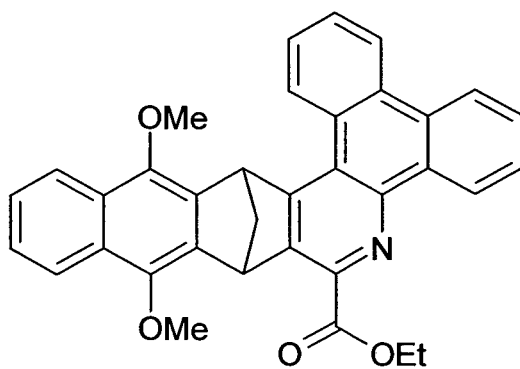
10

15



20

25



30

vom Schutz ausgenommen und fallen vorzugsweise nicht unter Formel (1).

35

Ferner kann vorgesehen sein, dass die Verbindung gemäß Formel (1) keine N-Oxid-, Ester- oder Amid-Gruppen aufweist.

- 32 -

Unter der Voraussetzung, dass die in Anspruch 1 genannten Bedingungen eingehalten werden, sind die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen beliebig miteinander kombinierbar. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gelten die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen gleichzeitig.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren darstellbar. Es haben sich jedoch die im Folgenden beschriebenen Verfahren als besonders geeignet herausgestellt.

Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen, umfassend Strukturen gemäß Formel (1), bei dem mindestens ein primäres Arylamin mit mindestens einem β -Keto-vinylalkohol (bzw. dem dazu tautomeren β -Keto-Aldehyd) zu einer β -Keto-enamin-Verbindung umgesetzt wird, welche anschließend cyclisiert wird.

Die Grundlagen der zuvor dargelegten Herstellungsverfahren sind im Prinzip aus der Literatur für ähnliche Verbindungen bekannt und können vom Fachmann leicht zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen angepasst werden. Weitere Informationen können den Beispielen entnommen werden.

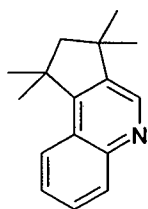
Durch diese Verfahren, gegebenenfalls gefolgt von Aufreinigung, wie z. B. Umkristallisation oder Sublimation, lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen, umfassend Strukturen gemäß Formel (1) in hoher Reinheit, bevorzugt mehr als 99 % (bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ und/oder HPLC) erhalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch geeignete Substituenten aufweisen, beispielsweise durch längere Alkylgruppen (ca. 4 bis 20 C-Atome), insbesondere verzweigte Alkylgruppen, oder gegebenenfalls substituierte Arylgruppen, beispielsweise Xylyl-, Mesityl- oder verzweigte Terphenyl- oder Quaterphenylgruppen, die eine Löslichkeit in gängigen organischen Lösemitteln bewirken, wie beispielsweise Toluol oder Xylol bei

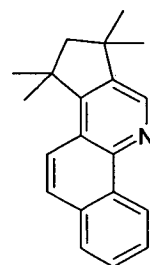
- 33 -

Raumtemperatur in ausreichender Konzentration löslich, um die Komplexe aus Lösung verarbeiten zu können. Diese löslichen Verbindungen eignen sich besonders gut für die Verarbeitung aus Lösung, beispielsweise durch Druckverfahren. Weiterhin ist festzuhalten, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen, umfassend mindestens eine Struktur der Formel (1) bereits eine gesteigerte Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln besitzen.

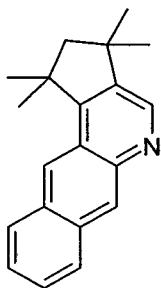
Die folgende Übersicht enthält einige Beispiele erfindungsgemäßer Verbindungen.



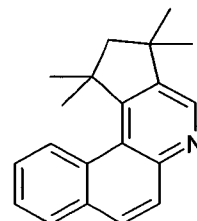
Formel (E-1)



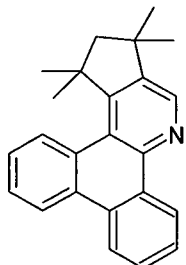
Formel (E-2)



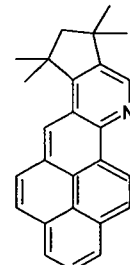
Formel (E-3)



Formel (E-4)



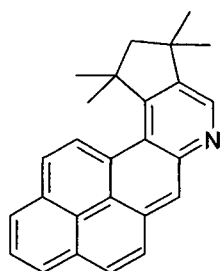
Formel (E-5)



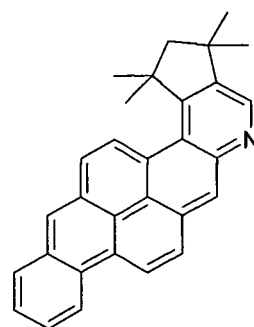
Formel (E-6)

- 34 -

5

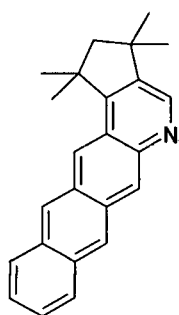


Formel (E-7)

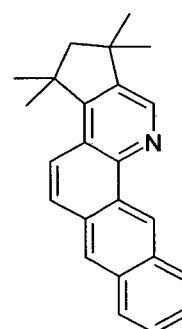


Formel (E-8)

10



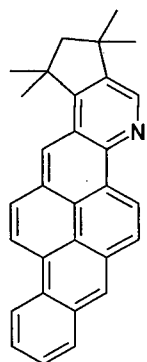
Formel (E-9)



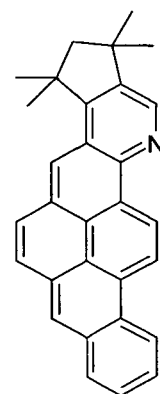
Formel (E-10)

15

20



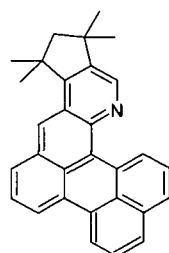
Formel (E-11)



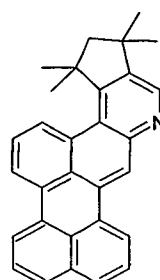
Formel (E-12)

25

30



Formel (E-13)

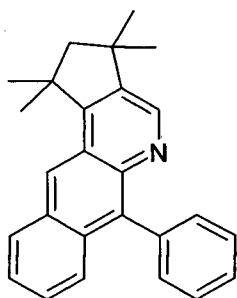


Formel (E-14)

35

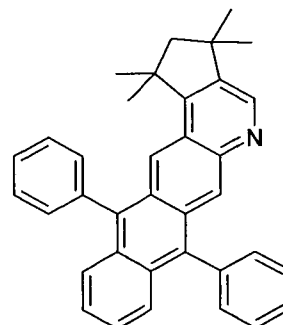
- 35 -

5



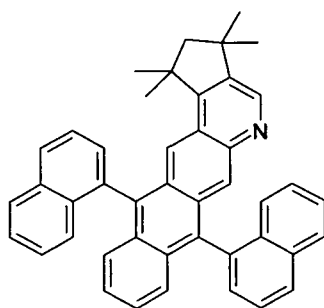
Formel (E-15)

10



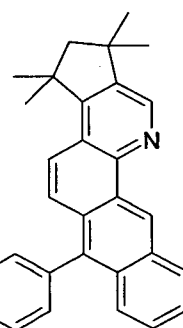
Formel (E-16)

15



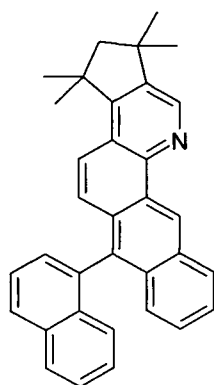
Formel (E-17)

20



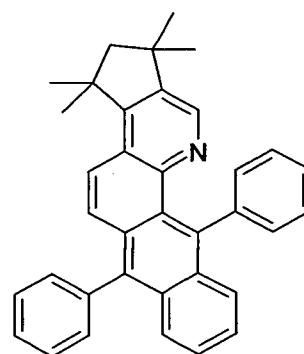
Formel (E-18)

25



Formel (E-19)

30

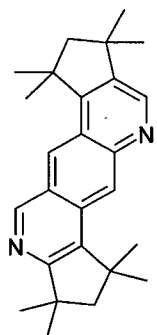


Formel (E-20)

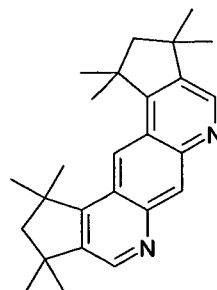
35

- 36 -

5

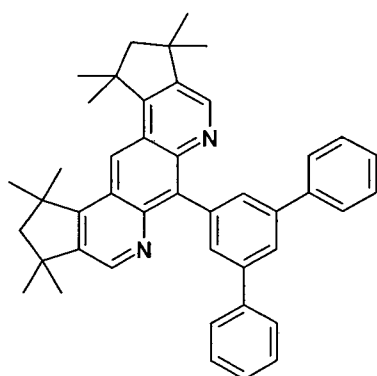


Formel (E-21)



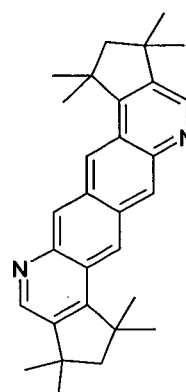
Formel (E-22)

10



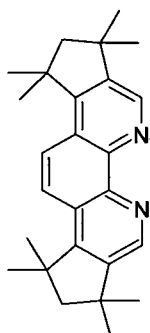
Formel (E-23)

15



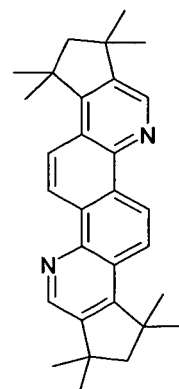
Formel (E-24)

20



Formel (E-25)

25



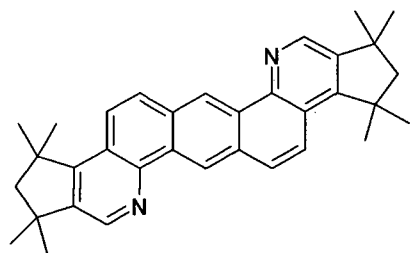
Formel (E-26)

30

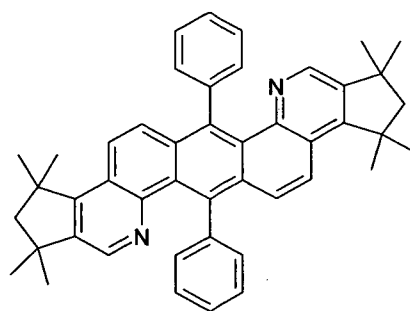
35

- 37 -

5

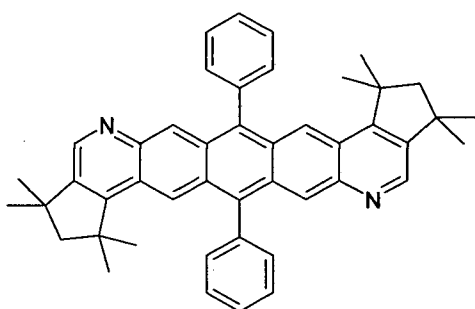


Formel (E-27)

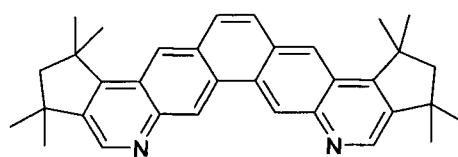


Formel (E-28)

10

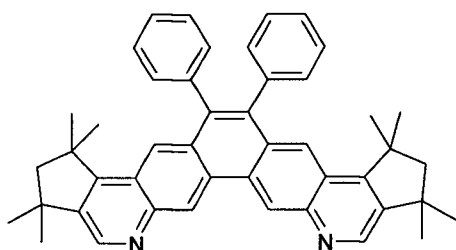


Formel (E-29)

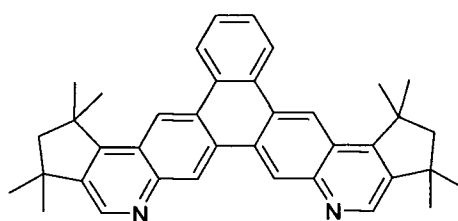


Formel (E-30)

15



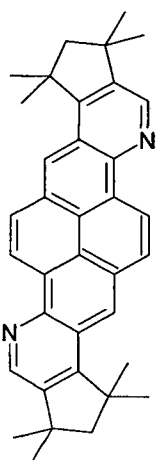
Formel (E-31)



Formel (E-32)

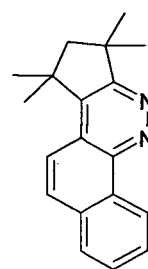
20

25



Formel (E-33)

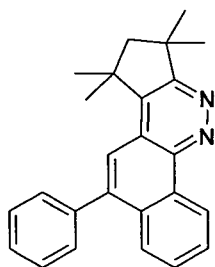
30



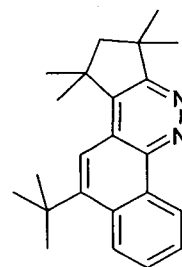
Formel (E-34)

35

5

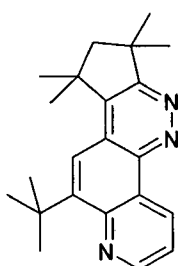


Formel (E-35)

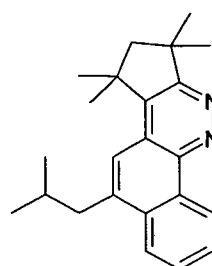


Formel (E-36)

10



Formel (E-37)



Formel (E-38)

15

20

25

30

35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch mit einem Polymer gemischt werden. Ebenso ist es möglich, diese Verbindungen kovalent in ein Polymer einzubauen. Dies ist insbesondere möglich mit Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, oder mit reaktiven, polymerisierbaren Gruppen, wie Olefinen oder Oxetanen, substituiert sind. Diese können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität bzw. über die polymerisierbare Gruppe. Es ist weiterhin möglich, die Polymere über derartige Gruppen zu vernetzen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Polymere können als vernetzte oder unernetzte Schicht eingesetzt werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der oben aufgeführten Strukturen der Formel (1) oder erfindungsgemäße Verbindungen, wobei ein oder mehrere Bindungen der erfindungsgemäßen Verbindungen oder der Strukturen der Formel (1) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer

- 39 -

vorhanden sind. Je nach Verknüpfung der Strukturen der Formel (1) bzw. der Verbindungen bilden diese daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder sind in der Hauptkette verknüpft. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch
5 sein. Für die Wiederholeinheiten der erfindungsgemäßen Verbindungen in Oligomeren, Dendrimern und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen, wie oben beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungs-
10 gemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Bevorzugt sind Copolymere, wobei die Einheiten gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen zu 0.01 bis 99.9 mol%, bevorzugt 5 bis 90 mol%, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol% vorhanden sind. Geeignete und bevorzugte Comonomere, welche
15 das Polymergrundgerüst bilden, sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/022026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 2006/061 181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/1 13468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydro-
20 phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689), eis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/1 13412), Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser
25 Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere können noch weitere Einheiten enthalten, beispielsweise Lochtransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen, und/oder Elektronentransporteinheiten.

Ferner können die vorliegenden Verbindungen ein relativ geringes Molekulargewicht aufweisen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden
30 Erfindung ist demgemäß eine Verbindung, die ein Molekulargewicht von vorzugsweise höchstens 10000 g/mol, besonders bevorzugt höchstens 5000 g/mol und speziell bevorzugt höchstens 3000 g/mol aufweist.

35

- 40 -

Weiterhin zeichnen sich bevorzugte Verbindungen dadurch aus, dass diese sublimierbar sind. Diese Verbindungen weisen im Allgemeinen eine Molmasse von weniger als ca. 1200 g/mol auf.

5 Von besonderem Interesse sind des Weiteren erfindungsgemäße Verbindungen, die sich durch eine hohe Glasübergangstemperatur auszeichnen. In diesem Zusammenhang sind insbesondere erfindungsgemäße Verbindungen umfassend Strukturen der allgemeinen Formel (1) bevorzugt, die eine Glasübergangstemperatur von mindestens 70°C, besonders bevorzugt von mindestens 110°C, ganz besonders
10 bevorzugt von mindestens 125°C und insbesondere bevorzugt von mindestens 150°C aufweisen, bestimmt nach DIN 51005.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Formulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung bzw. ein
15 erfindungsgemäßes Oligomer, Polymer oder Dendrimer und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann vorzugsweise ein Lösemittel sein. Die weitere Verbindung kann aber auch eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise ein Matrix-
20 material. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.

Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-
25 Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetrannethylbenzol, 1,2,4,5-tetramethylbenzol, 1-Methylnaphtalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecyl-
30 benzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzyl ether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylen-glycoldimethylether, Diethylen-glycolmonobutylether, Tripropylen-glycoldimethylether, Tetraethylenglycol-dimethylether, 2-Isopropyl-
35

- 41 -

naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-Dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösungsmittel.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung und
5 wenigstens ein weiteres organisch funktionelles Material Funktionelle Materialien sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind. Vorzugsweise ist das organisch funktionelle Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend
10 aus fluoreszierenden Emittern, phosphoreszierenden Emittern, Host Materialien, Matrix-Materialien, Elektronentransportmaterialien, Elektroneninjektionsmaterialien, Lochleitermaterialien, Lochinjektionsmaterialien, n-Dotanden, Wide-Band-Gap-Materialien, Elektronenblockiermaterialien und Lochblockiermaterialien.

15 Die vorliegenden Erfindung betrifft daher auch eine Zusammensetzung enthaltend wenigstens eine Verbindung umfassend Strukturen gemäß Formel (1) sowie wenigstens ein weiteres Matrixmaterial. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weist das weitere Matrixmaterial lochtransportierende Eigenschaften auf.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden stellt eine Zusammensetzung dar, enthaltend wenigstens eine Verbindung, umfassend mindestens eine Struktur gemäß Formel (1) sowie wenigstens ein Wide-Band-Gap-Material, wobei unter Wide-Band-Gap-Material ein Material im Sinne der
25 Offenbarung von US 7,294,849 verstanden wird. Diese Systeme zeigen besondere vorteilhafte Leistungsdaten in elektrolumineszierenden Vorrichtungen.

30 Vorzugsweise kann die zusätzliche Verbindung eine Bandlücke (band gap) von 2.5 eV oder mehr, bevorzugt 3.0 eV oder mehr, ganz bevorzugt von 3.5 eV oder mehr aufweisen. Die Bandlücke kann unter anderem durch die Energieniveaus des highest occupied molecular orbital (HOMO) und des lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) berechnet werden.

35

- 42 -

Molekülorbitale, insbesondere auch das highest occupied molecular orbital (HOMO) und das lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), deren Energieniveaus sowie die Energie des niedrigsten Triplettzustands T_1 bzw. des niedrigsten angeregten Singulettzustands S_1 der Materialien werden über quantenchemische Rechnungen bestimmt. Zur Berechnung organischer Substanzen ohne Metalle wird zuerst eine Geometrieoptimierung mit der Methode „Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet“ durchgeführt. Im Anschluss erfolgt auf Grundlage der optimierten Geometrie eine Energierechnung. Hierbei wird die Methode „TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91“ mit dem Basissatz „6-31 G(d)“ verwendet (Charge 0, Spin Singlet). Für metallhaltige Verbindungen wird die Geometrie über die Methode „Ground State/ Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB/Charge 0/Spin Singlet“ optimiert. Die Energierechnung erfolgt analog zu der oben beschriebenen Methode für die organischen Substanzen mit dem Unterschied, dass für das Metallatom der Basissatz „LanL_2DZ“ und für die Liganden der Basissatz „6-31 G(d)“ verwendet wird. Aus der Energierechnung erhält man das HOMO-Energieniveau HEh bzw. LUMO-Energieniveau LEh in Hartree-Einheiten. Daraus werden die anhand von Cyclovoltammetriemessungen kalibrierten HOMO- und LUMO-Energieniveaus in Elektronenvolt wie folgt bestimmt:

$$\text{HOMO(eV)} = ((HEh \cdot 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$\text{LUMO(eV)} = ((LEh \cdot 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

Diese Werte sind im Sinne dieser Anmeldung als HOMO- bzw. LUMO-Energieniveaus der Materialien anzusehen.

Der niedrigste Triplettzustand T_1 ist definiert als die Energie des Triplettzustands mit der niedrigsten Energie, der sich aus der beschriebenen quantenchemischen Rechnung ergibt.

Der niedrigste angeregte Singulettzustand S_1 ist definiert als die Energie des angeregten Singulettzustands mit der niedrigsten Energie, der sich aus der beschriebenen quantenchemischen Rechnung ergibt.

- 43 -

Die hierin beschriebene Methode ist unabhängig von dem verwendeten Softwarepaket und liefert immer dieselben Ergebnisse. Beispiele oft benutzter Programme für diesen Zweck sind „Gaussian09W“ (Gaussian Inc.) und Q-Chem 4.1 (Q-Chem, Inc.).

5 Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Zusammensetzung umfassend wenigstens eine Verbindung umfassend Strukturen gemäß Formel (1) sowie wenigstens einen phosphoreszierende Emitter, wobei unter dem Begriff phosphoreszierende Emitter auch phosphoreszierende Dotanden verstanden werden.

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

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

Dabei werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen. Beispiele für phosphoreszierende Dotanden sind in
30 einem folgenden Abschnitt aufgeführt.

Unter einem Dotanden wird in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der kleinere ist. Entsprechend wird unter einem Matrixmaterial in
35

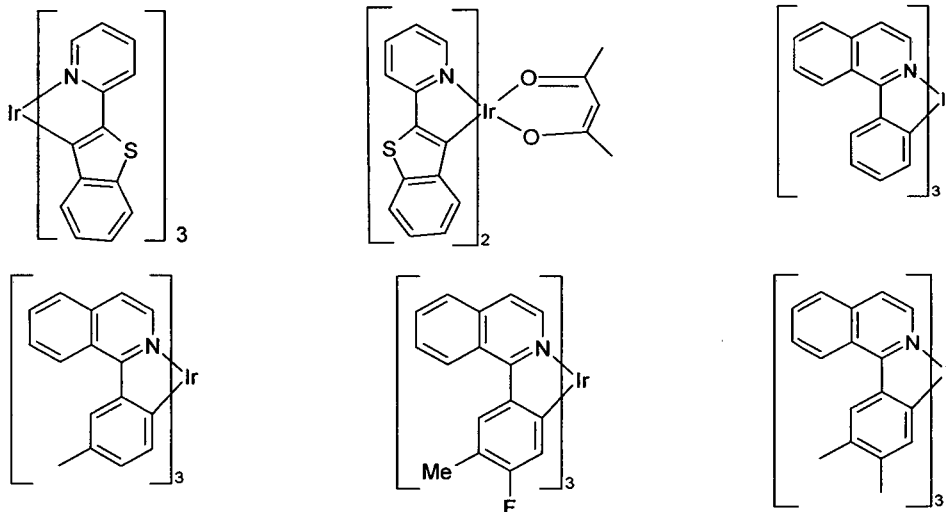
- 44 -

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

Bevorzugte phosphoreszierende Dotanden zur Verwendung in Mixed-Matrix-Systemen sind die im Folgenden angegebenen bevorzugten phosphoreszierenden Dotanden.

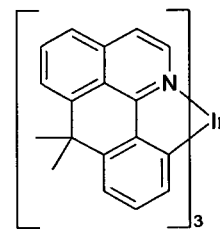
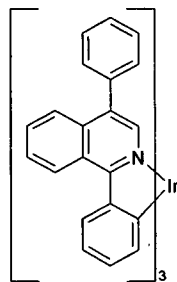
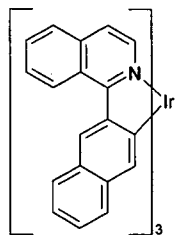
Beispiele für phosphoreszierende Dotanden können den Anmeldungen WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind, zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen.

Explizite Beispiele für phosphoreszierende Dotanden sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

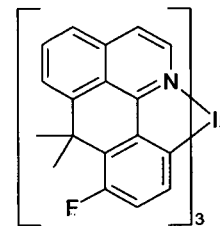
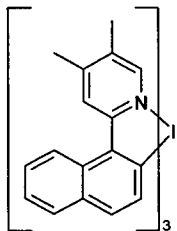
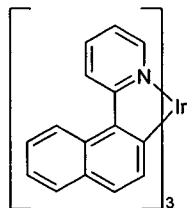


- 45 -

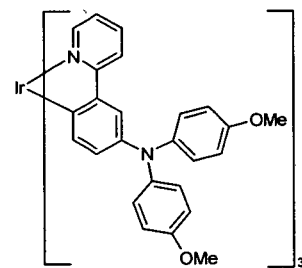
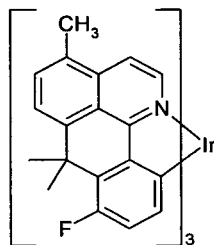
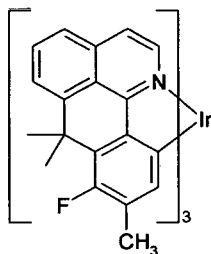
5



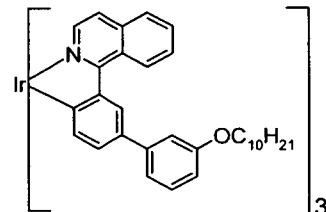
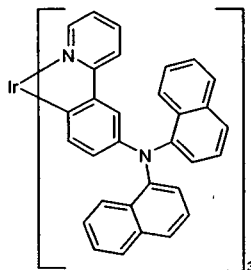
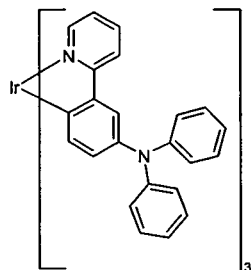
10



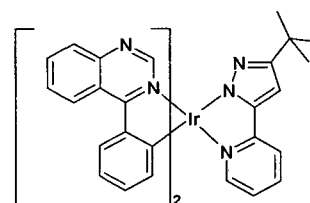
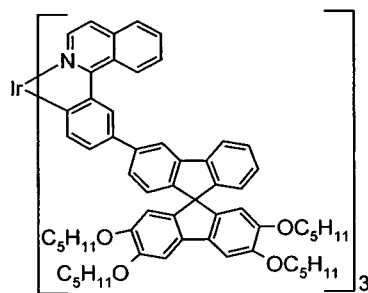
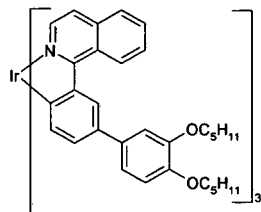
15



20



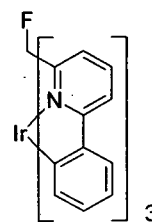
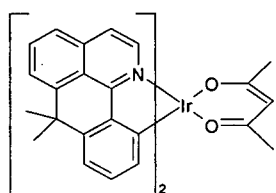
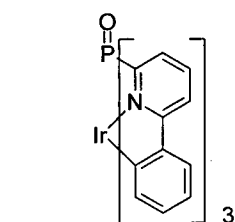
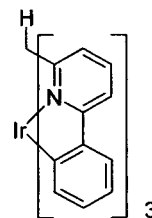
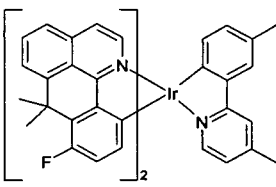
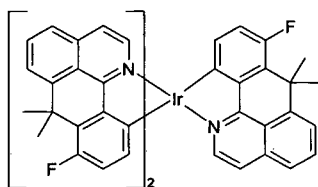
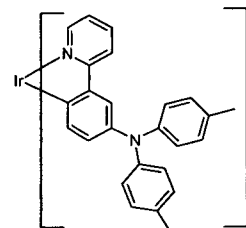
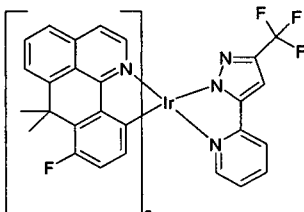
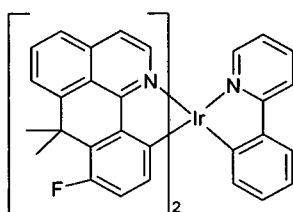
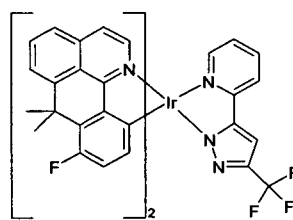
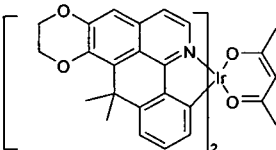
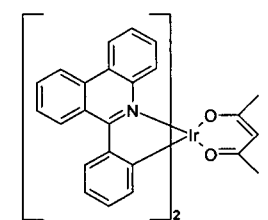
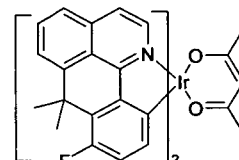
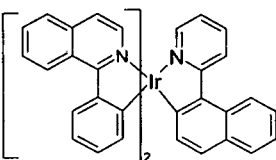
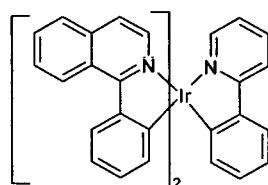
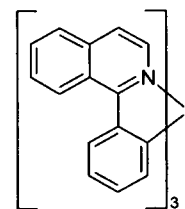
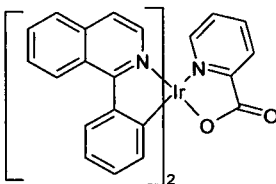
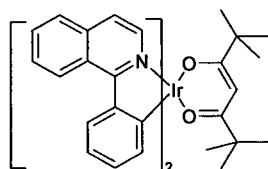
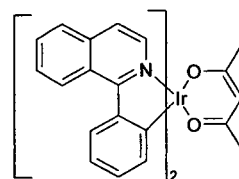
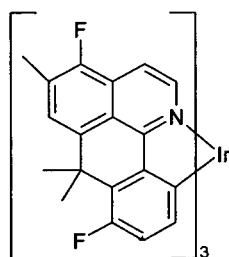
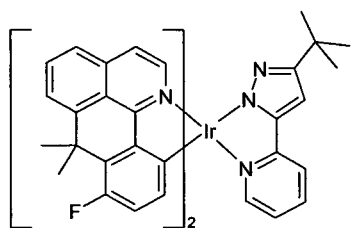
25



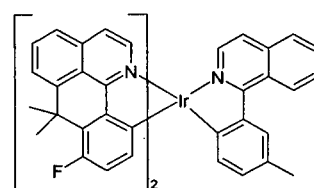
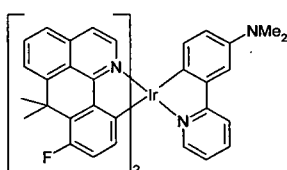
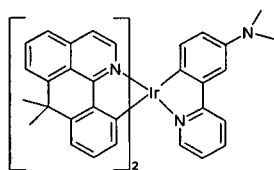
30

35

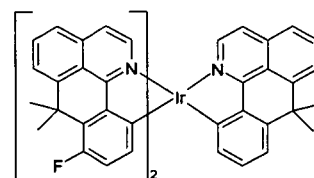
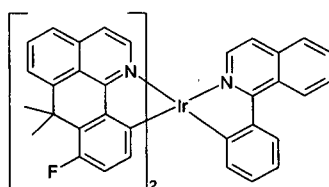
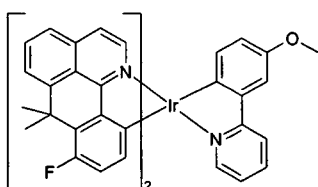
- 46 -



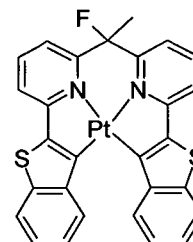
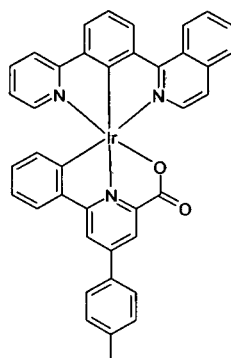
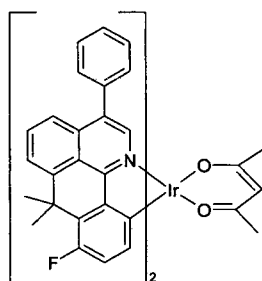
- 47 -



5

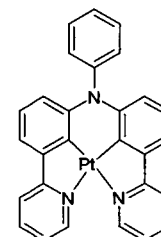
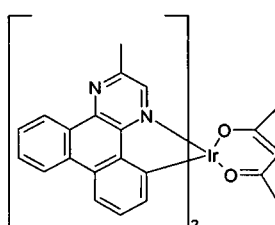
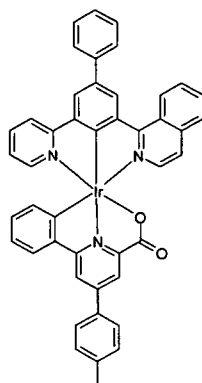


10



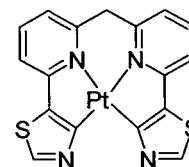
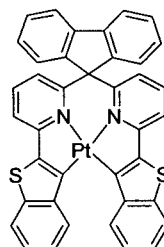
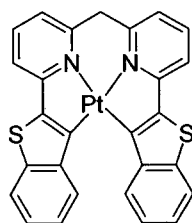
15

20



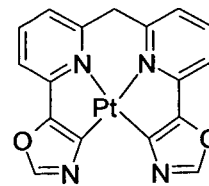
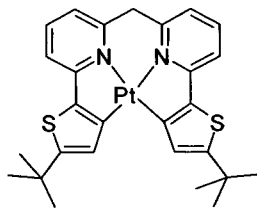
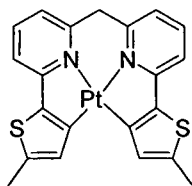
25

30

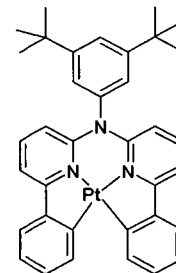
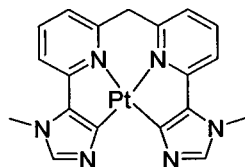
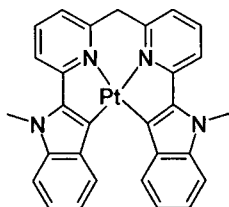


35

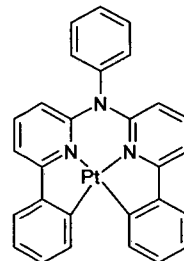
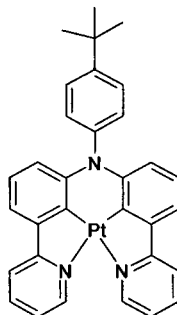
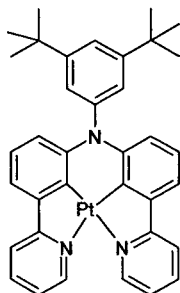
- 48 -



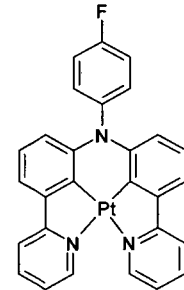
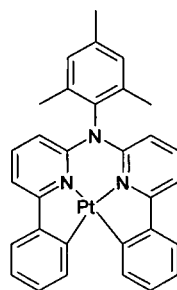
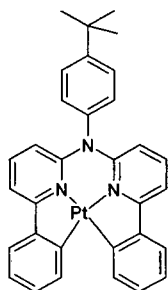
5



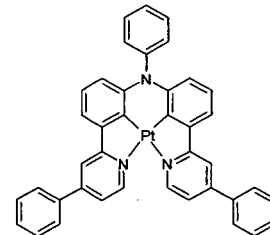
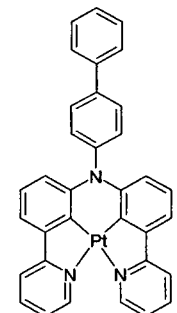
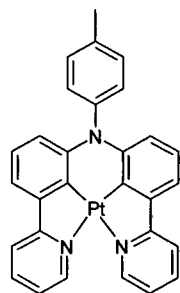
10



15



20



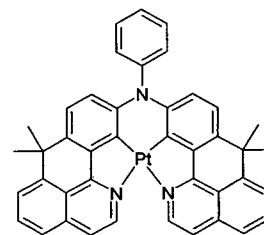
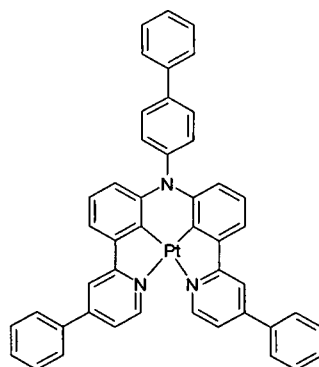
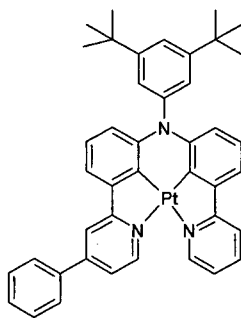
25

30

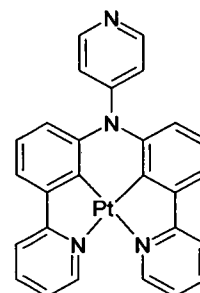
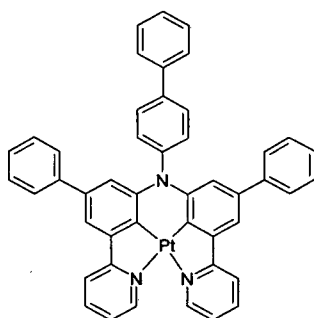
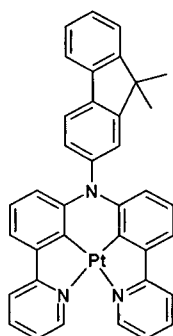
35

- 49 -

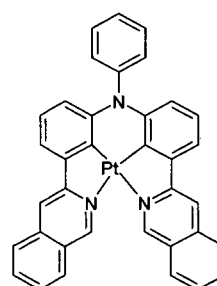
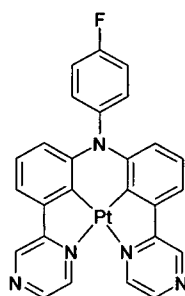
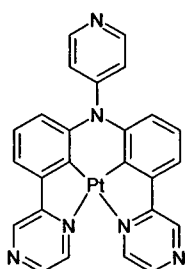
5



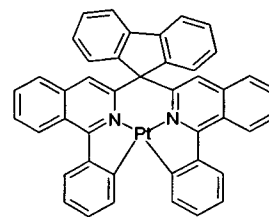
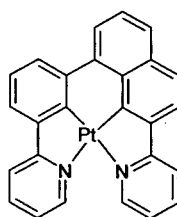
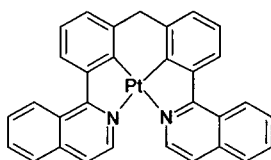
10



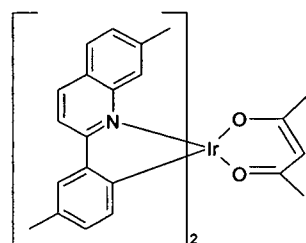
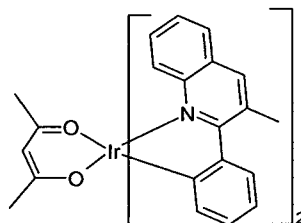
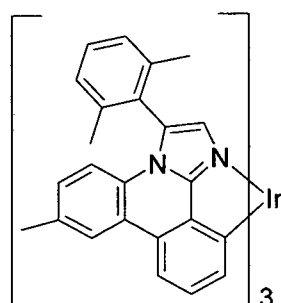
15



20



25

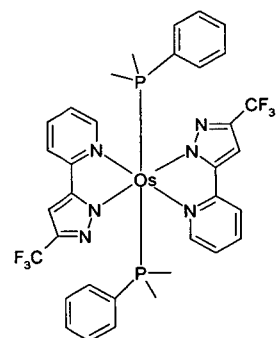
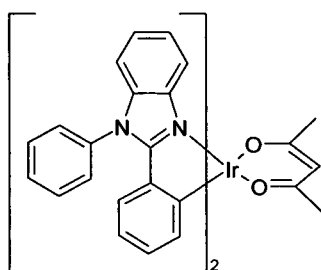
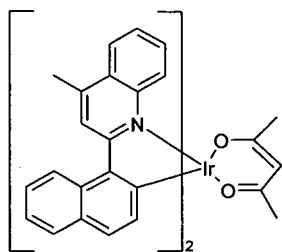


30

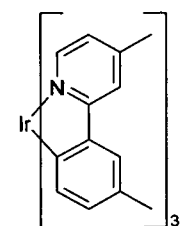
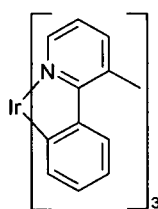
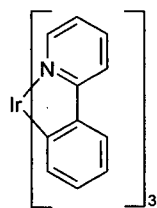
35

- 50 -

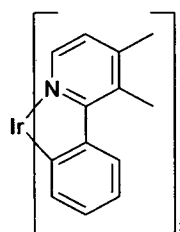
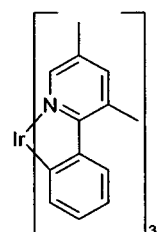
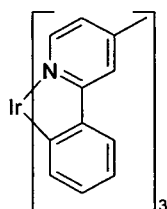
5



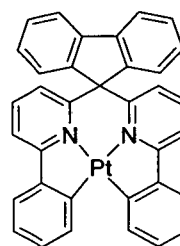
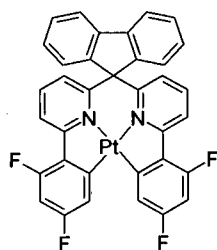
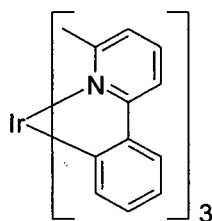
10



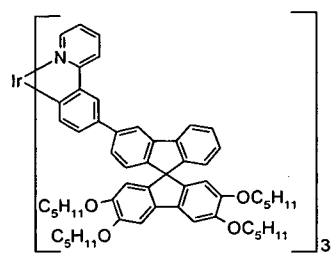
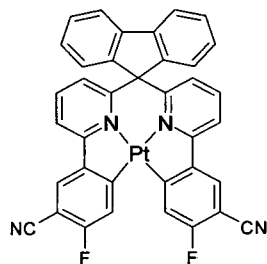
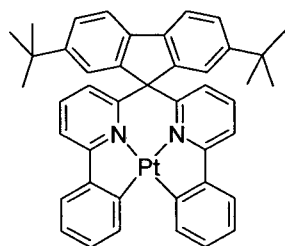
15



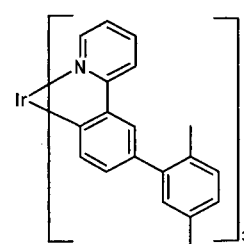
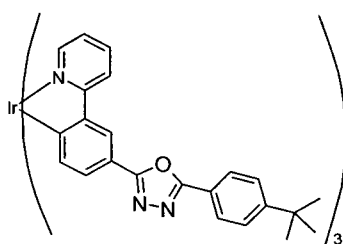
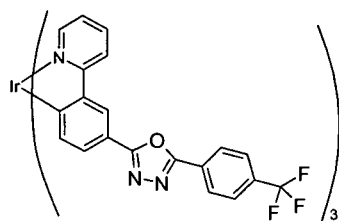
20



25



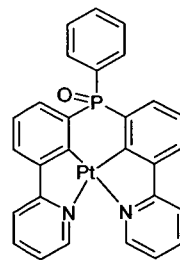
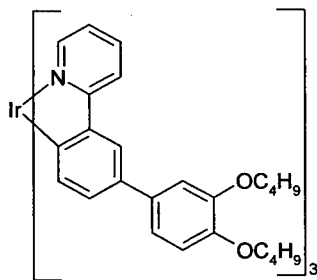
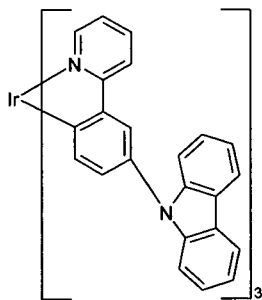
30



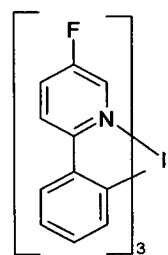
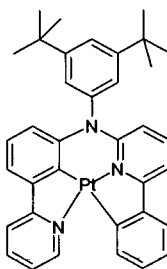
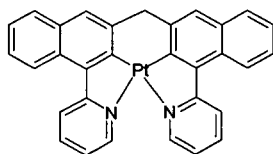
35

- 51 -

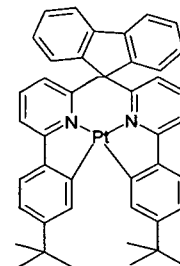
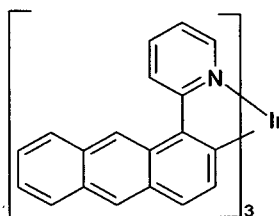
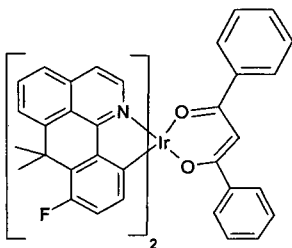
5



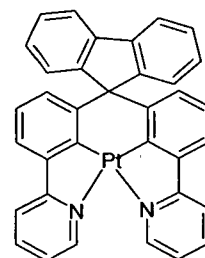
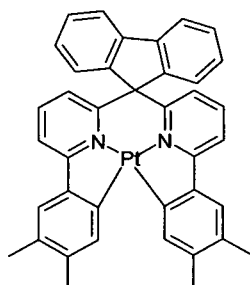
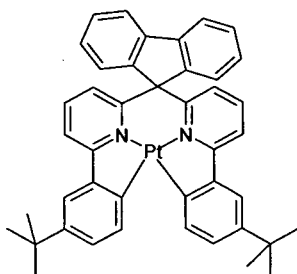
10



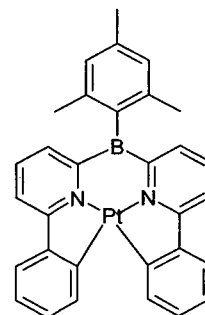
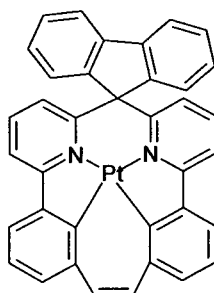
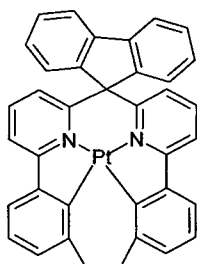
15



20



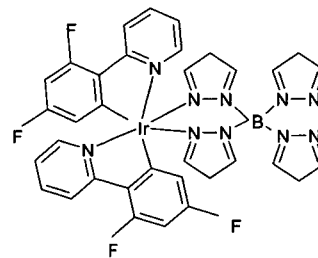
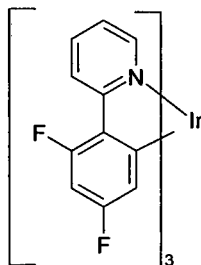
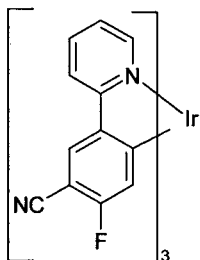
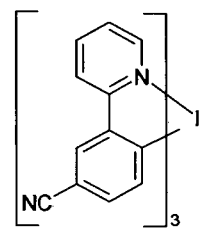
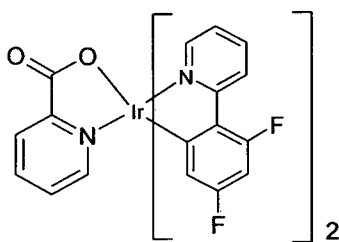
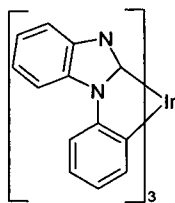
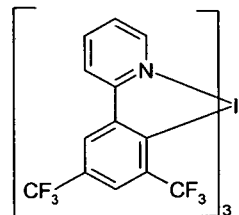
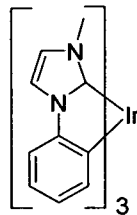
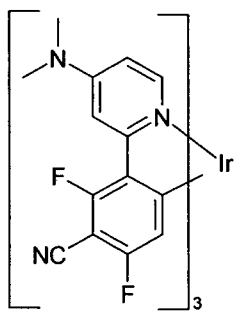
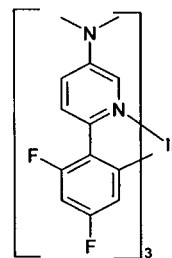
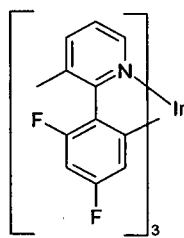
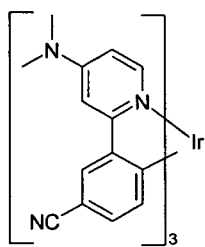
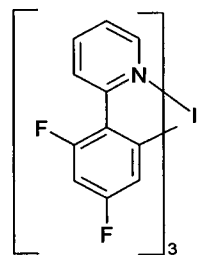
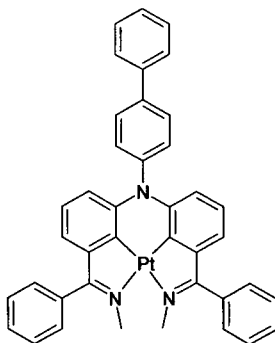
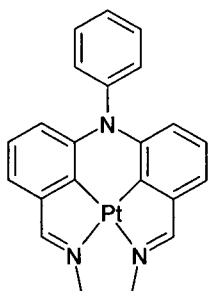
25



30

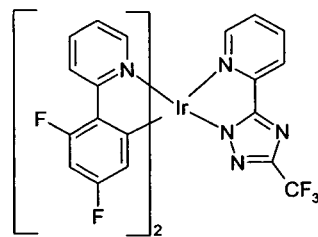
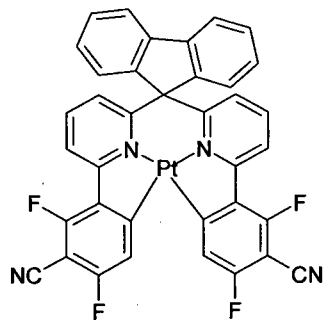
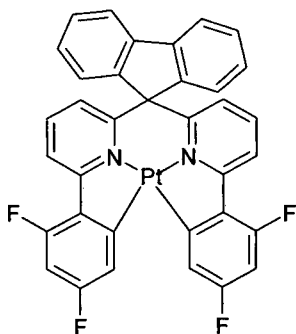
35

- 52 -

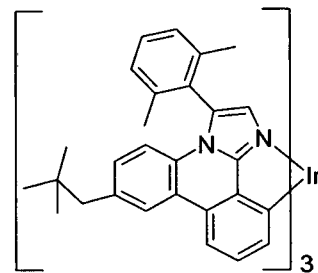
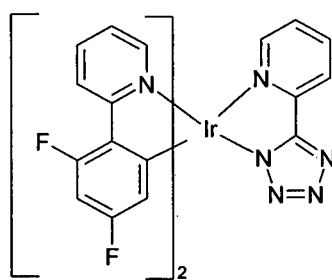
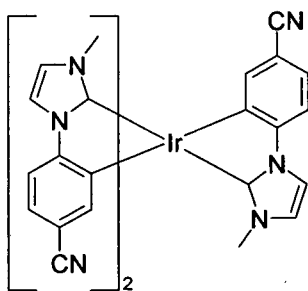


- 53 -

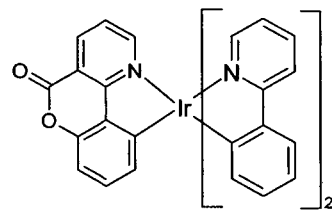
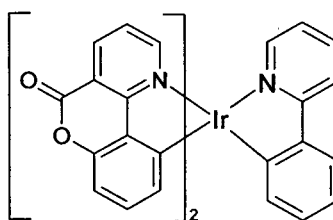
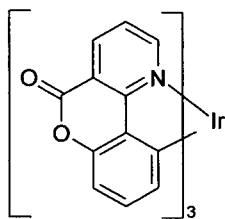
5



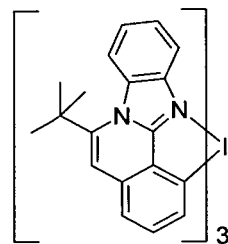
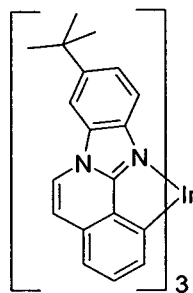
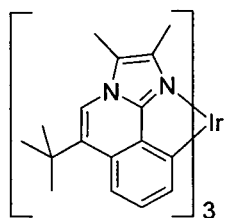
10



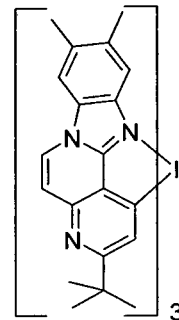
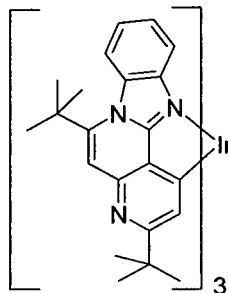
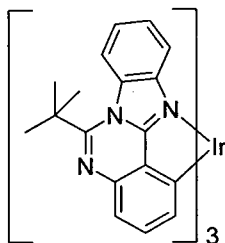
15



20



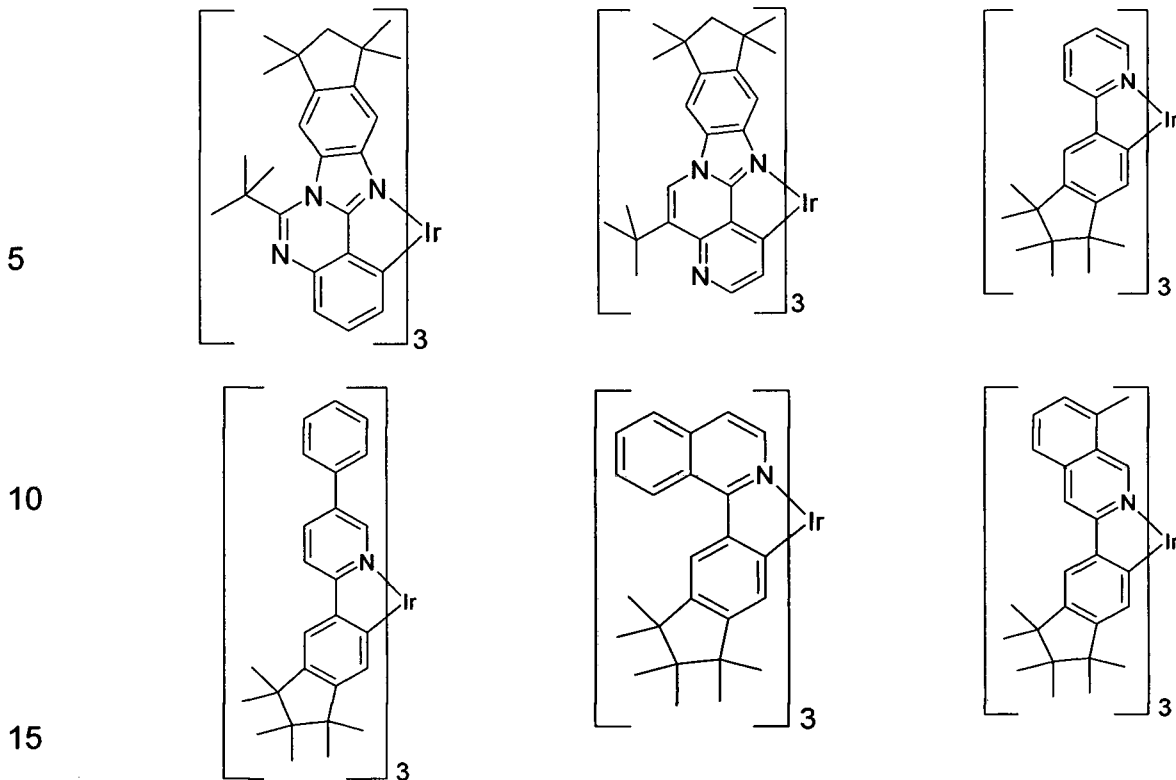
25



30

35

- 54 -



Die oben beschriebenen Verbindung, umfassend Strukturen der Formel (1), bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen können in einer elektronischen Vorrichtung bevorzugt als aktive Komponente verwendet werden. Unter einer elektronischen Vorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung enthält also Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens eine Verbindung, umfassend Strukturen der Formel (1), enthält. Dabei sind bevorzugte elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen elektrischen Sensoren, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser),

enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung, umfassend Strukturen der Formel (1). Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Dabei ist es möglich, dass eine oder mehrere Lochtransportschichten p-dotiert sind, beispielsweise mit Metalloxiden, wie MOO_3 oder WO_3 oder mit (per)fluorierten elektronenarmen Aromaten, und/oder dass eine oder mehrere Elektronentransportschichten n-dotiert sind. Ebenso können zwischen zwei emittierenden Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumineszenzvorrichtung steuern. 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 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 oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/01 10 13) bzw. Systeme, welche mehr als drei

- 56 -

emittierende Schichten aufweisen. Es kann sich auch um ein Hybrid-System handeln, wobei eine oder mehrere Schichten fluoreszieren und eine oder mehrere andere Schichten phosphoreszieren.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung die erfindungsgemäße Verbindung umfassend Strukturen gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial, vorzugsweise als elektronenleitendes Matrixmaterial in einer oder mehreren emittierenden Schichten, bevorzugt in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial, 10 vorzugsweise einem lochleitenden Matrixmaterial. Eine emittierende Schicht umfasst mindestens eine emittierende Verbindung.

Als Matrixmaterial können generell alle Materialien eingesetzt werden, die gemäß dem Stand der Technik hierfür bekannt sind. Bevorzugt ist das 15 Triplet-Niveau des Matrixmaterials höher als das Triplet-Niveau des Emitters.

Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß 20 WO 2004/01 3080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 2009/0134784 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. 25 B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 161771 1, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/1 11172, Azaborole oder Boronester, z. B. 30 gemäß WO 2006/1 17052, Diazasilolderivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphospholderivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2009/148015,

35

- 57 -

oder verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder WO 2011/088877.

Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung einer Mischung aus einem ladungstransportierenden Matrixmaterial und einem elektrisch inerten Matrixmaterial, welches nicht bzw. nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport beteiligt ist, wie z. B. in WO 2010/108579 beschrieben.

Weiterhin bevorzugt ist es, eine Mischung aus zwei oder mehr Triplett-Emittern zusammen mit einer Matrix einzusetzen. Dabei dient der Triplett-Emitter mit dem kürzerwelligen Emissionsspektrum als Co-Matrix für den Triplett-Emitter mit dem längerwelligen Emissionsspektrum.

Besonders bevorzugt kann eine erfindungsgemäße Verbindung umfassend Strukturen gemäß Formel (1) in einer bevorzugten Ausführungsform als Matrixmaterial in einer Emissionsschicht einer organischen elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen elektrolumineszierenden Vorrichtung, beispielsweise in einer OLED oder OLEC, eingesetzt werden. Dabei ist das Matrixmaterial enthaltend Verbindung umfassend Strukturen gemäß Formel (1) in der elektronischen Vorrichtung in Kombination mit einem oder mehreren Dotanden, vorzugsweise phosphoreszierenden Dotanden, vorhanden.

Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht beträgt in diesem Fall zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 92.0 und 99.5 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 85.0 und 97.0 Vol.-%.

Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 0.5 und 8.0

- 58 -

Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 3.0 und 15.0 Vol.-%.

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

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindung umfassend Strukturen gemäß Formel (1) als eine Komponente von Mixed-Matrix-Systemen verwendet. Die Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei verschiedene Matrixmaterialien. Bevorzugt stellt dabei eines der beiden Materialien ein Material mit Lochtransportierenden Eigenschaften und das andere Material ein Material mit elektronen-transportierenden Eigenschaften dar. Die gewünschten
20 elektronentransportierenden und Lochtransportierenden Eigenschaften der Mixed-Matrix-Komponenten können jedoch auch hauptsächlich oder vollständig in einer einzigen Mixed-Matrix-Komponente vereinigt sein, wobei die weitere bzw. die weiteren Mixed-Matrix-Komponenten andere Funktionen erfüllen. Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können dabei in einem Verhältnis von 1:50 bis 1:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1,
25 besonders bevorzugt 1:10 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt 1:4 bis 1:1 vorliegen. Bevorzugt werden Mixed-Matrix-Systeme in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt. Genauere Angaben zu Mixed-Matrix-Systemen sind unter
30 anderem in der Anmeldung WO 201 0/1 08579 enthalten.

35 Ferner ist eine elektronische Vorrichtung, vorzugsweise eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung Gegenstand der vorliegenden Erfindung, die eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen und/oder mindestens ein erfindungsgemäßes Oligomer, Polymer oder Dendrimer in einer oder

- 59 -

mehreren elektronenleitenden Schichten umfasst, als elektronen leitende Verbindung.

Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie
5 beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen
10 Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Mg/Ag, Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen
15 Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, **L120**, BaF₂, MgO, NaF, CsF, **CS2CO3**, etc.). Ebenso kommen hierfür organische Alkalimetallkomplexe in Frage, z. B. Liq (Lithiumchinolinat). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt
20 bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-
25 Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu
30 ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink-Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere, z. B. PEDOT, PANI oder Derivate dieser Polymere. Bevorzugt ist weiterhin, wenn auf die Anode
35 ein p-dotiertes Lochtransportmaterial als Lochinjektionsschicht aufgebracht

- 60 -

wird, wobei sich als p-Dotanden Metalloxide, beispielsweise MOO_3 oder WO_3 , oder (per)fluorierte elektronenarme Aromaten eignen. Weitere geeignete p-Dotanden sind HAT-CN (Hexacyano-hexaazatriphenylen) oder die Verbindung NPD9 von Novaled. Eine solche Schicht vereinfacht die Lochinjektion in Materialien mit einem tiefen HOMO, also einem betragsmäßig großen HOMO.

In den weiteren Schichten können generell alle Materialien verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik für die Schichten verwendet werden, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun jedes dieser Materialien in einer elektronischen Vorrichtung mit den erfindungsgemäßen Materialien kombinieren.

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

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

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

Weiterhin bevorzugt ist eine elektronischen Vorrichtung, insbesondere eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spin-coating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder Nozzle-Printing, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden.

Die elektronischen Vorrichtung, insbesondere die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch als Hybridsystem hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung umfassend Strukturen gemäß Formel (1) und ein Matrixmaterial aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen.

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend erfindungsgemäße Verbindungen umfassend Strukturen gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

Die erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, zeichnen sich durch einen oder mehrere der folgenden überraschenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

1. Elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen, Oligomere, Polymere oder Dendrimere mit Strukturen gemäß Formel (1),

- 62 -

insbesondere als elektronenleitende Materialien, weisen eine sehr gute Lebensdauer auf.

- 5 2. Elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen, Oligomere, Polymere oder Dendrimere mit Strukturen gemäß Formel (1) als elektronenleitende Materialien weisen eine hervorragende Effizienz auf. Insbesondere ist die Effizienz deutlich höher gegenüber analogen Verbindungen, die keine Struktureinheit gemäß Formel (1) enthalten.
- 10 3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, Oligomere, Polymere oder Dendrimere mit Strukturen gemäß Formel (1) zeigen eine sehr hohe Stabilität und führen zu Verbindungen mit einer sehr hohen Lebensdauer.
- 15 4. Mit Verbindungen, Oligomere, Polymere oder Dendrimere mit Strukturen gemäß Formel (1) kann in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen die Bildung von optischen Verlustkanäle vermieden werden. Hierdurch zeichnen sich diese Vorrichtungen durch eine hohe PL- und damit hohe EL-
20 Effizienz von Emittern bzw. eine ausgezeichnete Energieübertragung der Matrices auf Dotanden aus.
- 25 5. Die Verwendung von Verbindungen, Oligomere, Polymere oder Dendrimere mit Strukturen gemäß Formel (1) in Schichten elektronischer Vorrichtungen, insbesondere organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen führt zu einer hohen Mobilität der Elektron-Leiterstrukturen.
- 30 6. Verbindungen, Oligomere, Polymere oder Dendrimere mit Strukturen gemäß Formel (1) zeichnen sich durch eine ausgezeichnete thermische Stabilität aus, wobei Verbindungen mit einer Molmasse von weniger als ca. 1200 g/mol gut sublimierbar sind
- 35 7. Verbindungen, Oligomere, Polymere oder Dendrimere mit Strukturen gemäß Formel (1) weisen eine ausgezeichnete Glasfilmbildung auf.

- 63 -

8. Verbindungen, Oligomere, Polymere oder Dendrimere mit Strukturen gemäß Formel (1) bilden aus Lösungen sehr gute Filme.
9. Einige der Verbindungen, Oligomere, Polymere oder Dendrimere umfassend Strukturen gemäß Formel (1) weisen ein überraschend hohes Triplett-Niveau τ_1 auf.

5

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

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung und/oder eines erfindungsgemäßen Oligomers, Polymers oder Dendrimers in einer elektronischen Vorrichtung als Lochblockiermaterial, Elektroneninjektionsmaterial, und/oder Elektronentransportmaterial.

15

Es sei darauf hingewiesen, dass Variationen der in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Ausführungsformen unter den Umfang dieser Erfindung fallen. Jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal kann, sofern dies nicht explizit ausgeschlossen wird, durch alternative Merkmale, die demselben, einem äquivalenten oder einem ähnlichen Zweck dienen, ausgetauscht werden. Somit ist jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal, sofern nichts anderes gesagt wurde, als Beispiel einer generischen Reihe oder als äquivalentes oder ähnliches Merkmal zu betrachten.

20

25

Alle Merkmale der vorliegenden Erfindung können in jeder Art miteinander kombiniert werden, es sei denn dass sich bestimmte Merkmale und/oder Schritte sich gegenseitig ausschließen. Dies gilt insbesondere für bevorzugte Merkmale der vorliegenden Erfindung. Gleichermaßen können Merkmale nicht wesentlicher Kombinationen separat verwendet werden (und nicht in Kombination).

30

35

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass viele der Merkmale, und insbesondere die der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung selbst erfinderisch und nicht lediglich als Teil der Ausführungsformen

- 64 -

der vorliegenden Erfindung zu betrachten sind. Für diese Merkmale kann ein unabhängiger Schutz zusätzlich oder alternativ zu jeder gegenwärtig beanspruchten Erfindung begehrt werden.

5 Die mit der vorliegenden Erfindung offengelegte Lehre zum technischen Handeln kann abstrahiert und mit anderen Beispielen kombiniert werden.

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

10 Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße elektronische Vorrichtungen herstellen und somit die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführen.

15

20

25

30

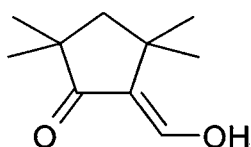
35

Beispiele

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Metallkomplexe werden zusätzlich unter Ausschluss von Licht bzw. unter Gelblicht gehandhabt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die jeweiligen Angaben in eckigen Klammern bzw. die zu einzelnen Verbindungen angegebenen Nummern beziehen sich auf die CAS-Nummern der literaturbekannten Verbindungen.

A : Synthese der Synthone:

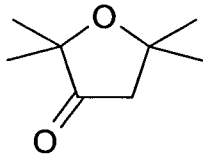
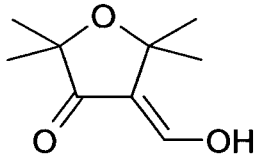
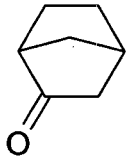
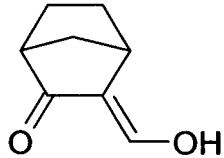
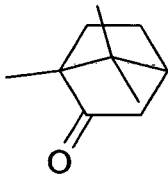
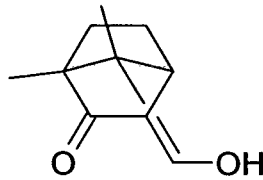
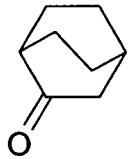
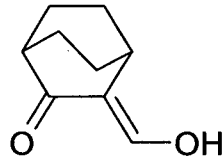
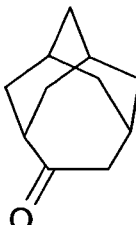
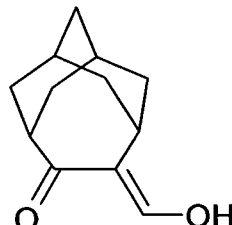
Beispiel S1: 5-[1-Hydroxy-meth-(E)-ylidene]-2,2,4,4-tetramethylcyclopentanon [81887-98-1]



Eine gut gerührte Suspension von 9.6 g (100 mmol) Natrium-tert-butylat in 300 ml Methyl-tert-butyl-ether wird tropfenweise mit einem Gemisch aus 14.0 g (100 mmol) 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentanon [4694-11-5], 9.6 g (130 mmol) Ameisensäureethylester [109-94-4] und 250 ml Methyl-tert-butyl-ether versetzt (Achtung: Exotherm). Nach beendeter Zugabe erwärmt man für 16 h auf 60°C. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen beig-roten Feststoff ab, wäscht diesen einmal mit wenig Methyl-tert-butyl-ether, resuspendiert diesen in 300 ml Methyl-tert-butyl-ether und hydrolysiert durch Zugabe von 200 ml ges. Ammoniumchlorid-Lösung. Man trennt die klare org. Phase ab, wäscht diese dreimal mit je 100 ml Wasser, einmal mit 100 ml ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum wobei ein gelbes Öl, das mit der Zeit kristallisiert, verbleibt, welches ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt werden kann. Ausbeute: 14.5 g (86 mmol), 86%; Reinheit: ca. 95%-ig nach ^1H NMR.

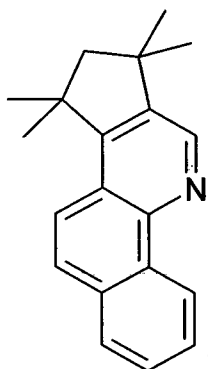
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

- 66 -

Bsp.	Keton	Produkt	Ausbeute
S2	 5455-94-7	 7441-66-9	78 %
S3	 497-38-1	 122901-79-5	82 %
S4	 464-49-3	 14681-31-3	77 %
S5	 2716-23-6	 935-82-0	80 %
S6	 24669-56-5	 24669-56-5	81 %

Dem Fachmann ist dabei gut bekannt, dass die Produkte S 1 bis S 6 nicht nur in der Z-Form sondern auch in der E-Form vorliegen können. Weiterhin ist dem Fachmann gut bekannt, dass die Enol-Form der dargestellten Produkte S 1 bis S 6 nicht die einzige Form darstellt, in der die Produkte vorliegen können. Tatsächlich liegt eine Keto-Enol Tautomerie vor, so dass die Produkte S 1 bis S 6 auch in der Keto-Form vorliegen können.

- 67 -

B: Synthese der erfindungsgemäßen Heterocyclen H:**Beispiel H1: 7,7,9,9-Tetramethyl-8,9-dihydro-7H-benzo[h]cyclopenta[c]chinolin**

Ein Gemisch aus 16.8 g (100 mmol) 5-[1-Hydroxy-meth-(E)-ylidene]-2,2-4,4-tetramethylcyclopentanon, S 1 und 14.3 g (100 mmol) 1-Aminonaphthalin, [134-32-7] wird am Wasserabscheider langsam auf 160°C erhitzt, wobei aus der Schmelze das bei der Reaktion gebildete Wasser langsam abdesilliert. Nach 10 h bei 160°C tropft man langsam 100 ml Toluol zu und destilliert dieses über den Wasserabscheider ab, um das restliche Wasser aus der Schmelze und der Apparatur zu entfernen. Die so erhaltene tiefbraune Schmelze wird im Argongegenstrom mit ca. 300 g Polyphosphorsäure (Merck KGaA) versetzt und dann weitere 16 h bei 160°C gerührt. Nach Abkühlen auf 120°C versetzt man die schwarze zähe Schmelze tropfenweise mit 400 ml Wasser (Achtung: Exotherm!) und rührt nach, bis sich die Schmelze vollständig homogenisiert hat, wobei ein brauner Feststoff ausfällt. Man überführt die Suspension in ein Becherglas mit 2 l Wasser rührt 1 h nach, saugt vom Feststoff ab und wäscht diesen einmal mit 300 ml Wasser. Nach Trockensaugen re-suspendiert man den Feststoff in 115 Gew.-% iger Ammoniaklösung und rührt eine Stunde nach, saugt erneut ab, wäscht den Feststoff bis zu neutralen Reaktion mit Wasser und saugt dann trocken. Der Feststoff wird in 500 ml Dichlormethan gelöst, die Lösung wird mit ges. Kochsalzlösung gewaschen, die org. Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Trockenmittels wird die Lösung eingeeengt und der glasartige Rückstand wird einmal an Alox, basisch, Aktivitätsstufe 1 und einmal an Kieselgel mit Dichlormethan gesäult. Das so erhaltene zähe Öl wird durch zweimalige

- 68 -

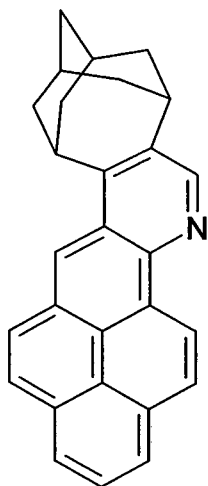
fraktionierte Kugelrohrdestillation von Leicht siedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit. Ausbeute: 15.2 g (55 mmol), 55%; Reinheit: ca. 99.5%-ig nach ^1H NMR.

Beispiel H2:

5

10

15



20

25

30

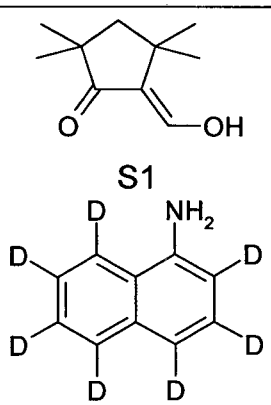
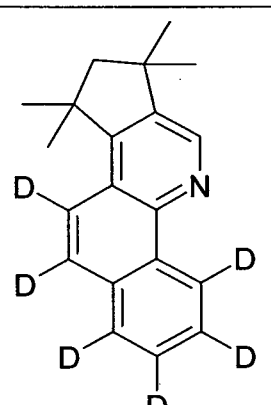
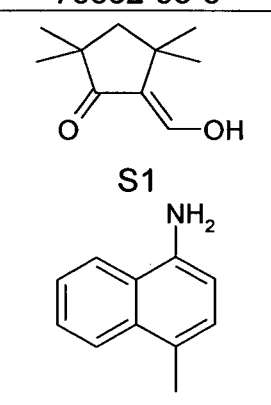
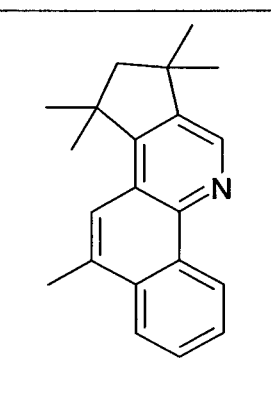
35

Ein Gemisch aus 19.2 g (100 mmol) 5-[1-Hydroxy-meth-[E]-ylidene9-tricyclo[4.3.1.1*3,8*]undecan-4-on, S6 und 21.7 g (100 mmol) 1-Aminopyren, [1606-67-3] wird am Wasserabscheider langsam auf 160°C erhitzt, wobei aus der Schmelze das bei der Reaktion gebildete Wasser langsam abdesilliert. Nach 10 h bei 160°C tropft man langsam 100 ml Toluol zu und destilliert dieses über den Wasserabscheider ab, um das restliche Wasser aus der Schmelze und der Apparatur zu entfernen. Die so erhaltene tiefbraune Schmelze wird im Argongegenstrom mit ca. 300 g Polyphosphorsäure (Merck KGaA) versetzt und dann weitere 16 h bei 160°C gerührt. Nach Abkühlen auf 120°C versetzt man die schwarze zähe Schmelze tropfenweise mit 400 ml Wasser (Achtung: Exotherm!) und rührt nach, bis sich die Schmelze vollständig homogenisiert hat, wobei ein brauner Feststoff ausfällt. Man überführt die Suspension in ein Becherglas mit 2 l Wasser rührt 1 h nach, saugt vom Feststoff ab und wäscht diesen einmal mit 300 ml Wasser. Nach Trockensaugen re-suspendiert man den Feststoff in 115 Gew.-% iger Ammoniaklösung und rührt eine Stunde nach, saugt erneut ab, wäscht den Feststoff bis zu neutralen Reaktion mit Wasser und saugt dann trocken. Der Feststoff wird in 500 ml Dichlormethan gelöst, die Lösung wird mit ges. Kochsalzlösung

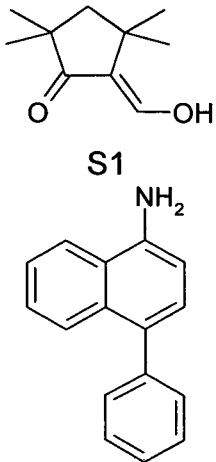
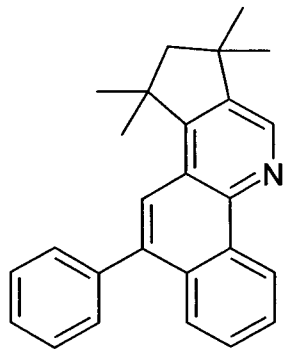
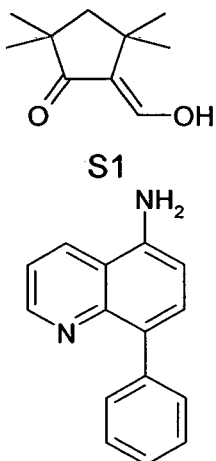
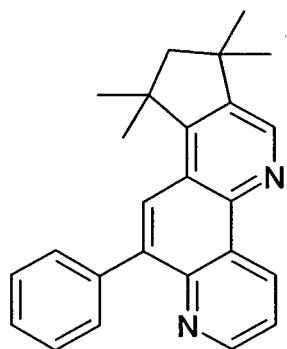
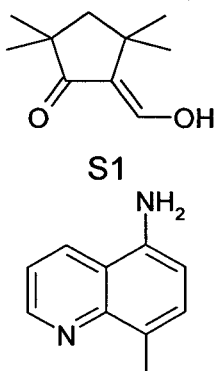
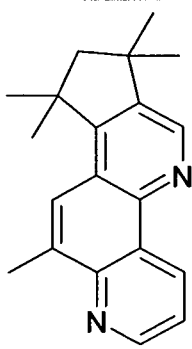
- 69 -

gewaschen, die org. Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Trockenmittels wird die Lösung eingeeengt und der glasartige Rückstand wird einmal an Alox, basisch, Aktivitätsstufe 1 und zweimal an Kieselgel mit Dichlormethan gesäult. Der so erhaltene Feststoff wird dreimal aus DMF/EtOH umkristallisiert und dann zweimal fraktionierte sublimiert (p ca. 10^{-5} mbar, T 290 °C). Ausbeute: 13.5 g (36 mmol), 36%; Reinheit: ca. 99.9 %ig nach ^1H NMR.

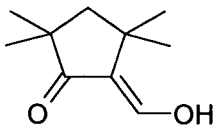
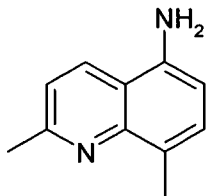
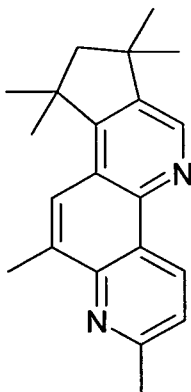
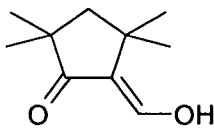
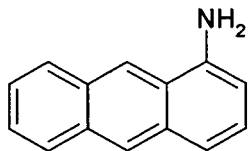
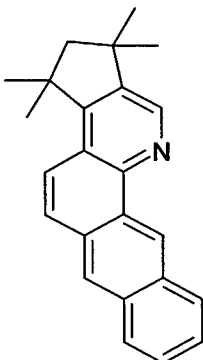
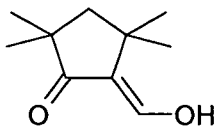
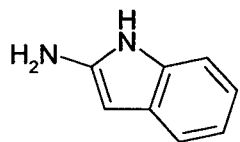
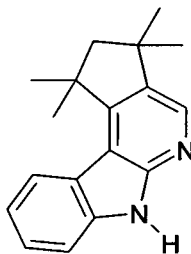
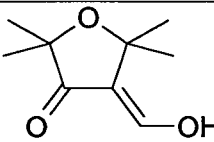
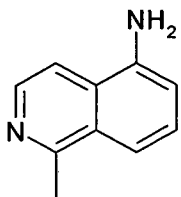
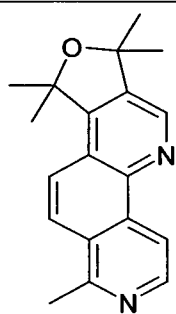
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden, wobei das Verhältnis Amin zu β -Hydroxymethylen-ke-ton bei den Di-, Tri-, Tetraaminen entsprechend stöchiometrisch angepasst wird:

Bsp.	β -Hydroxymethylen-ke-ton	Produkt	Ausbeute
Monoamin			
H3	 S1 78832-53-8		46 %
H4	 S1 4523-45-9		51 %

- 70 -

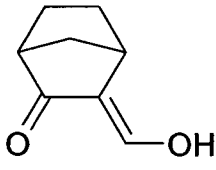
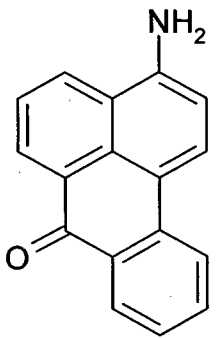
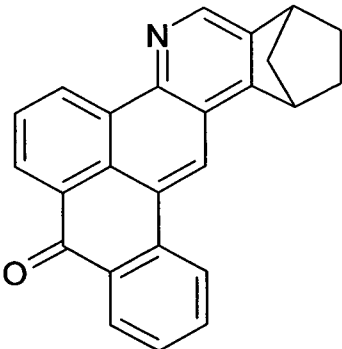
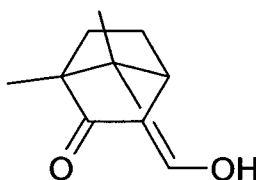
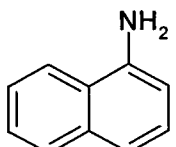
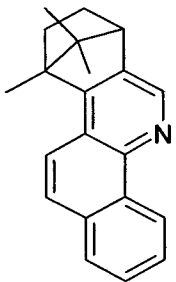
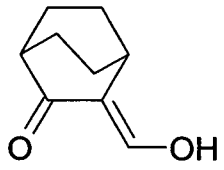
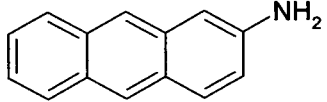
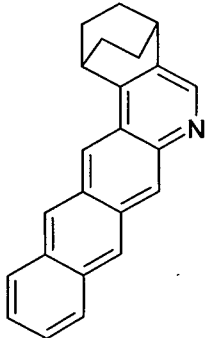
5	H5	 S1 87833-80-5		53 %
15	H6	 S1 216059-99-3		46 %
25	H7	 S1 50358-40-2		42 %

- 71 -

5	H8	 S1  64485-52-5		44 %
10	H9	 S1  610-49-1		36 %
20	H10	 S1  36946-70-0		32 %
30	H11	 S2  20335-61-9		24 %

35

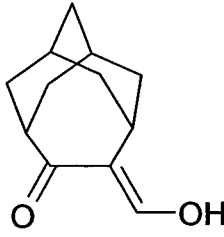
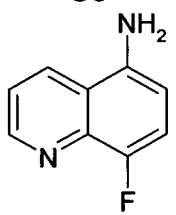
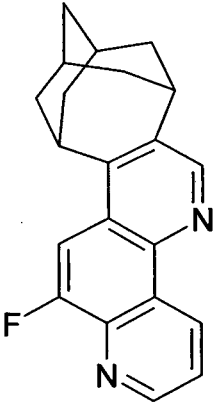
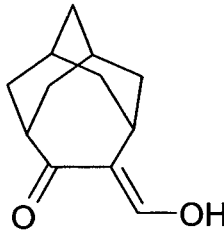
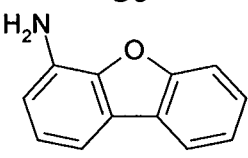
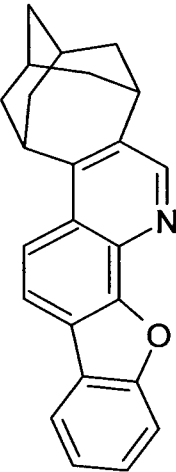
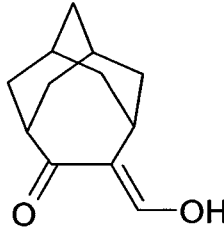
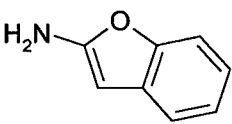
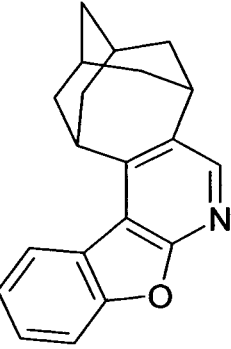
- 72 -

5	H12	 S3  13456-80-9		38 %
15	H13	 S4  4176-50-5		49 %
25	H14	 S5  613-13-8		44 %

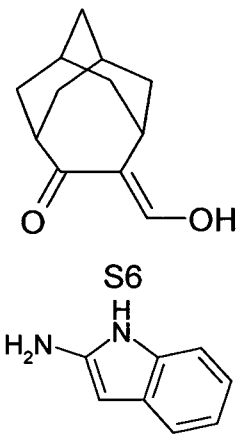
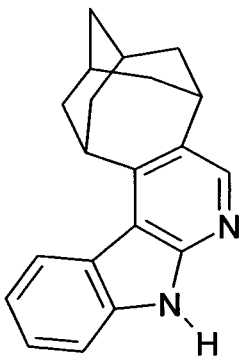
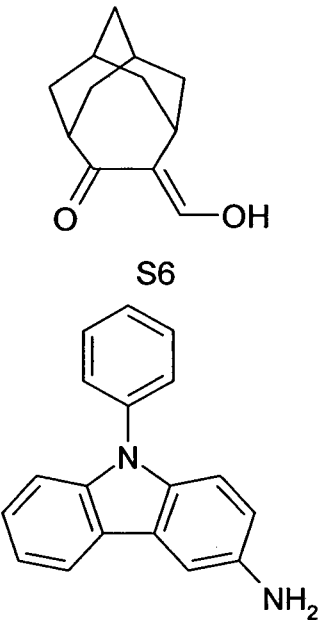
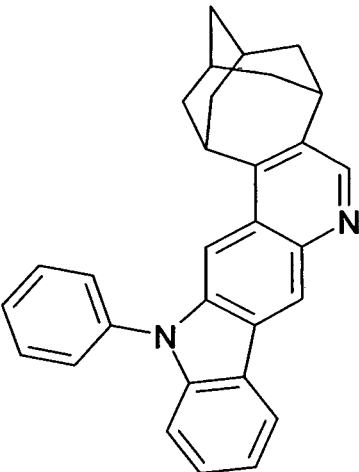
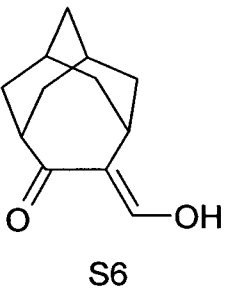
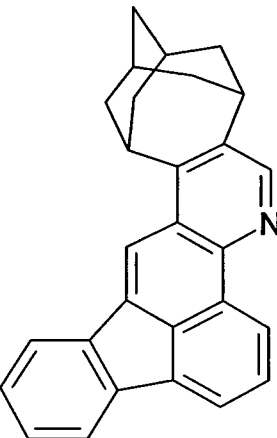
- 73 -

5	H15	S6 4176-50-5		50 %
10	H16	S6 50358-40-2		43 %
20	H17	S6 161431-57-8		28 %

- 74 -

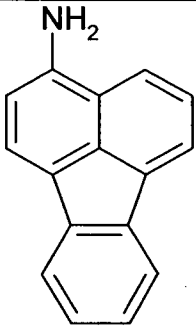
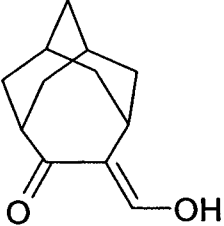
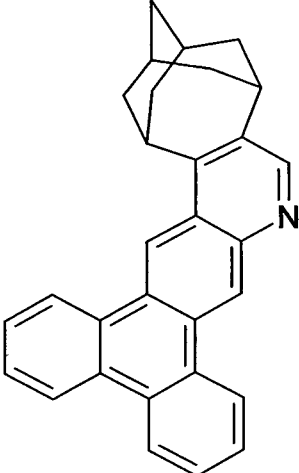
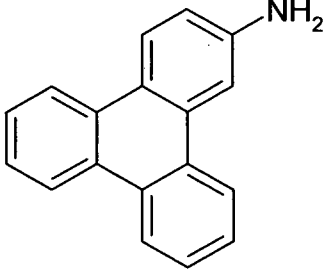
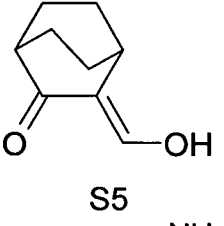
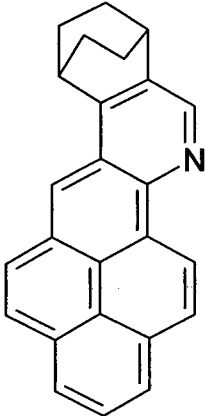
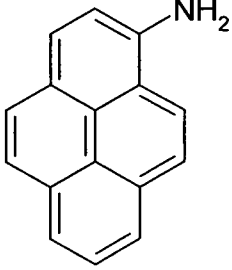
5	H18	 S6  175229-87-5		29 %
10				
15	H19	 S6  175229-87-5		44 %
20				
25	H20	 S6  139266-08-3		30 %
30				

- 75 -

5	H21	 36946-70-0		26 %
10	H22	 1318253-36-9		27 %
25	H23	 S6		46 %

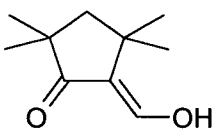
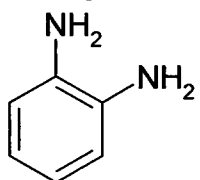
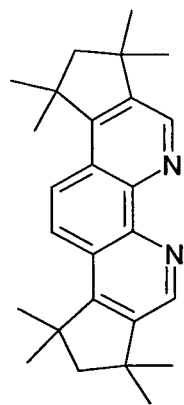
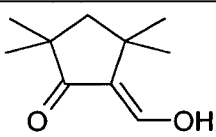
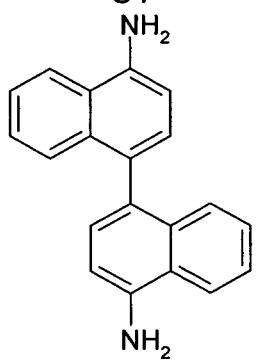
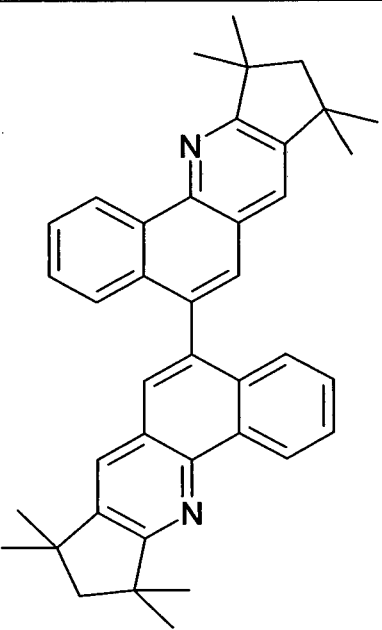
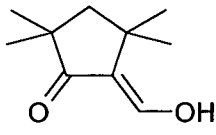
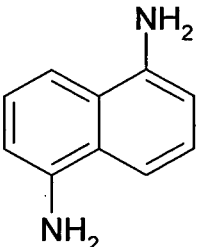
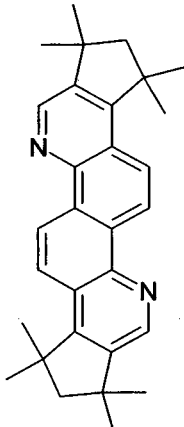
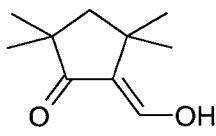
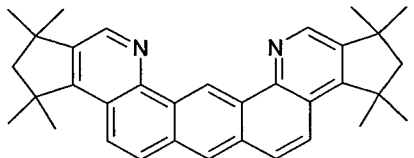
35

- 76 -

5	 2693-46-1		
10	H24  S6		42 %
15	 17169-81-2		
20	H25  S5		31 %
25	 1606-67-3		
30	Diamin		
35			

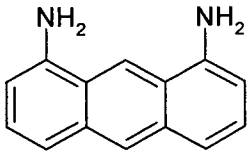
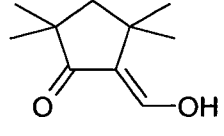
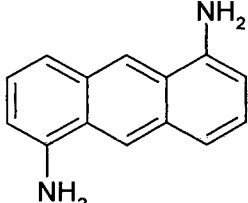
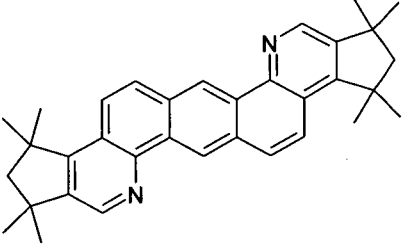
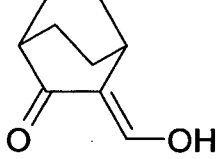
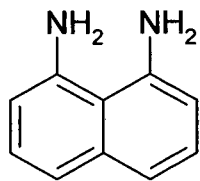
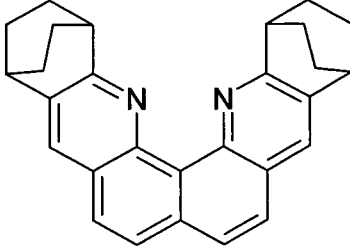
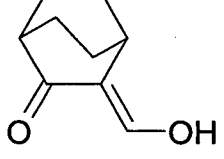
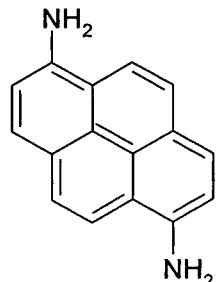
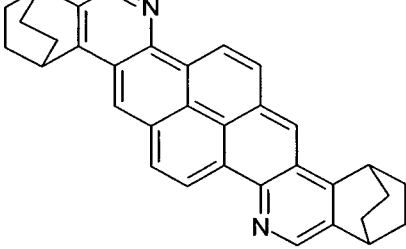
- 77 -

5

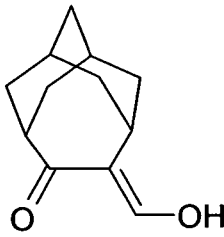
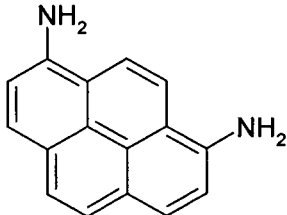
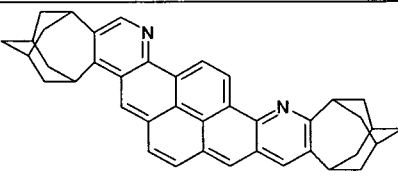
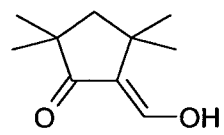
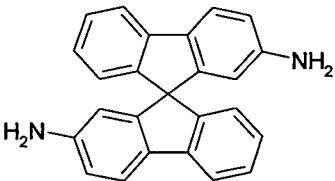
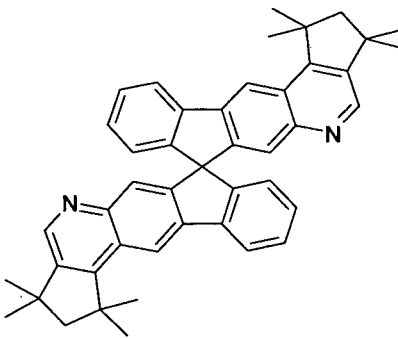
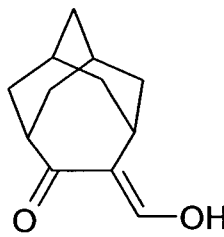
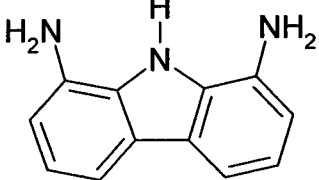
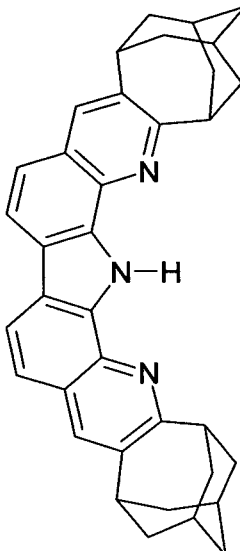
H26	 S1  95-94-5		28 %
H27	 S1  481-91-4		26 %
H28	 S1  2243-62-1		30 %
H29			23 %

35

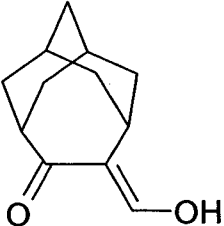
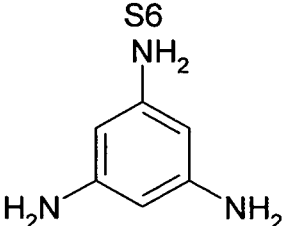
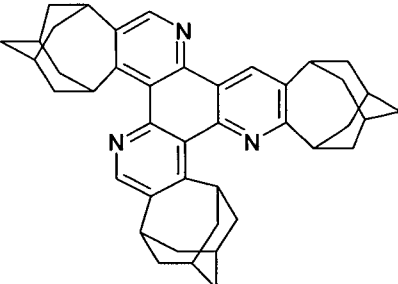
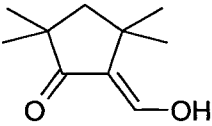
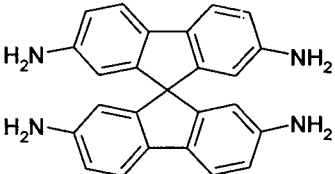
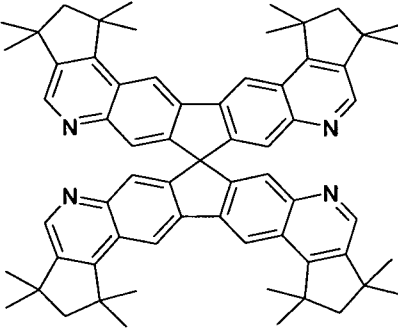
- 78 -

5		S1  79014-49-9		
10	H30	 S1  139312-39-3		28 %
15	H31	 S5  2243-62-1		18 %
25	H32	 S5 		34 %
35				

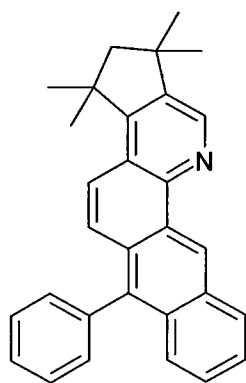
- 79 -

	14923-84-3		
H33	 S6  30269-04-6		30 %
H34	 S1  67665-45-6		29 %
H35	 S6  117110-85-7		27 %
Triamine			

- 80 -

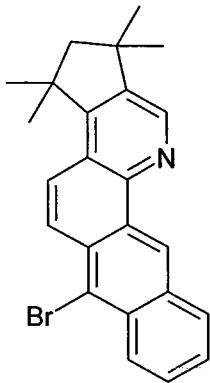
H36	  108-72-5		11 %
Tetraamine			
H37	  376356-61-5		17 %

Beispiel H38: 6-Phenyl-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-indeno[5,4-a]anthracen, H37:



- 81 -

a) 6-Brom-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1 H-12-aza-indeno[5,4-a]anthracen, H38a:

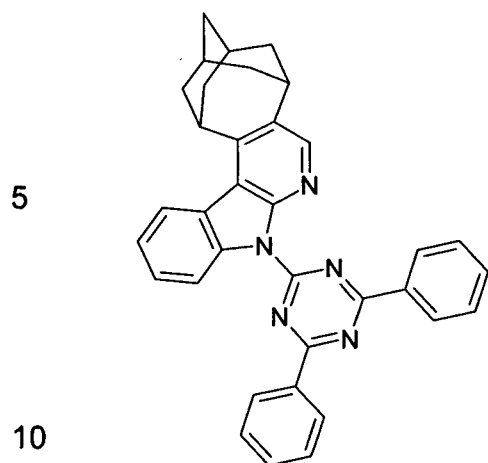


Ein Gemisch 3.3 g (10 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-2,3-dihydro-1 H-12-aza-indeno[5,4-a]anthracen, H9, 2.0 g (11 mmol) N-Bromsuccinimid und 50 ml DMF wird 12 h bei 90°C gerührt. Nach Erkalten wird das DMF im Vakuum entfernt, der Rückstand wird aus 50 ml Ethanol heiß ausgerührt und dann aus Dioxan/EtOH umkristallisiert. Ausbeute: 2.8 g (7 mmol) 70%. Reinheit: ca. 98%-ig n. ¹H-NMR.

b) 6-Phenyl-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-12-aza-indeno[5,4-a]anthracen, H38:

Ein Gemisch aus 2.8 g (7 mmol) 6-Brom-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-12-aza-indeno[5,4-a]anthracen, H38a, 1.2 g (10 mmol) Phenylboronsäure [98-80-6], 5.8 g (30 mmol) Trikaliumphosphat, 123 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat, 913 mg (3 mmol) Tri-o-tolylphosphin, 20 ml Toluol, 10 ml Dioxan und 30 ml Wasser wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, löst diesen in 200 ml Dichlormethan, filtriert über ein Celite-Bett, engt das Filtrat ein, kristallisiert den so erhaltenen Feststoff dreimal aus DMF/EtOH um und sublimiert fraktioniert (p ca. 10⁻⁵ mbar, T 310°C). Ausbeute: 1.4 g (3.5 mmol), 50%; Reinheit: ca. 99.9%-ig nach ¹H NMR.

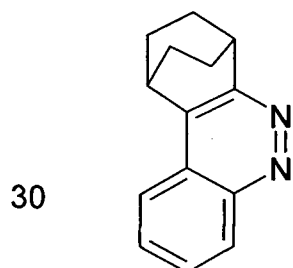
- 82 -

Beispiel H39:

15 Eine Suspension von 264 mg (11 mmol) Natriumhydrid in 50 ml DMF wird portionsweise mit 2.9 g (10 mmol) H21 versetzt und 30 min bei 50°C gerührt. Dann gibt man portionsweise 3.2 g (12 mmol) 1-Chlor-3,5-di-phenyltriazin zu und rührt 16 h bei 50 °C nach. Nach Zugabe von 5 ml Methanol entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rück-

20 stand in 100 ml Dichlormethan auf, wäscht zweimal mit 50 ml Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand fünfmal aus DMF/EtOH umkristallisiert und zweimal fraktioniert sublimiert (p ca. 10^{-5} mbar, T 320°C. Ausbeute: 3.4 g (6.6 mmol), 66%; Reinheit: ca. 99.9%-ig nach ^1H NMR.

25 **Beispiel H40:**

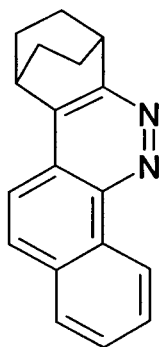


35 Ein Gemisch aus 21.6 g (100 mmol) 3-Hydroxy-3-phenyl-bicyclo[2.2.2]-octan-2-on [95800-12-7], 5.1 ml (100 mmol) Hydrazin-Hydrat und 200 ml o-Dichlorbenzol werden stufenweise am Wasserabscheider erhitzt, bis die

- 83 -

Wasserabscheidung beendet ist. Dann wird mit 1.0 g (5 mmol) p-Toluolsulfonsäure Monohydrat [6192-52-4] versetzt und erneut am Wasserabscheider erhitzt bis die Wasserabscheidung beendet ist. Anschließend gibt man 21.7 g (250 mmol) aktiviertes Mandangioxid zu und erhitzt erneut, bis die Wasserabscheidung beendet ist. Nach dem Erkalten auf 70°C filtriert man über ein Celite-Bett (3 cm) von den Mn-Salzen ab, wäscht diese mit etwas o-Dichlorbenzol nach und entfernt anschließend das o-Dichlorbenzol im Vakuum. Der Rückstand wird an Kieselgel mit n-Heptan/Ethylacetat/ Methanol (5:1:0.1) chromatographiert. Ausbeute: 5.5 g (26 mmol), 26%; Reinheit: ca. 99.8%-ig nach ^1H NMR.

Analog kann hergestellt werden:



Herstellung der OLEDs

1) Vakuum-prozessierte Devices:

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 2004/05891 1, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, verwendete Materialien) angepasst wird.

In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) bilden die Substrate, aufweiche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht 1 (HTL1) bestehend aus HTM dotiert mit 3% NDP-9 (kommerziell erhältlich von der Fa. Novaled), 20 nm / Lochtransportschicht 2 (HTL2) / optionale Lochtransportschicht 3 (HTL3) / Emissionsschicht (EML) / optionale Loch-

- 84 -

blockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet.

5
10
15
Zunächst werden vakuumprozessierte OLEDs beschrieben. Hierfür werden alle Materialien 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 M3:M2:Ir-Dotand (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material M3 in einem Volumenanteil von 55%, M2 in einem Anteil von 35% und Ir-Dotand in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien bestehen. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 4 gezeigt.

20
25
30
Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A) und die Spannung (gemessen bei 1000 cd/m^2 in V) bestimmt aus Strom-Spannungs-Helligkeits-Kennlinien (IUL-Kennlinien). Für ausgewählte Versuche wird die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte von einer bestimmten Startleuchtdichte aus auf einen gewissen Anteil abgesunken ist. Die Angabe LD50 bedeutet, dass es sich bei der genannten Lebensdauer um die Zeit handelt, bei der die Leuchtdichte auf 50% der Startleuchtdichte abgefallen ist, also von z.B. 1000 cd/m^2 auf 500 cd/m^2 . Je nach Emissionsfarbe wurden unterschiedliche Starthelligkeiten gewählt. Die Werte für die Lebensdauer können mit Hilfe dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für andere Startleuchtdichten umgerechnet werden. Hierbei ist die Lebensdauer für eine Startleuchtdichte von 1000 cd/m^2 eine übliche Angabe.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Emittermaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich unter anderem als Triplexmatrixmaterial (TMM), Elektronentransportmaterial (ETM), Lochblockiermaterial (HBM), blaues Singulettmatrixmaterial (SMB) und blauen Singulettmitter (SEB) in OLEDs einsetzen.

Tabelle 1: Aufbau der OLED

Bsp.	HTL2 Dicke	HTL-003 Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
Verwendung als TMM					
Grün					
D1	HTM 220 nm	---	H6:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
D2	HTM 220 nm	---	H20:M2:Ir-G (45%:50%:5%) 25 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
D3	HTM 220 nm	---	H39:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
Rot					
D4	HTM 220 nm	---	H12:M2:Ir-R (65%:30%:5%) 30 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
D5	HTM 220 nm	---	H19:M2:Ir-R (70%:20%:10%) 30 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
D6	HTM 220 nm	---	H22:M2:Ir-R (60%:35%:5%) 30 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm

- 86 -

5	D7	HTM 220 nm	---	H23:M2:Ir-R (60%:35%:5%) 30 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
	D8	HTM 220 nm	---	H27:M2:Ir-R (50%:45%:5%) 30 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
	D9	HTM 220 nm	---	H28:M2:Ir-R (50%:45%:5%) 30 nm	M1 10 nm	H32:ETM2 (50%:50%) 20 nm
	D10	HTM 220 nm	---	H37:M2:Ir-R (45%:50%:5%) 30 nm	M1 10 nm	H37:ETM2 (50%:50%) 20 nm
15	Verwendung als ETM					
	D11	HTM 220 nm	---	M1:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	M1 10 nm	H32:ETM2 (70%:30%) 30 nm
	D12	HTM 220 nm	---	M1:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	M1 10 nm	H34:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20	Verwendung als SEB / SMB					
	D13	HTM 190 nm	---	H25:SEB (95%:5%) 20 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D14	HTM 190 nm	---	H37:SEB (95%:5%) 20 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

Tabelle 2: Ergebnisse der Vakuum-prozessierten OLEDs

Bsp.	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LD50 (h) 1000 cd/m ²
Verwendung als TMM				
Grün				
D1	18.8	4.2	0.35/0.64	---
D2	17.5	4.0	0.35/0.64	---
D3	19.1	4.1	0.35/0.64	80000
Rot				
D4	8.9	3.7	0.67/0.33	75000
D5	15.0	3.6	0.67/0.33	---
D6	16.6	3.6	0.66/0.34	---
D7	10.0	3.8	0.66/0.34	---
D8	15.8	3.6	0.67/0.33	90000
D9	15.7	3.6	0.66/0.34	100000
D10	10.1	3.5	0.68/0.31	---
Verwendung als ETM				
D11	17.6	3.8	0.35/0.64	80000
D12	18.4	4.0	0.34/0.63	---
Verwendung als SEB / SMB				
D12	6.0	4.6	0.15/0.18	5000
D13	6.3	4.5	0.15/0.17	---

2) Lösungs-prozessierte Devices:

A: Aus löslichen Funktionsmaterialien

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch aus Lösung verarbeitet werden und führen dort zu prozesstechnisch wesentlich einfacheren OLEDs, im Vergleich zu den vakuumprozessierten OLEDs, mit dennoch guten Eigenschaften. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z.B. in der WO 2004/037887).

Der Aufbau setzt sich aus Substrat / ITO / PEDOT (80 nm) / Interlayer (80 nm) / Emissionsschicht (80 nm) / Kathode zusammen. Dazu werden Substrate der Firma Technoprint (Sodalimeglas) verwendet, auf welche die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) aufgebracht wird. Die Substrate werden im Reinraum mit DI Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum als Pufferschicht eine 80 nm Schicht PEDOT (PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P VAI 4083sp.) von H. C. Starck, Goslar, das als wässrige

- 88 -

Dispersion geliefert wird) durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spin-Coater-Geometrie ab (typisch für 80 nm: 4500 rpm). Um Restwasser aus der Schicht zu entfernen, werden die Substrate für 10 Minuten bei 180°C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Die verwendete Interlayer dient der Lochinjektion, in diesem Fall wird HIL-012 von Merck verwendet. Die Interlayer kann alternativ auch durch eine oder mehrere Schichten ersetzt werden, die lediglich die Bedingung erfüllen müssen, durch den nachgelagerten Prozessierungsschritt der EML-Abscheidung aus Lösung nicht wieder abgelöst zu werden. Zur Herstellung der Emissionsschicht werden die erfindungsgemäßen Emitter zusammen mit den Matrixmaterialien in Toluol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 16 und 25 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 80 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die lösungsprozessierten Devices enthalten eine Emissionsschicht aus (Polystyrol):Matrix1 :Matrix2:Ir-G-Sol (25%:25%:30%:20%). Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 30 min bei 130 °C ausgeheizt. Zuletzt wird eine Kathode aus Barium (5 nm) und dann Aluminium (100 nm) (hochreine Metalle von Aldrich, besonders Barium 99.99% (Best-Nr. 47471 1); Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Aufdampfdruck 5×10^{-6} mbar) aufgedampft. Optional kann zunächst eine Lockblockierschicht und dann eine Elektronentransportschicht und dann erst die Kathode (z.B. Al oder LiF/Al) im Vakuum aufgedampft werden. Um das Device vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert, Tabelle 3 fasst die erhaltenen Daten zusammen.

- 89 -

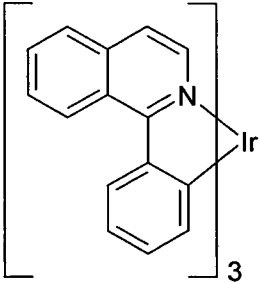
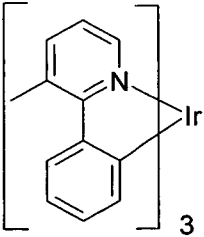
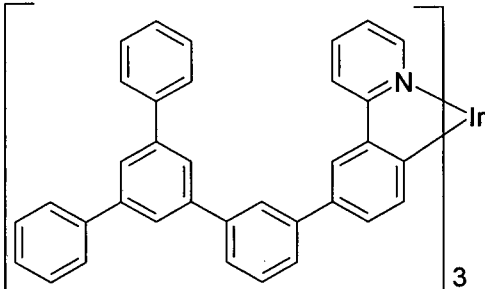
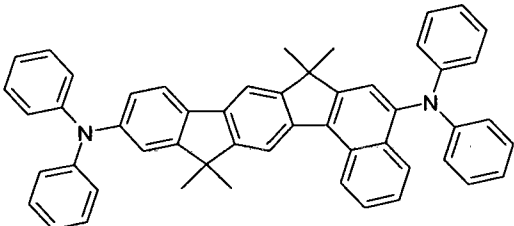
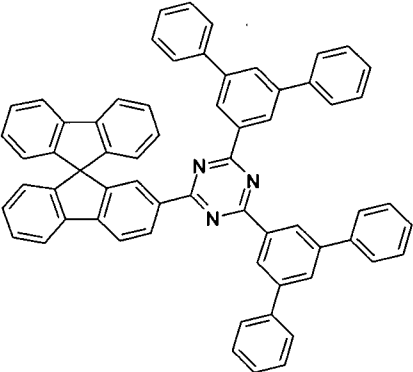
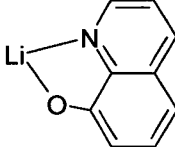
Tabelle 3: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Matrix1 Matrix2	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²
Grüne OLEDs				
D-Sol1	H27 M2	16.0	5.6	0.35/0.62
D-Sol1	H37 M3	15.9	5.8	0.34/0.63

Tabelle 4: Strukturformeln der verwendeten Materialien

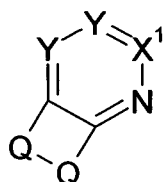
HTM		EBM	
M1 = HBM		M2	
M3		M4	

- 90 -

	
Ir-R	Ir-G
	
Ir-G-Sol	SEB
	
ETM1	ETM2

Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel (1)



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

Q

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $X=X$, O, NR, S, SO, SO_2 , PR, POR oder BR, wobei wenigstens ein Q gleich $X=X$ ist;

X¹

ist CR, N, bevorzugt CR;

X

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR, bevorzugt CR;

Y

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gleich CR;

R

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO_2 , OH, COOH, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem

- 92 -

oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C^{\wedge}C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O , S oder $CONR^1$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D , F , Cl , Br , I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

 R^1

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D , F , Cl , Br , I , $N(R^2)_2$, CN , NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C^{\wedge}C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O , S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D , F , Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder

- 93 -

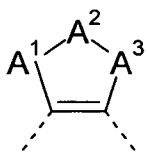
eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander oder R^1 mit R ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

 R^2

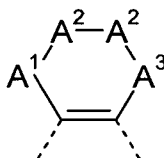
ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

welche dadurch gekennzeichnet ist, dass

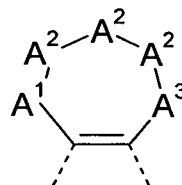
die jeweiligen Reste R der beiden Gruppen Y zusammen mit den Kohlenstoffatomen des heteroaromatischen Rings einen Ring gemäß den folgenden Formeln bilden;



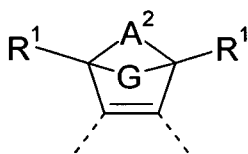
Formel (5)



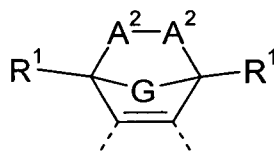
Formel (6)



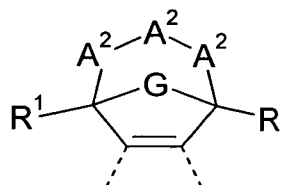
Formel (7)



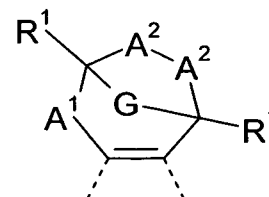
Formel (8)



Formel (9)



Formel (10)



Formel (11)

- 94 -

wobei

A^1, A^3

5 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $C(R^3)_2$, O, S, NR^3 oder $C(=O)$ ist;

A^2

$C(R^1)_2$, O, S, NR^3 oder $C(=O)$ ist;

10

G

15

ist eine bivalente Gruppe ausgewählt aus O, S, $N(R^2)$, $B(R^2)$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $C=C(R^2)_2$, $S=O$, SO_2 , $P(R^2)$ und $P(=O)R^2$, einer Alkylengruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, $-CR^2=CR^2-$ oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

20

und wobei die in den Formel (5) bis (11) dargestellte Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung einer aromatischen Doppelbindung aus dem heteroaromatischen Ring entspricht, an den die Gruppen der Formeln (5) bis (11) binden;

R^3

25

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht

30

benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C=C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein

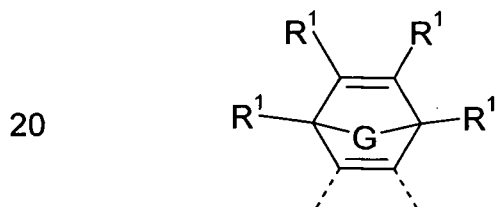
35

aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Hetero-

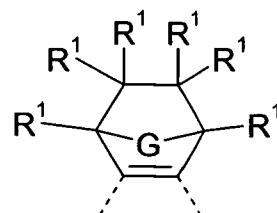
- 95 -

- 5 aryloxygruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden;
- 10 mit der Maßgabe, dass in den zuvor genannten Gruppen nicht zwei gleiche Heteroatome direkt aneinander gebunden sind und nicht zwei Gruppen $C=O$ direkt aneinander gebunden sind und weiterhin gilt, dass,

- 15 falls die beiden Gruppen Y zusammen eine Ringstruktur der Formeln (12) oder (13)



Formel (12)



Formel (13),

- 25 der Rest X^1 keine Gruppe der Formel (14)



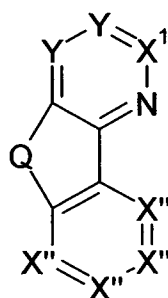
Formel (14)

35

- 96 -

darstellt, worin X die zuvor genannte Bedeutung aufweist und die gestrichelten Linien die Bindungen des Kohlenstoffatoms des Rests X^1 zu zwei weiteren Kohlenstoffatomen des den Rest X^1 umfassenden Rings gemäß Formel (1) darstellen.

- 5 2. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das heteroaromatische Ringsystem mit dem Rest X^1 ein System mit 10 bis 30 aromatischen Ringatomen darstellt, vorzugsweise 10 bis 24 und besonders bevorzugt 10 bis 18.
- 10 3. Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie die folgende allgemeine Struktur mit der Formel (15) aufweist



Formel (15)

wobei X'' gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR^1 oder N ist, wobei CR^1 bevorzugt ist und wobei die verwendeten Symbole die zuvor genannten Bedeutungen haben.

- 25 4. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Q gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $X=X$ ist.
- 30 5. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in den Ringstrukturen gemäß einer der Formeln (5), (6), (7), (8), (9), (10) und/oder (11) höchstens zwei, bevorzugt höchstens einer der Gruppen A^1 , A^2 und A^3 für O, S oder NR^3 steht, ganz bevorzugt keine der Gruppen A^1 , A^2 und A^3 für O, S oder NR^3 steht.
- 35

- 97 -

6. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in den Ringstrukturen gemäß einer der Formeln (5), (6), (7), (8), (9), (10) und/oder (11) mindestens einer der Gruppen A^1 und A^3 gleich oder verschieden für O oder NR^3 und A^2 für $C(R^1)_2$ steht.

5

7. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in den Ringstrukturen gemäß einer der Formeln (5), (6), (7), (8), (9), (10) und/oder (11) die Gruppen A^1 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für $C(R^3)_2$ stehen und A^2 für $C(R^1)_2$, bevorzugt für $C(R^3)_2$ und besonders bevorzugt für CH_2 steht.

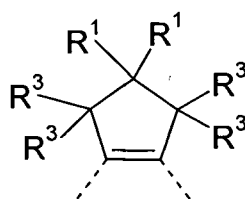
10

8. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in den Ringstrukturen gemäß Formeln (8), (9), (10) und/oder (11) die Reste R^1 , die an den Brückenkopf gebunden sind, für H, D, F oder CH_3 stehen.

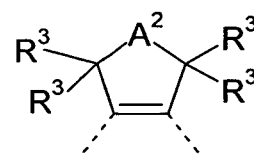
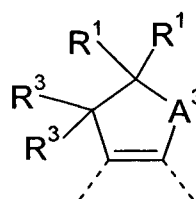
15

9. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der Struktur gemäß Formel (1) die beiden Gruppen Y eine Ringstruktur gemäß einer der folgenden Formeln (5-A), (5-B), (5-C), (5-D), (5-E) und/oder (5-F)

20



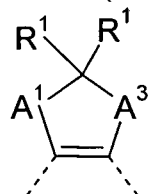
25



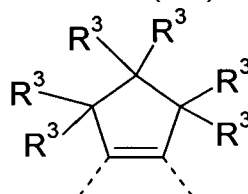
Formel (5-A)

Formel (5-B)

Formel (5-C)

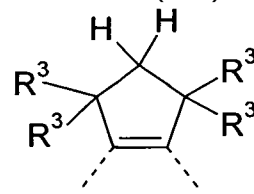


30



Formel (5-D)

Formel (5-E)



Formel (5-F)

35

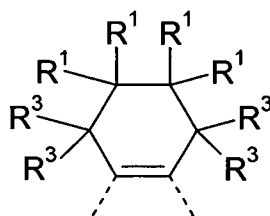
- 98 -

bilden, wobei A^1 , A^2 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 steht, die gestrichelten Linien die Bindungen der beiden Reste Y zu dem den Rest X^1 umfassenden Ring gemäß Formel (1) darstellt und R^1 und R^3 die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen.

5

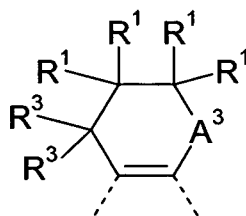
10. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in der Struktur gemäß Formel (1) die beiden Gruppen Y eine Ringstruktur gemäß einer der folgenden Formeln (6-A) bis (6-F)

10

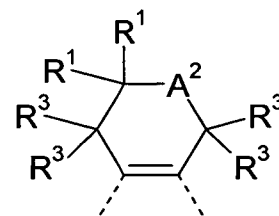


15

Formel (6-A)

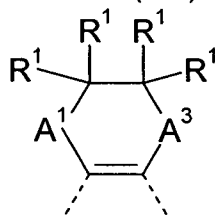


Formel (6-B)

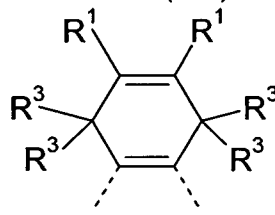


Formel (6-C)

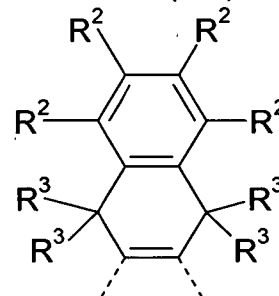
20



Formel (6-D)



Formel (6-E)



Formel (6-F)

25

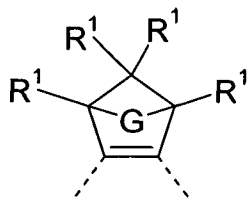
bilden, wobei A^1 , A^2 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 stehen, die gestrichelten Linien die Bindungen der beiden Reste Y zu dem den Rest X^1 umfassenden Ring gemäß Formel (1), R^1 und R^3 die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen.

30

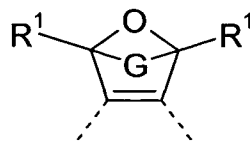
11. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in der Struktur gemäß Formel (1) die beiden Gruppen Y eine Ringstruktur gemäß einer der folgenden Formeln (8-A) bis (8-C)

35

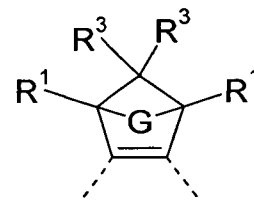
- 99 -



Formel (8-A)



Formel (8-B)



Formel (8-C)

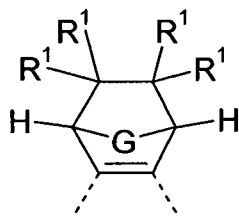
5

bilden, wobei die verwendeten Symbole die zuvor genannten Bedeutungen haben und die gestrichelten Linien die Bindungen der beiden Reste Y zu dem den Rest X¹ umfassenden Ring gemäß Formel (1) darstellen.

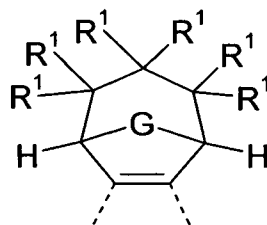
10

12. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der Struktur gemäß Formel (1) die zwei Reste Y zusammen mit den zur Bildung des Ring A vorhandenen Gruppen eine Ringstruktur gemäß einer der folgenden Formeln (9-A), (10-A) und (11-A)

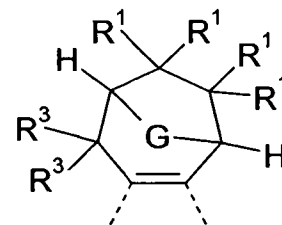
15



Formel (9-A)



Formel (10-A)



Formel (11-A)

20

25

bilden, wobei die verwendeten Symbole die zuvor genannten Bedeutungen haben und die gestrichelten Linien die Bindungen der beiden Reste Y zu dem den Rest X¹ umfassenden Ring gemäß Formel (1) darstellen.

3Q

13. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung mindestens zwei Ringstrukturen gemäß den Formeln (5) bis (11) aufweisen.

14. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung eine Struktur der

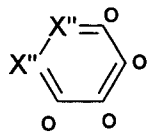
35

- 100 -

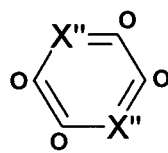
Formel $\text{CyG}(\text{CyH})_n$ aufweist, wobei CyG und CyH zusammen jeweils einen Ring aufspannen und für die Symbole und Indizes gilt:

n ist 2 oder 3;

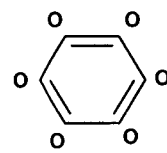
5 CyG ist ein Strukturelement ausgewählt aus den Formeln



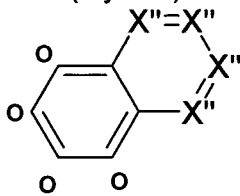
(CyG-1)



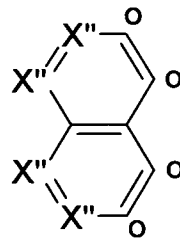
(CyG-2)



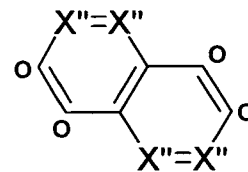
(CyG-3)



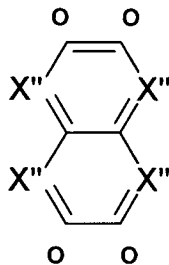
(CyG-4)



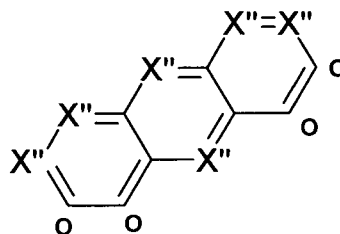
(CyG-5)



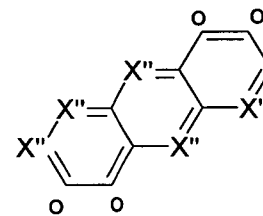
(CyG-6)



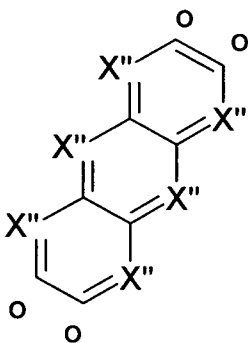
(CyG-7)



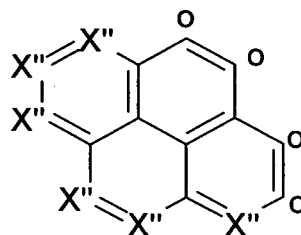
(CyG-8)



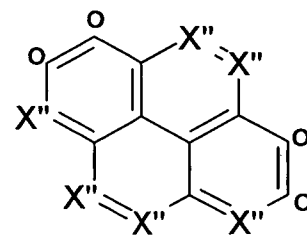
(CyG-9)



(CyG-10)



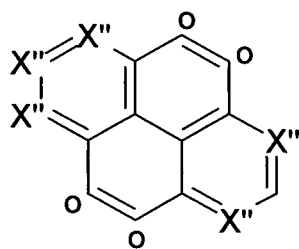
(CyG-11)



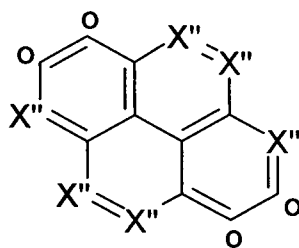
(CyG-12)

35

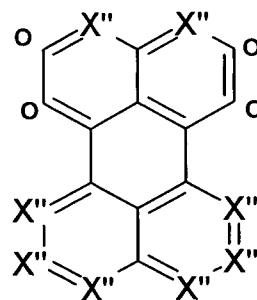
- 101 -



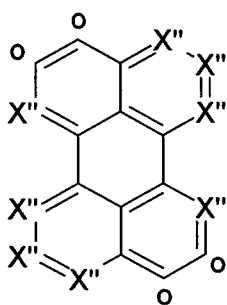
(CyG-13)



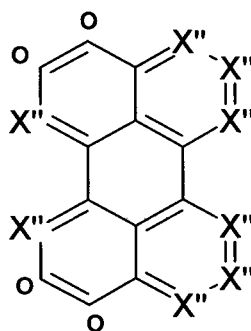
(CyG-14)



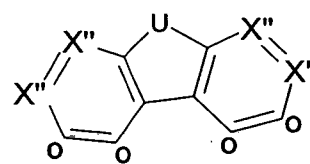
(CyG-15)



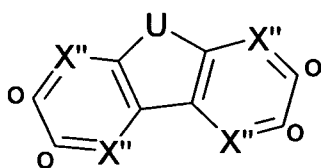
(CyG-16)



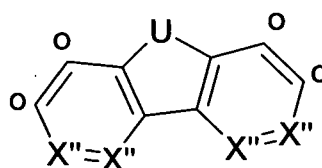
(CyG-17)



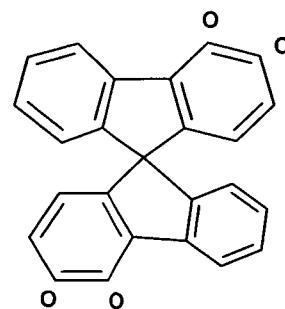
(CyG-18)



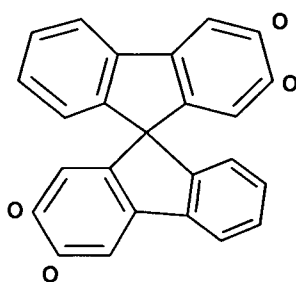
(CyG-19)



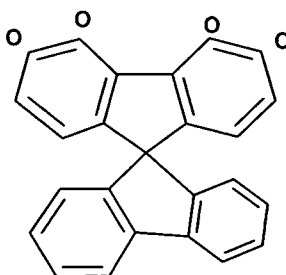
(CyG-20)



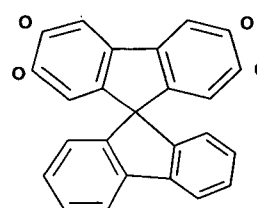
(CyG-21)



(CyG-22)

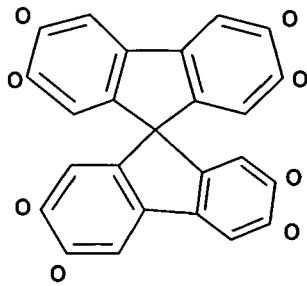


(CyG-23)

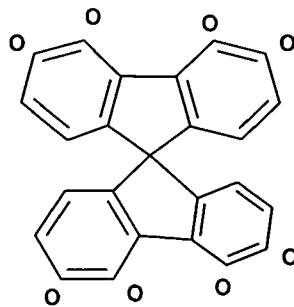


(CyG-24)

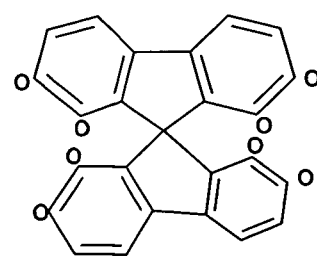
- 102 -



(CyG-25)

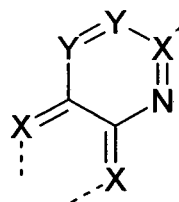


(CyG-26)



(CyG-27)

und CyH ist mindestens ein Strukturelement gemäß folgender Formel



(CyH)

wobei die verwendeten Symbole die zuvor genannten Bedeutungen haben, U ausgewählt ist aus O, S, C(R)₂, N(R), B(R), Si(R)₂, C=O, S=O, SO₂, P(R) und P(=O)R, die gestrichelten Linien in Formeln CyH die Bindungen an CyG kennzeichnen und CyH jeweils an den durch „o“ gekennzeichneten Positionen an CyG unter Bildung eines Ringes bindet.

15. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, wobei ein oder mehrere Bindungen der Verbindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind.

16. Zusammensetzung enthaltend wenigstens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 und/oder ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 15 und wenigstens ein zusätzliches organisch funktionelles Material.

17. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, ein Oligomer, Polymer oder

- 103 -

Dendrimer nach Anspruch 15 und/oder wenigstens eine Zusammensetzung nach Anspruch 16 und mindestens ein Lösungsmittel.

- 5 18. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 oder eines Oligomers, Polymers oder Dendrimers nach Anspruch 15 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein primäres Arylamin mit mindestens einem β -Keto-vinylalkohol zu einer β -Keto-enamin-Verbindung umgesetzt wird, welche anschließend cyclisiert wird.
- 10 19. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, eines Oligomers, Polymers oder Dendrimers nach Anspruch 15 oder einer Zusammensetzung nach Anspruch 16 in einer elektronischen Vorrichtung als Lochblockiermaterial, Elektronen-injektionsmaterial, und/oder Elektronentransportmaterial.
- 15 20. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 15 oder eine Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen Solarzellen (OSCs),
- 20 25 organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, bevorzugt eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung.
- 30 21. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs, LECs, LEECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen lichtemittierenden Dioden
- 35 (OLEDs), bevorzugt OLECs und OLEDs, ganz bevorzugt OLEDs.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/002223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/06 H05B33/10
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)
C09K H05B

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 , CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	US 2007/213355 AI (CAPRARO HANS-GEORG [CH] ET AL) 13 September 2007 (2007-09-13) examples -----	1, 2, 4-6, 9, 14, 16-18
X	wo 2011/001212 AI (PI RAMAL LIFE SCIENCES LTD [IN] ; KUMAR SANJAY [IN] ; VISHWAKARMA RAM [IN] 6 January 2011 (2011-01-06) examples ----- -/- .	1, 2, 4, 5 , 14, 16, 17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2014

Date of mailing of the international search report

21/01/2015

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

Dosl i k, Natasa

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/002223

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Andrzej Maslankiewicz ET AL: "Azinyl Sulfides. Part 86. Derivatives of Some Cyclic 3,4-Quinolinediyl Bis-sulfides with N,N-Dimethyl carbamoyl and N-Methyl -N-formyl aminomethyl Substituents in the 2-Quinoliny Position", ChemInform, 24 January 2006 (2006-01-24), page 1161, XP055147160, DOI: 10.1002/chin.200604146 Retrieved from the Internet: URL: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jhet.5570420619/asset/5570420619_ft.pdf?v=1&t=ilc6ydk6&s=a3268c0d7902dbdl286-eddea0e6bff2757d2f380 page 1161 - page 1164; examples -----	1, 2, 4, 5, 10, 14, 16, 17
X	A. Maslankiewicz ET AL: "Sulfurization of Azines; Part IX. (1-Chloroalkylthio)azines", 1 January 1986 (1986-01-01), pages 835-839, XP055147148, Retrieved from the Internet: URL: https://www.thieme-connect.de/products/ejournals/pdf/10.1055/s-1986-31795.pdf [retrieved on 2014-10-16] page 837 -----	1, 2, 4, 5, 10, 14, 16, 17
X	SOME ET AL: "New protocols for the syntheses of 3,4-annulated and 4-substituted quinolines from beta-bromo-alpha,beta-unsaturated aldehydes and l-bromo-2-nitrobenzene or 2-bromoacetanilide", TETRAHEDRON LETTERS, PERGAMON, GB, vol. 48, no. 20, 19 April 2007 (2007-04-19), pages 3609-3612, XP022034814, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2007.03.078 page 3609 - page 3612; Compound 5a -----	1, 2, 4, 5, 7, 14, 17, 18
X	WRIED ET AL: "REAKTIONEN MIT DIAZOCARBONYL-VERBINDUNGEN, Die thermische Zersetzung von o-Chinondiaziden", JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, vol. 639, 1 January 1961 (1961-01-01), pages 32-56, XP055146542, Compounds IX, X ----- -/--	1, 2, 4-6, 14, 16, 17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/002223

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	W. RIED ET AL: "Thermische Zersetzung von o-Chinonindizinen", NATURWISSENSCHAFTEN, 1 January 1959 (1959-01-01) , pages 474-474 , XP055146539 , Compounds II, III -----	1, 2, 4-6, 14, 16, 17
X	US 2010/317657 A1 (FÜRET PASCAL [CH] ET AL) 16 December 2010 (2010-12-16) examples -----	1, 2, 4, 5 , 14, 16-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2014/002223

Box No. II Observation[^] where certain Claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain Claims under Article 17(2)(a).for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent Claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observation[^] where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report Covers all searchable Claims.
2. ☐ As all searchable Claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report Covers only those Claims for which fees were paid, specifically Claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the Claims; it is covered by Claims Nos.:

1 (in full); 2, 4-14, 16-21 (in part)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1 (in full); 2, 4-14, 16-21 (in part)

The first group of inventions comprises Compounds of general formula (1), in which Q is equal to X=X and X is equal to CR. It further comprises compositions and formulations comprising said compositions, production methods and uses involving these Compounds.

2. Claims 3 (in full); 2, 4-14, 16-21 (in part)

The second group of inventions comprises Compounds of general formula (15), compositions and formulations comprising said compositions, production methods and uses involving these Compounds.

3. Claims 15 (in full); 16-21 (in part)

The third group of inventions comprises oligomers, polymers or dendrimers containing Compounds of general formula (1), compositions and formulations comprising said compositions, production methods and uses involving these oligomers, polymers or dendrimers.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/002223

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007213355	AI	13-09-2007	AR 046845 AI 28-12-2005
		AU 2004295062 AI 16-06-2005	
		BR PI0416796 A 06-03-2007	
		CA 2541691 AI 16-06-2005	
		CN 1882586 A 20-12-2006	
		EP 1689747 AI 16-08-2006	
		JP 2007511576 A 10-05-2007	
		MX PA06005701 A 17-08-2006	
		PE 06642005 AI 26-10-2005	
		US 2007213355 AI 13-09-2007	
		WO 2005054238 AI 16-06-2005	

WO 2011001212	AI	06-01-2011	AU 2009349135 AI 16-02-2012
		CA 2766967 AI 06-01-2011	
		EP 2448937 AI 09-05-2012	
		JP 2012532187 A 13-12-2012	
		US 2012108627 AI 03-05-2012	
		WO 2011001212 AI 06-01-2011	

US 2010317657	AI	16-12-2010	AR 076949 AI 20-07-2011
		AU 2010255727 AI 08-12-2011	
		CA 2763821 AI 09-12-2010	
		CN 102574845 A 11-07-2012	
		CO 6470887 A2 29-06-2012	
		CR 20110608 A 16-01-2012	
		CU 20110221 A7 15-03-2012	
		DO P2011000373 A 31-12-2011	
		EA 201101704 AI 30-07-2012	
		EC SP11011500 A 31-01-2012	
		EP 2438064 AI 11-04-2012	
		JP 5596137 B2 24-09-2014	
		JP 2012528828 A 15-11-2012	
		KR 20120034710 A 12-04-2012	
		MA 33332 B1 01-06-2012	
		NZ 596487 A 30-11-2012	
		PE 02242012 AI 04-04-2012	
		SG 176572 AI 30-01-2012	
		TW 201102386 A 16-01-2011	
		US 2010317657 AI 16-12-2010	
		US 2014005163 AI 02-01-2014	
		UY 32682 A 31-01-2011	
		WO 2010139731 AI 09-12-2010	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09K11/06 H05B33/10

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09K H05B

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 , CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2007/213355 AI (CAPRARO HANS-GEORG [CH] ET AL) 13. September 2007 (2007-09-13) Bei spi e l e -----	1, 2, 4-6, 9, 14, 16-18
X	wo 2011/001212 AI (PI RAMAL LI FE SCI ENCES LTD [IN] ; KUMAR SANJAY [IN] ; VISHWAKARMA RAM [IN] 6. Januar 2011 (2011-01-06) Bei spi e l e ----- -/- .	1, 2, 4, 5 , 14, 16, 17



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Oktober 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dosl i k, Natasa

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	Andrzej Maslankiewicz ET AL: "Azinyl Sulfides. Part 86. Derivatives of Some Cyclic 3,4-Quinolinediyl Bis-sulfides with N,N-Dimethyl carbamoyl and N-Methyl -N-formyl aminomethyl Substituents in the 2-Quinoliny Position", ChemInform, 24. Januar 2006 (2006-01-24), Seite 1161, XP055147160, DOI: 10.1002/chin.200604146 Gefunden im Internet: URL: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jhet.5570420619/asset/5570420619_ft_P.pdf?v=1&t=ilc6ydk6&s=a3268c0d7902dbdl286-eddea0e6bff2757d2f380 Seite 1161 - Seite 1164; Beispiele -----	1, 2, 4, 5, 10, 14, 16, 17
X	A. Maslankiewicz ET AL: "Sulfurization of Azines; Part IX. (1-Chloroalkylthio)azines", 1. Januar 1986 (1986-01-01), Seiten 835-839, XP055147148, Gefunden im Internet: URL: https://www.thieme-connect.de/products/ejournals/pdf/10.1055/s-1986-31795.pdf [gefunden am 2014-10-16] Seite 837 -----	1, 2, 4, 5, 10, 14, 16, 17
X	SOME ET AL: "New protocols for the syntheses of 3,4-annulated and 4-substituted quinolines from beta-bromo-alpha,beta-unsaturated aldehydes and l-bromo-2-nitrobenzene or 2-bromoacetanilide", TETRAHEDRON LETTERS, PERGAMON, GB, Bd. 48, Nr. 20, 19. April 2007 (2007-04-19), Seiten 3609-3612, XP022034814, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2007.03.078 Seite 3609 - Seite 3612; Verbindung 5a -----	1, 2, 4, 5, 7, 14, 17, 18
X	WRIED ET AL: "REAKTIONEN MIT DIAZOCARBONYL-VERBINDUNGEN, Die thermische Zersetzung von o-Chinonidiazinen", JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, Bd. 639, 1. Januar 1961 (1961-01-01), Seiten 32-56, XP055146542, Verbindungen IX, X ----- -/--	1, 2, 4-6, 14, 16, 17

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	W. R I E D E T A L: "Thermi sche Zersetzung yon o-Chi nondi azi den" , NATURWISSENSCHAFTEN, 1. Januar 1959 (1959-01-01) , Sei ten 474-474 , XP055146539 , Verbi ndungen II,III -----	1, 2, 4-6, 14, 16, 17
X	US 2010/317657 A1 (FÜRET PASCAL [CH] ET AL) 16. Dezember 2010 (2010-12-16) Bei spi el e -----	1, 2, 4, 5 , 14, 16-18

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____

2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____

3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

si ehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1 (vol l ständi g) ; 2, 4-14, 16-21 (tei lwei se)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.

☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.

☒ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1 (vol 1ständig); 2, 4-14, 16-21 (teilweise)

Die erste Gruppe von Erfindungen umfasst Verbindungen der allgemeinen Formel (1), mit Q gleich $X=X$ und X gleich CR. Desweiteren Zusammensetzungen und Formulierungen diese beinhaltend, Verfahren zur Herstellung und Anwendungen, diese Verbindungen beinhaltend.

2. Ansprüche: 3 (vol 1ständig); 2, 4-14, 16-21 (teilweise)

Die zweite Gruppe von Erfindungen umfasst Verbindungen der allgemeinen Formel (15), Zusammensetzungen und Formulierungen diese beinhaltend, Verfahren zur Herstellung und Anwendungen, diese Verbindungen beinhaltend.

3. Ansprüche: 15 (vol 1ständig); 16-21 (teilweise)

Die dritte Gruppe von Erfindungen umfasst Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (1), Zusammensetzungen und Formulierungen diese beinhaltend, Verfahren zur Herstellung und Anwendungen, diese Oligomere, Polymere oder Dendrimere beinhaltend.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/002223

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2007213355	AI	13-09-2007	AR	046845	AI 28-12-2005
			AU	2004295062	AI 16-06-2005
			BR	PI0416796	A 06-03-2007
			CA	2541691	AI 16-06-2005
			CN	1882586	A 20-12-2006
			EP	1689747	AI 16-08-2006
			JP	2007511576	A 10-05-2007
			MX	PA06005701	A 17-08-2006
			PE	06642005	AI 26-10-2005
			US	2007213355	AI 13-09-2007
			WO	2005054238	AI 16-06-2005

WO 2011001212	AI	06-01-2011	AU	2009349135	AI 16-02-2012
			CA	2766967	AI 06-01-2011
			EP	2448937	AI 09-05-2012
			JP	2012532187	A 13-12-2012
			US	2012108627	AI 03-05-2012
			WO	2011001212	AI 06-01-2011

US 2010317657	AI	16-12-2010	AR	076949	AI 20-07-2011
			AU	2010255727	AI 08-12-2011
			CA	2763821	AI 09-12-2010
			CN	102574845	A 11-07-2012
			CO	6470887	A2 29-06-2012
			CR	20110608	A 16-01-2012
			CU	20110221	A7 15-03-2012
			DO	P2011000373	A 31-12-2011
			EA	201101704	AI 30-07-2012
			EC	SP11011500	A 31-01-2012
			EP	2438064	AI 11-04-2012
			JP	5596137	B2 24-09-2014
			JP	2012528828	A 15-11-2012
			KR	20120034710	A 12-04-2012
			MA	33332	B1 01-06-2012
			NZ	596487	A 30-11-2012
			PE	02242012	AI 04-04-2012
			SG	176572	AI 30-01-2012
			TW	201102386	A 16-01-2011
			US	2010317657	AI 16-12-2010
			US	2014005163	AI 02-01-2014
			UY	32682	A 31-01-2011
			WO	2010139731	AI 09-12-2010

专利名称(译)	杂环化合物		
公开(公告)号	EP3044285A1	公开(公告)日	2016-07-20
申请号	EP2014752276	申请日	2014-08-13
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 KOENEN NILS		
发明人	STOESSEL, PHILIPP KOENEN, NILS		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/10		
优先权	2013004411 2013-09-11 EP 2013005961 2013-12-20 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及含有这些化合物的杂环化合物和电子器件，特别是有机电致发光器件。