

(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
21. Januar 2010 (21.01.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/006680 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/06 (2006.01) C07C 49/213 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/004448

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Juni 2009 (19.06.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 033 943.1 18. Juli 2008 (18.07.2008) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STOESEL, Philipp [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt (DE). HEIL, Holger [DE/DE]; Hallgartenstrasse 61, 60389 Frankfurt (DE). JOOSTEN, Dominik [DE/DE]; Am Weingarten 7, 60487 Frankfurt (DE). PFLUMM, Christof [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt (DE). GERHARD, Anja [DE/DE]; Im Bruehl 101, 63329 Egelsbach (DE). BUESING, Arne [DE/DE]; Grasmueckenweg 26, 65929 Frankfurt am Main (DE). KAISER,

Joachim [DE/DE]; Bismarckstrasse 70, 64293 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

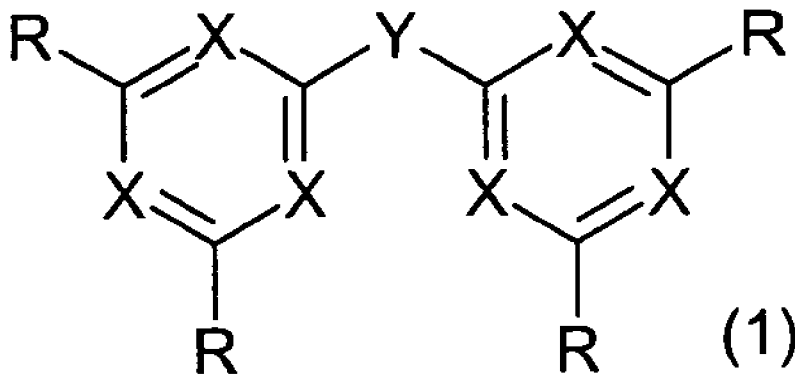
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES

(54) Bezeichnung: MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN



(57) Abstract: The present invention relates to the compounds of the formula (1) and organic electronic devices in which these compounds are used as matrix material in the emitting layer and/or as hole transport material and/or as electron blocking or exciton blocking material and/or as electron transport material.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbindungen der Formel (1) und organische elektronische Vorrichtungen, in denen diese Verbindungen als Matrixmaterial in der emittierenden Schicht und/oder als Lochtransportmaterial und/oder als Elektronenblockier- bzw. Excitonenblockiermaterial und/oder als Elektronentransportmaterial verwendet werden.

WO 2010/006680 A1

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft organische Halbleiter und deren Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen.

5 Organische Halbleiter werden für eine Reihe verschiedenartiger elektronischer Anwendungen entwickelt. Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen diese organischen Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben.
10 Allerdings sind für die Verwendung dieser Verbindungen in hochwertigen und langlebigen Displays noch weitere Verbesserungen wünschenswert. So gibt es insbesondere bei der Lebensdauer und der Effizienz organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen derzeit noch Verbesserungsbedarf. Weiterhin ist es erforderlich, dass die Verbindungen eine hohe
15 thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen.

Gerade auch bei phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen sind noch deutliche Verbesserungen der Eigenschaften, insbesondere der
20 Lebensdauer wünschenswert.

Es besteht daher weiterhin Bedarf an verbesserten Materialien, beispielsweise Hostmaterialien für fluoreszierende und phosphoreszierende Emitter, aber auch bei Ladungstransportmaterialien, also Loch- und
25 Elektronentransportmaterialien, und Ladungsblockiermaterialien sind weitere Verbesserungen erforderlich. Gerade die Eigenschaften dieser Materialien sind häufig für die Lebensdauer und Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verantwortlich. Insbesondere auch im Bereich der phosphoreszierenden OLEDs besteht noch deutlicher
30 Verbesserungsbedarf.

Überraschend wurde gefunden, dass Benzophenonderivate und Diphenylmethanderivate sowie entsprechende heterocyclische Derivate, welche an den Phenylgruppen bzw. den entsprechenden heterocyclischen Gruppen
35 jeweils in 3,5-Position durch ausgesuchte Substituenten substituiert sind,

- 2 -

sich sehr gut für die Verwendung in organischen Elektrolumineszenz-
 vorrichtungen eignen und dort zu deutlichen Verbesserungen gegenüber
 dem Stand der Technik führen. Diese Verbindungen und deren
 Anwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen sind daher der
 Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Je nach Substitution an den
 5 Phenylgruppen und je nachdem, ob es sich um ein Benzophenonderivat
 oder ein Diphenylmethanderivat handelt, eignen sich die erfindungs-
 gemäßen Verbindungen insbesondere als Lochtransportmaterialien,
 Elektronen- bzw. Exzitonenblockiermaterialien, Matrixmaterialien für
 fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindungen, Lochblockier-
 10 materialien oder Elektronentransportmaterialien. Mit den erfindungs-
 gemäßen Materialien ist eine deutliche Steigerung der Lebensdauer und
 eine leichte Verbesserung der Effizienz der organischen elektronischen
 Vorrichtung im Vergleich zu Materialien gemäß dem Stand der Technik
 möglich. Weiterhin weisen diese Verbindungen eine hohe thermische
 15 Stabilität auf.

In der WO 04/093207 werden Diarylketonderivate als Matrixmaterialien für
 phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen offenbart. Darin
 werden als besonders bevorzugte Materialien Ketoverbindungen, welche
 20 mit Spirobifluoren substituiert sind, genannt. Benzophenonderivate, welche
 jeweils in 3,5-Position an den Phenylgruppen substituiert sind, oder die
 entsprechenden heterocyclischen Verbindungen sind nicht offenbart. Es
 hat sich jedoch gezeigt, dass gerade dieses Substitutionsmuster bei
 Anwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen zu besonders
 25 guten Ergebnissen führt.

Gegenstand der Erfindung sind somit Verbindungen gemäß Formel (1),



Formel (1)

35 wobei für die verwendeten Symbole gilt:

- 3 -

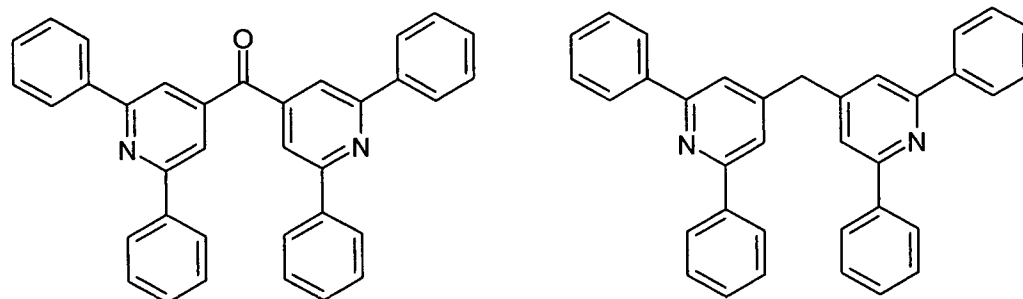
- Y ist C=O oder C(R¹)₂;
- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR² oder N;
- 5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Gruppe N(Ar)₂, Si(Ar)₃, C(=O)Ar, OAr, ArSO, ArSO₂, P(Ar)₂, P(O)(Ar)₂ oder B(Ar)₂;
- 10 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R³ substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar, welche an dasselbe Stickstoff-, Phosphor- oder Boratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R⁴), 15 C(R⁴)₂, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, C=C(R⁴)₂, O, S, S=O, SO₂, N(R⁴), P(R⁴) und P(=O)R⁴, miteinander verknüpft sein;
- 20 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen; dabei können mehrere Reste R¹ miteinander ein Ringsystem bilden;
- 25 R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R⁴C=CR⁴, C≡C, O oder S 30 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;
- 35 R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(Ar)₂, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)₂, S(=O)Ar, S(=O)₂Ar, CR²=CR²Ar, CN, NO₂, Si(R⁴)₃, B(OR⁴)₂, B(R⁴)₂, B(N(R⁴)₂)₂, OSO₂R⁴, eine gerad-

5 kettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen
 oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxy-
 gruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren
 Resten R^4 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht
 benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^4C=CR^4$, $C\equiv C$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^4)_2$,
 10 $Sn(R^4)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^4$, $P(=O)(R^4)$, SO , SO_2 , NR^4 , O , S
 oder $CONR^4$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere
 H-Atome durch F , Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder
 ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60
 10 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere
 Reste R^4 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Hetero-
 aryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch
 einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, oder eine
 Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere
 15 benachbarte Substituenten R^3 auch miteinander ein mono- oder poly-
 cyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

20 R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D oder ein
 aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlen-
 wasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch F
 ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte
 20 Substituenten R^4 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches,
 aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

25 dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:

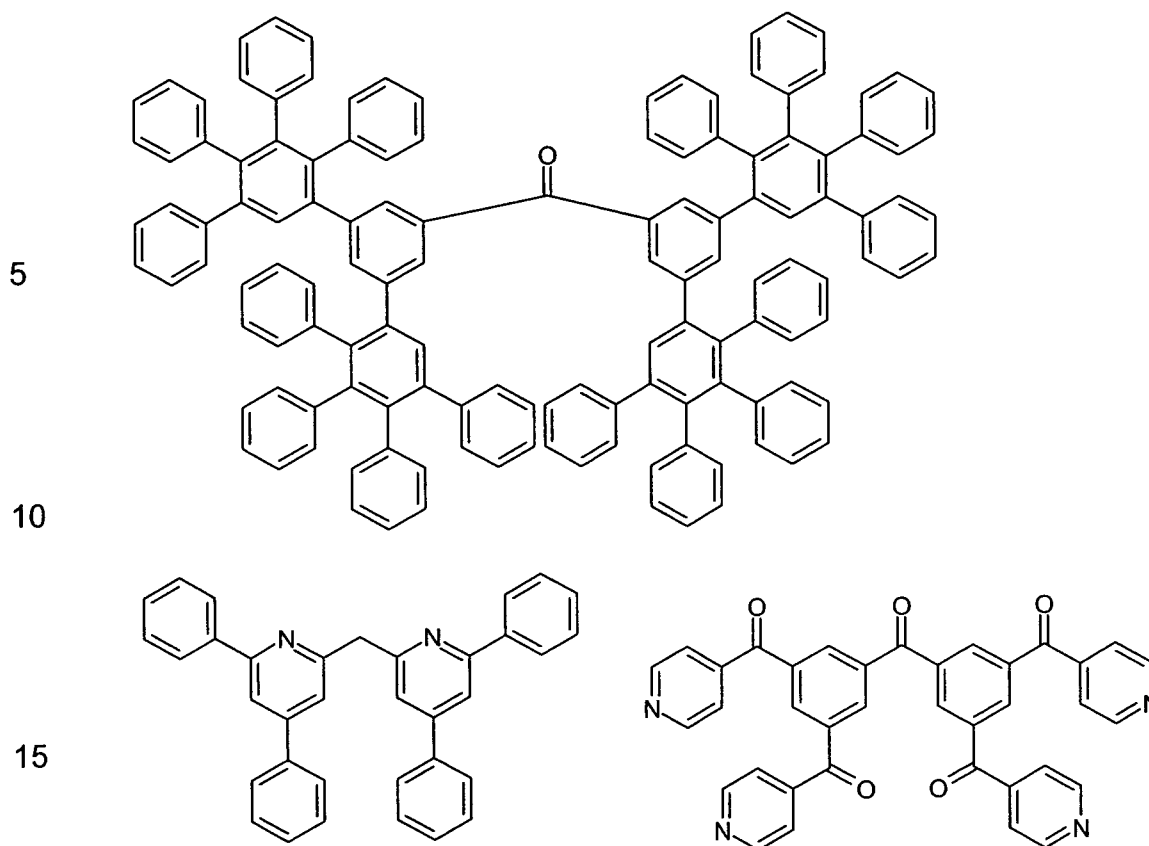
25



30

35

- 5 -



20 Bevorzugt weisen die Verbindungen gemäß Formel (1) eine Glasübergangstemperatur T_G von größer als 70 °C auf, besonders bevorzugt größer als 90 °C.

25 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 6 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 2 C-Atome und mindestens 1 Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Pyren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

30

35 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 6 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ring-

system im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 2 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine kurze, nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, Benzophenon, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Ebenso werden unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem Systeme verstanden, in denen mehrere Aryl- bzw. Heteroarylgruppen durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, beispielsweise Biphenyl, Terphenyl oder Bipyridin.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, tert-Pentyl, 2-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, tert-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, Cyclohexyl, 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, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-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 Resten R substituiert sein kann und welches über

beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Benzanthracen, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Benzofluoren, Dibenzofluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoidenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Symbole X in einem Cyclus entweder für CR^2 , oder alle Symbole X in einem Cyclus stehen für N. Jeder der beiden aromatischen Cyclen in Formel (1) steht also bevorzugt entweder für eine 3,5-substituierte Phenylgruppe oder für eine 4,6-substituierte Triazingruppe. Besonders bevorzugt stehen alle Symbole X für CR^2 .

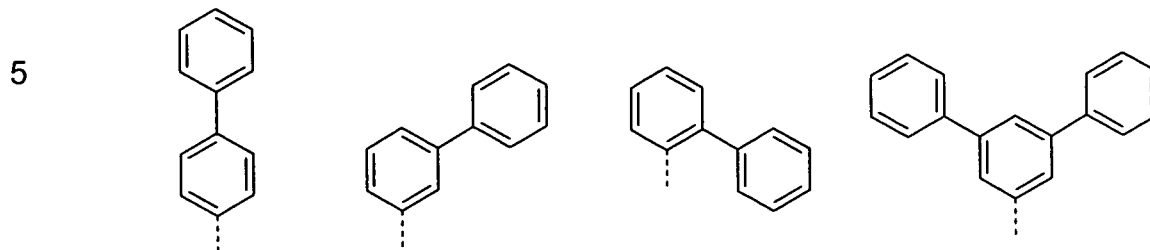
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol Y für C=O oder $C(R^1)_2$ und R^1 steht gleich oder verschieden bei

jedem Auftreten für H, F, eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen, oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 3 bis 6 C-Atomen; dabei können zwei Alkylreste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt steht das Symbol Y für C=O oder $C(R^1)_2$ und R^1 steht für H, D, F oder Methyl. Dabei gilt, dass wenn eine oder mehrere Gruppen R, insbesondere alle Gruppen R, für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem stehen, R^1 besonders bevorzugt für C=O steht. Wenn eine oder mehrere Gruppen R, insbesondere alle Gruppen R, für $N(Ar)_2$ stehen, steht Y besonders bevorzugt für $C(R^1)_2$, insbesondere für CH_2 oder $C(CH_3)_2$.

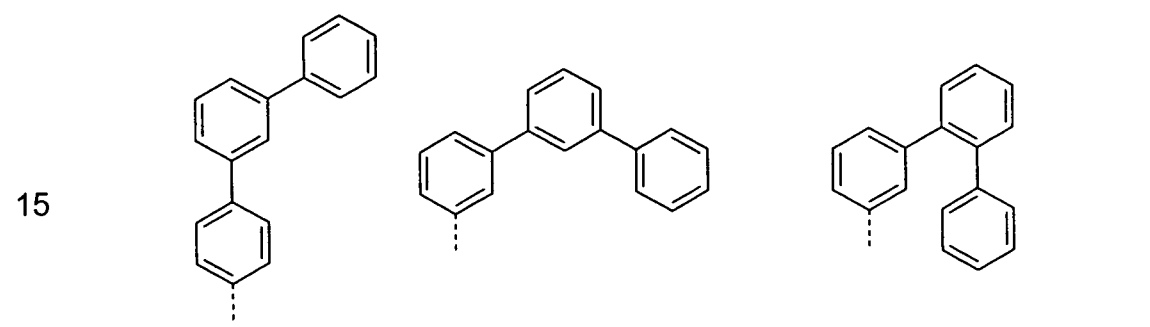
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, insbesondere ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder für eine Gruppe $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$ oder $P(=O)Ar_2$. Ganz besonders bevorzugt steht R für ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann.

Wenn die Gruppe R für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem steht, so ist dieses bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen Phenyl, o-Biphenyl, m-Biphenyl, p-Biphenyl, o-Terphenyl, m-Terphenyl, p-Terphenyl, 3,5-(Diphenyl)phenyl, m-Quarterphenyl, 2-Fluorenyl, 2-Spirobifluorenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-, 2- oder 9-Anthracenyl, Phenylanthracenyl, 1- oder 2-Naphthylanthracenyl, Binaphthyl, Pyrenyl, Fluoranthenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzanthracenyl, 2-, 4- oder 5-Pyrimidinyl, 1,3,5-Triazinyl, insbesondere substituiert mit aromatischen Gruppen, N-Benzimidazolyl, Phenyl-N-benzimidazolyl, N-Phenylbenzimidazolyl, Phenyl-N-phenylbenzimidazolyl, Thiophen, Oxazol, Oxadiazol, Thiadiazol oder Benzthiazol. Dabei können diese Gruppen jeweils durch eine oder mehrere Substituenten R^3 substituiert sein. Besonders bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme R sind ausgewählt aus Strukturen der folgenden Formeln (2) bis (11),

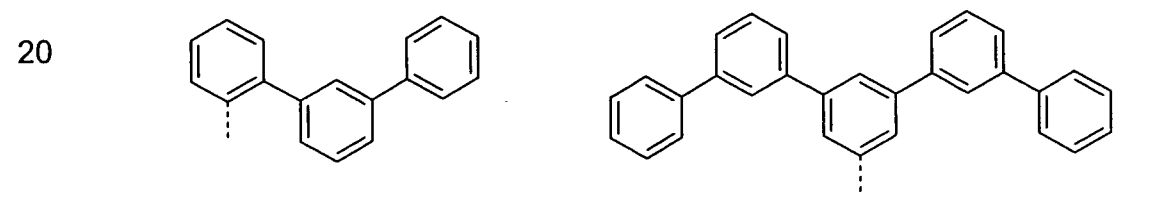
wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Verknüpfung dieser Einheit andeutet und wobei diese Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein können:



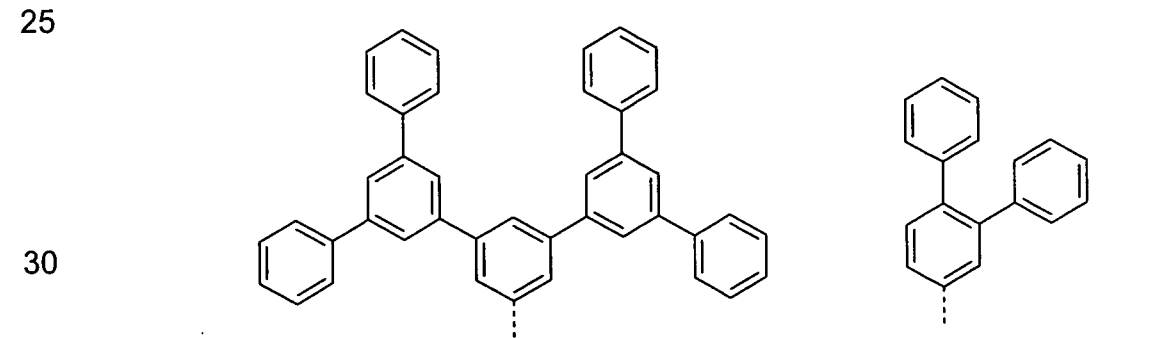
10 Formel (2) Formel (3) Formel (4) Formel (5)



20 Formel (6) Formel (7) Formel (8)

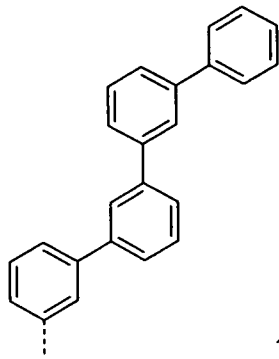


30 Formel (9) Formel (10)

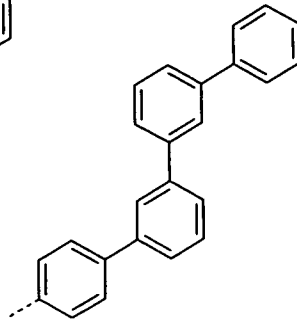


Formel (11) Formel (12)

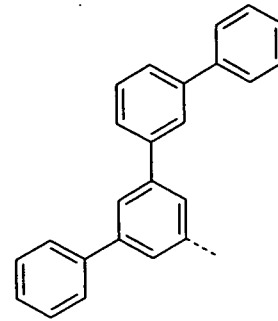
5



Formel (13)

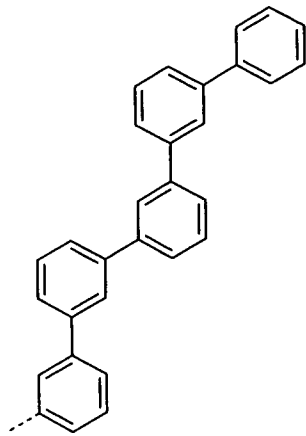


Formel (14)



Formel (15)

10



Formel (16)

15

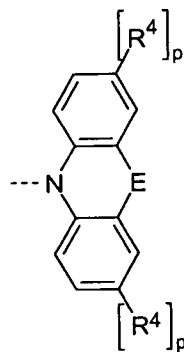
20

Unter den Strukturen der Formeln (2) bis (16) sind die Strukturen der Formeln (3), (5), (7), (10), (11), (13) und (15) ganz besonders bevorzugt.

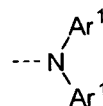
25

Wenn der Rest R für eine Gruppe $N(Ar)_2$ steht, so ist diese Gruppe bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der Formel (17) oder der Formel (18),

30



Formel (17)



Formel (18)

35

wobei R^4 die oben aufgeführte Bedeutung hat und weiterhin gilt:

- E steht für eine Einfachbindung, O, S, $N(R^4)$ oder $C(R^4)_2$;
- 5 Ar^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 15 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, bevorzugt eine Aryl- oder Hetero-
10 arylgruppe mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 18 bis 30 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 18 bis 22 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann;
- 15 p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

Besonders bevorzugt steht Ar^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Spirofluorenyl, 2-, 3- oder 4-Triphenylamin, 1- oder 2-Naphthyldiphenylamin, welches
20 jeweils über die Naphthyl- oder die Phenylgruppe gebunden sein kann, 1- oder 2-Dinaphthylphenylamin, welches jeweils über die Naphthyl- oder die Phenylgruppe gebunden sein kann, N-Carbazolyl, N-Phenyl-2-carbazolyl oder N-Phenyl-3-carbazolyl. Diese Gruppen können jeweils durch eine
25 oder mehrere Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder durch Fluor substituiert sein.

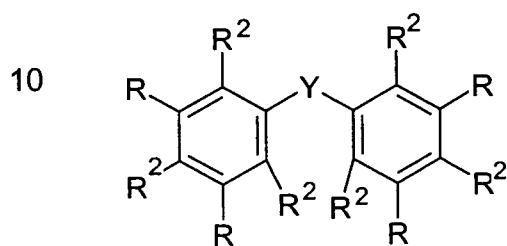
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind alle Symbole R in Verbindungen der Formel (1) gleich gewählt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind beide Substituenten R,
30 welche an denselben Ring binden, jeweils gleich gewählt, unterscheiden sich jedoch von den Substituenten R am anderen Ring.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol R^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, F, eine
35 geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 6

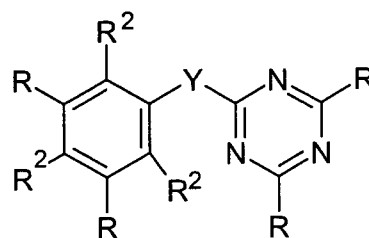
- 12 -

C-Atomen, oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 3 bis 6 C-Atomen. Besonders bevorzugt steht R^2 für H, F oder Methyl, insbesondere für H.

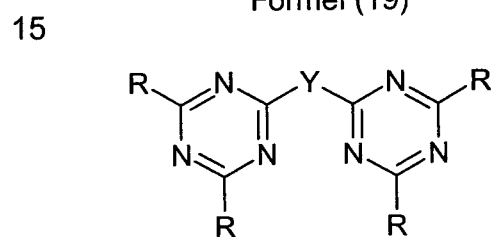
5 Besonders bevorzugt weisen die Verbindungen gemäß Formel (1) die oben ausgeführten Bevorzugungen gleichzeitig auf. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen gemäß Formel (1) sind daher die Verbindungen der Formeln (19), (20) und (21),



Formel (19)



Formel (20)



Formel (21)

20

wobei Ar, R^3 und R^4 wie oben definiert sind und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

25 Y ist C=O oder $C(R^1)_2$;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, bevorzugt ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Biphenyl, m-Biphenyl, p-Biphenyl, o-Terphenyl, m-Terphenyl, p-Terphenyl, 3,5-(Diphenyl)phenyl, m-Quarterphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Anthracenyl, Phenylanthracenyl, 1- oder 2-Naphthylanthracenyl, Binaphthyl, Pyrenyl, Fluoranthenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzanthracenyl, N-Benzimidazolyl, Phenyl-N-

30

35

benzimidazolyl, N-Phenylbenzimidazolyl oder Phenyl-N-phenylbenzimidazolyl, insbesondere ausgewählt aus den oben abgebildeten Formeln (2) bis (16) oder eine Gruppe $N(Ar)_2$, bevorzugt ausgewählt aus den oben abgebildeten Formeln (17) oder (18) oder $C(=O)Ar$ oder $P(=O)Ar_2$;

5

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 3 bis 6 C-Atomen; dabei können mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden

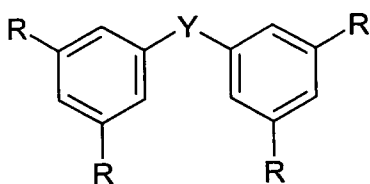
10

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen, oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 3 bis 6 C-Atomen, bevorzugt H, F oder Methyl, besonders bevorzugt H.

15

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1) sind die Verbindungen gemäß Formel (22),

20



25

Formel (22)

wobei Ar , R^3 und R^4 wie oben definiert sind und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

30

Y ist $C=O$, CH_2 , CF_2 oder $C(Alkyl)_2$, wobei Alkyl eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, insbesondere Methyl;

35

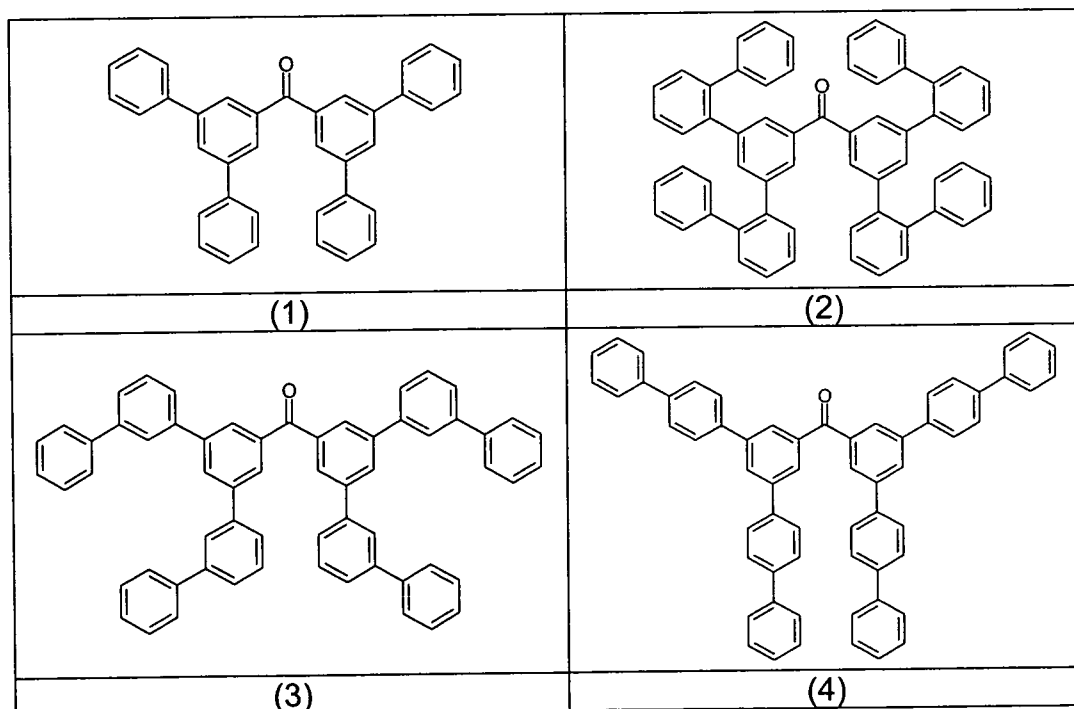
R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Biphenyl, m-

- 5 Biphenyl, p-Biphenyl, o-Terphenyl, m-Terphenyl, o-Terphenyl, 3,5-(Diphenyl)phenyl, m-Quarterphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Anthracenyl, Phenylanthracenyl, 1- oder 2-Naphthylanthracenyl, Binaphthyl, Pyrenyl, Fluoranthenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzanthracenyl, N-Benzimidazolyl, Phenyl-N-benzimidazolyl, N-Phenylbenzimidazolyl oder Phenyl-N-phenylbenzimidazolyl, insbesondere Gruppen der oben abgebildeten Formeln (2) bis (16) oder eine Gruppe $N(Ar)_2$, bevorzugt ausgewählt aus den oben abgebildeten Formeln (17) oder (18), oder $C(=O)Ar$ oder $P(=O)Ar_2$.
- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol Ar in Verbindungen der Formel (1) bzw. der Formeln (19) bis (22) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Biphenyl, m-Biphenyl,
- 15 p-Biphenyl, o-Terphenyl, m-Terphenyl, p-Terphenyl, 3,5-(Diphenyl)phenyl, m-Quarterphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Anthracenyl, Phenylanthracenyl, 1- oder 2-Naphthylanthracenyl, Binaphthyl, Pyrenyl, Fluoranthenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzanthracenyl, N-Benzimidazolyl, Phenyl-N-benzimidazolyl, N-Phenylbenzimidazolyl oder Phenyl-N-phenylbenzimidazolyl.
- 20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol R^3 in Verbindungen der Formel (1) bzw. der Formeln (19) bis (22) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, F, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, $Si(R^4)_3$, $B(OR^4)_2$, $B(N(R^4)_2)_2$,
- 25 eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^4C=CR^4$ oder $C=O$, NR^4 , O oder S ersetzt sein können und wobei ein
- 30 oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^4
- 35 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei

können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^3 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt steht R^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, F, N(Ar)₂, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)₂, Si(R⁴)₃, B(OR⁴)₂, B(N(R⁴)₂)₂, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere Methyl oder Ethyl, oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, insbesondere iso-Propyl oder tert-Butyl, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^3 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Bei Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, sind auch lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit bis zu 10 C-Atomen bevorzugt.

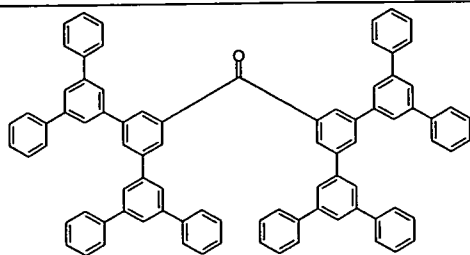
Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den Formeln (1) und (19) bis (22) sind die im Folgenden abgebildeten Strukturen (1) bis (250).

20

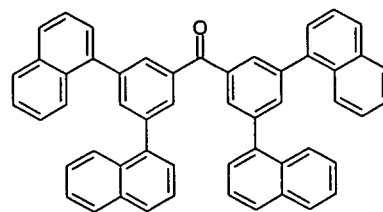


35

5

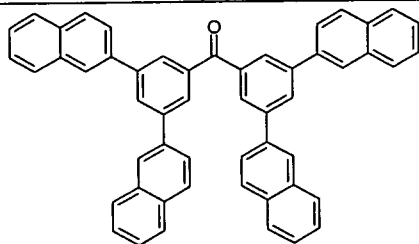


(5)

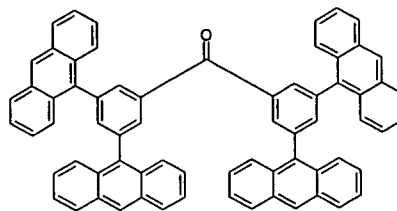


(6)

10

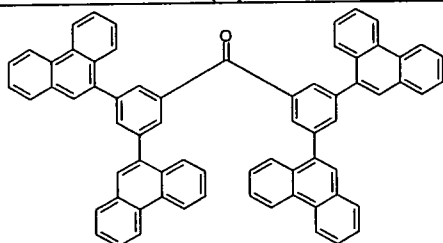


(7)

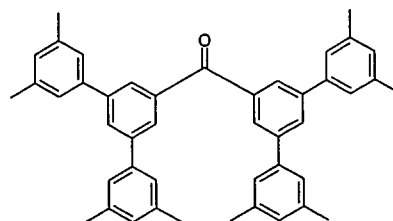


(8)

15

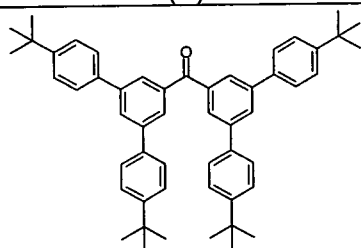


(9)

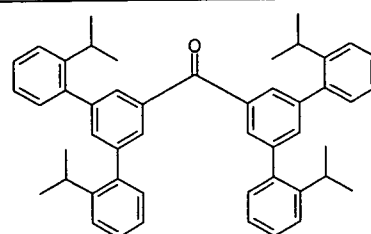


(10)

20

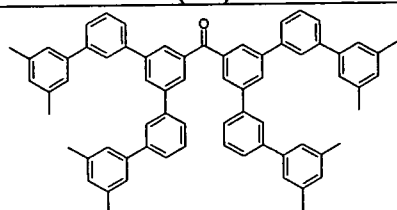


(11)

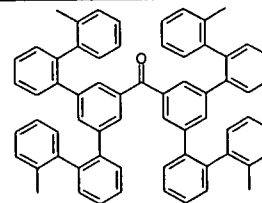


(12)

25

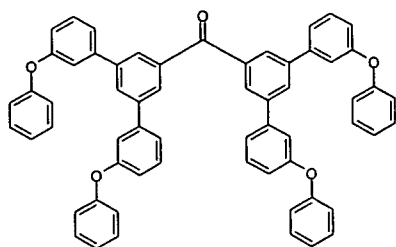


(13)

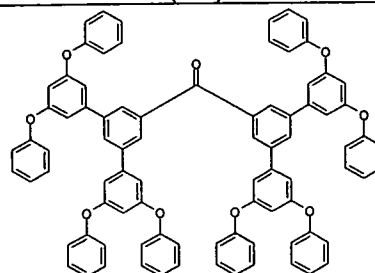


(14)

30



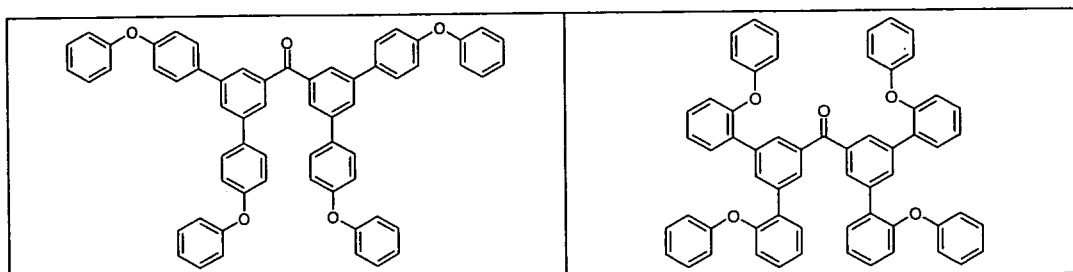
(15)



(16)

35

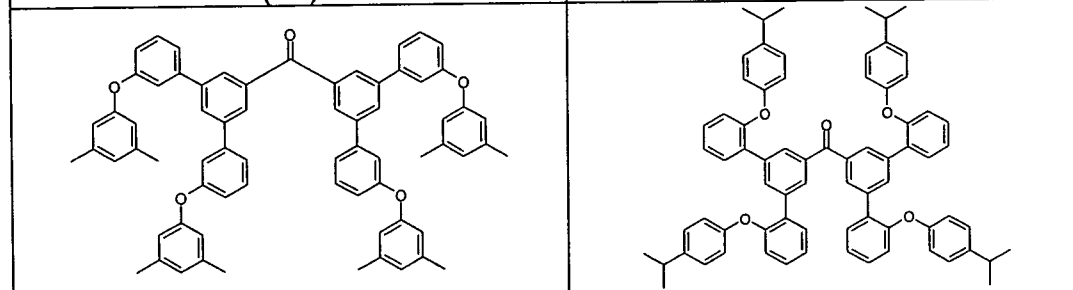
5



(17)

(18)

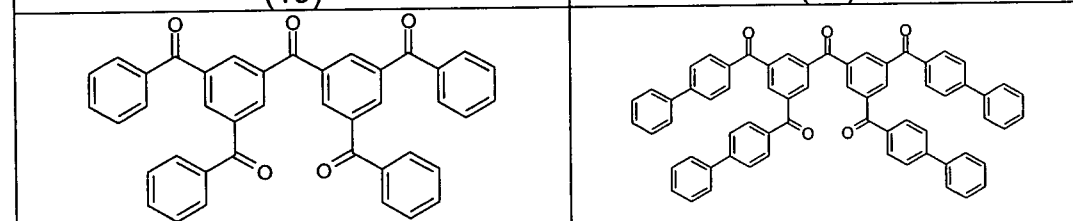
10



(19)

(20)

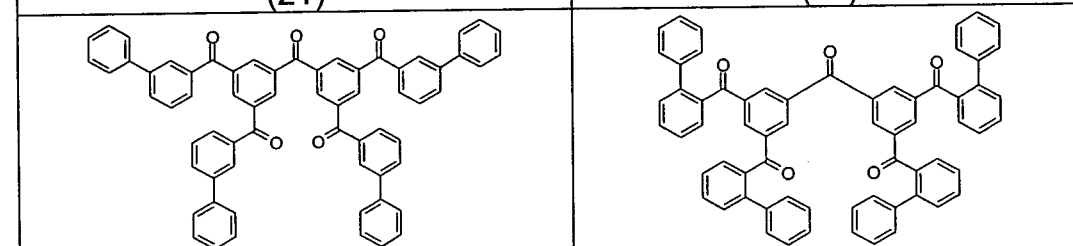
15



(21)

(22)

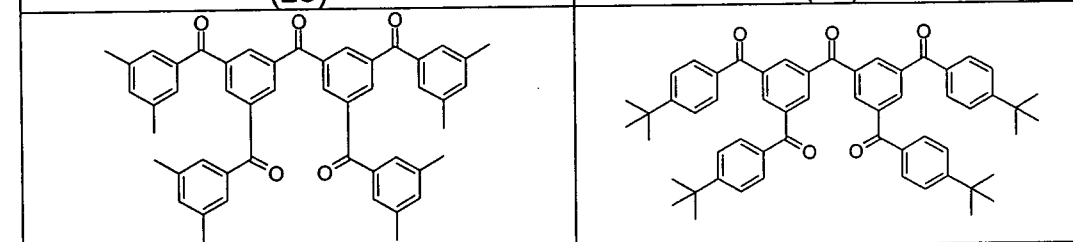
20



(23)

(24)

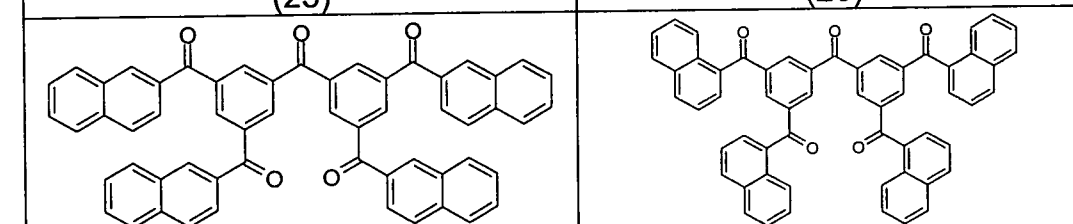
25



(25)

(26)

30



(27)

(28)

35

5

10

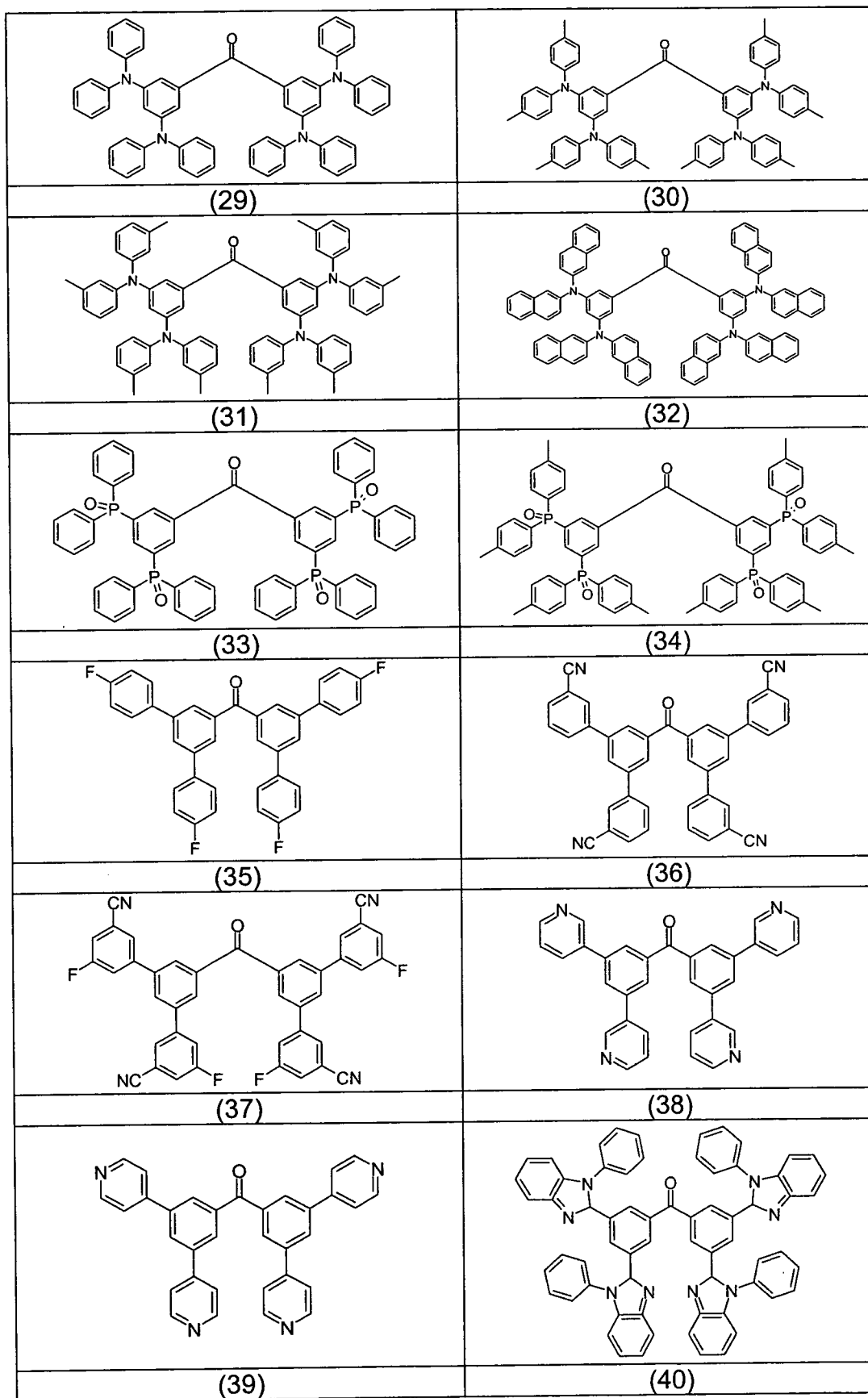
15

20

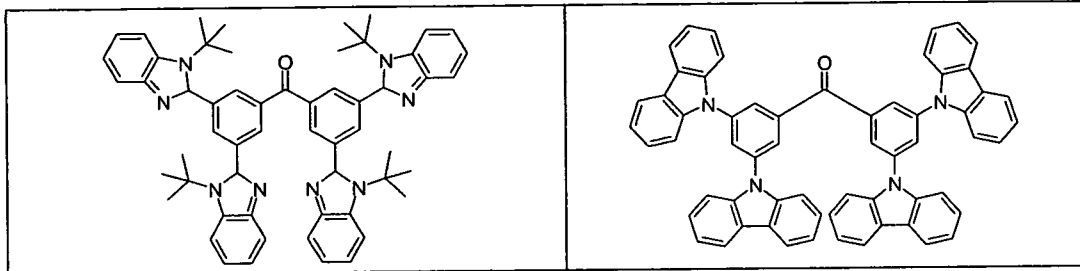
25

30

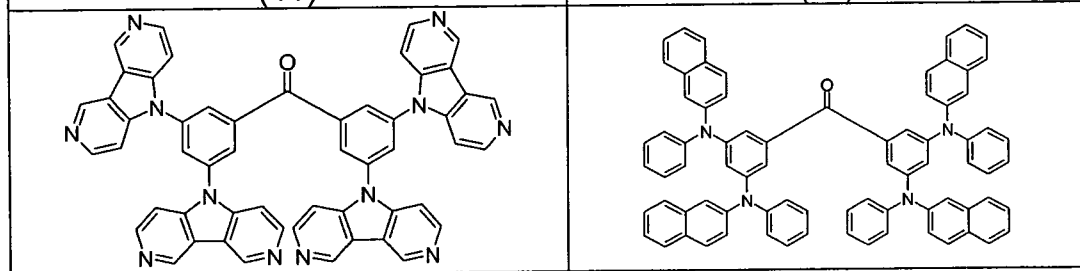
35



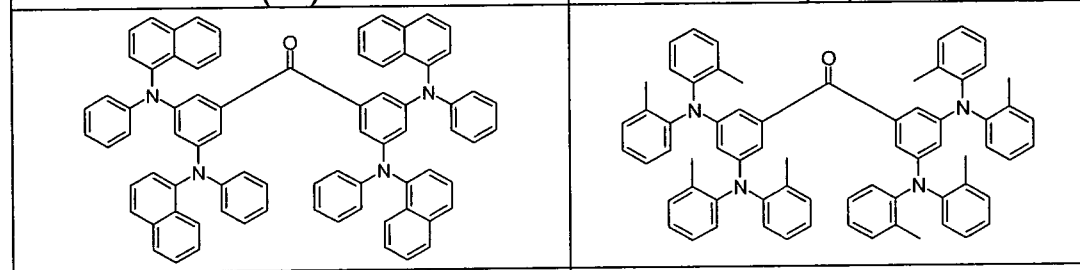
5



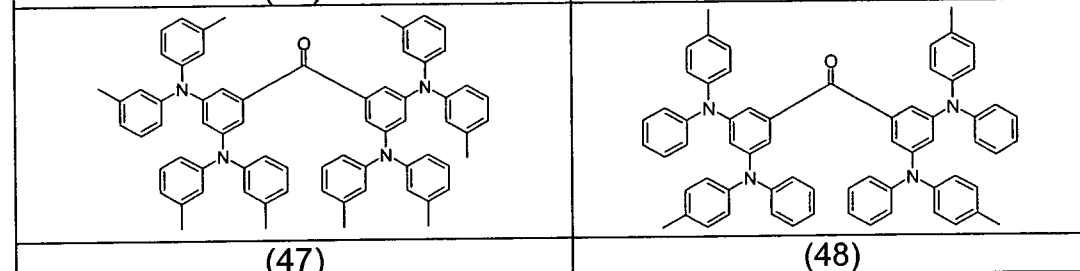
10



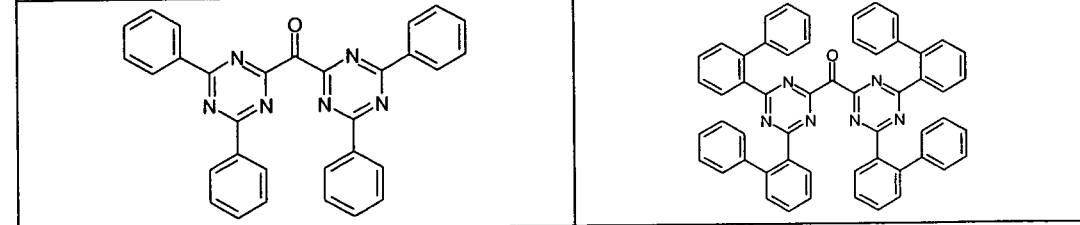
15



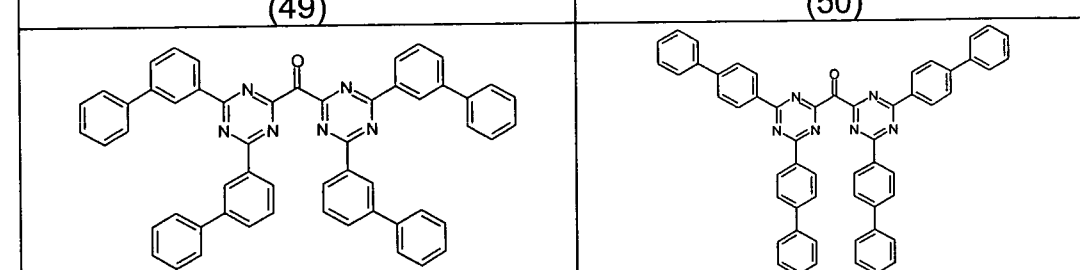
20



25

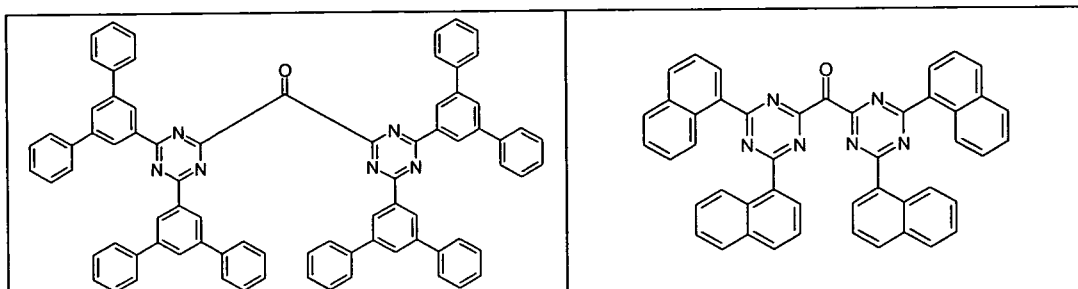


30

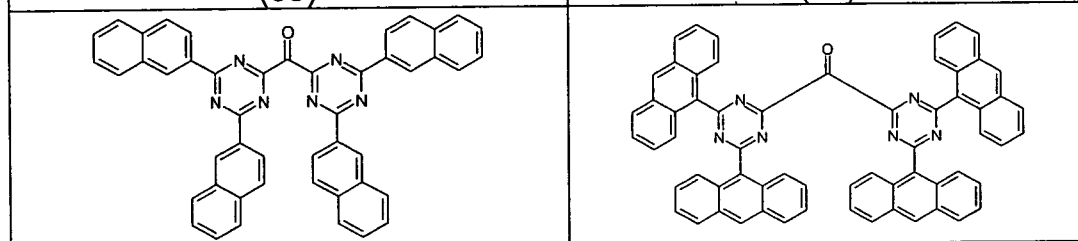


35

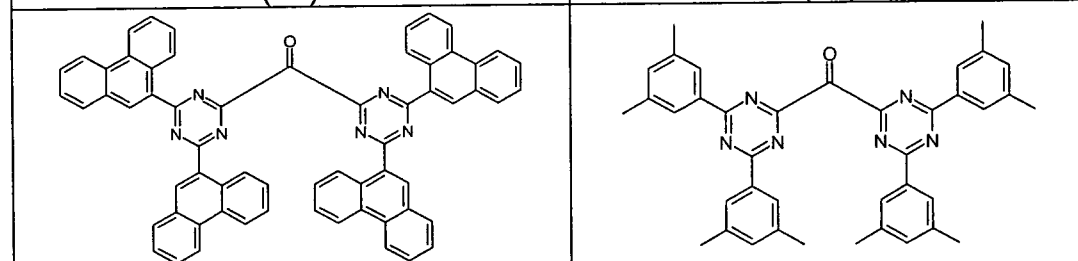
5



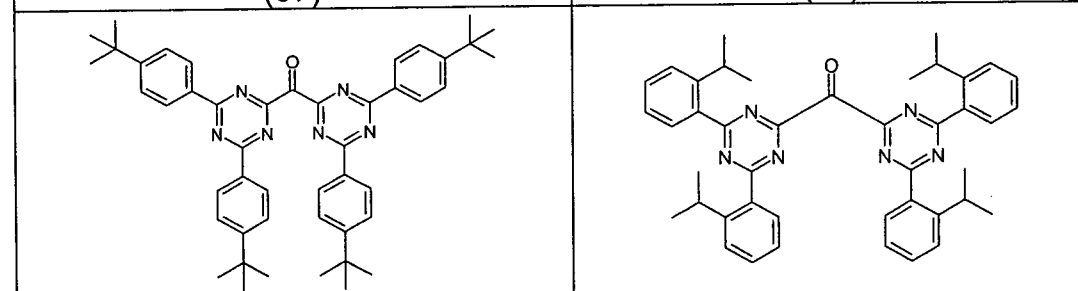
10



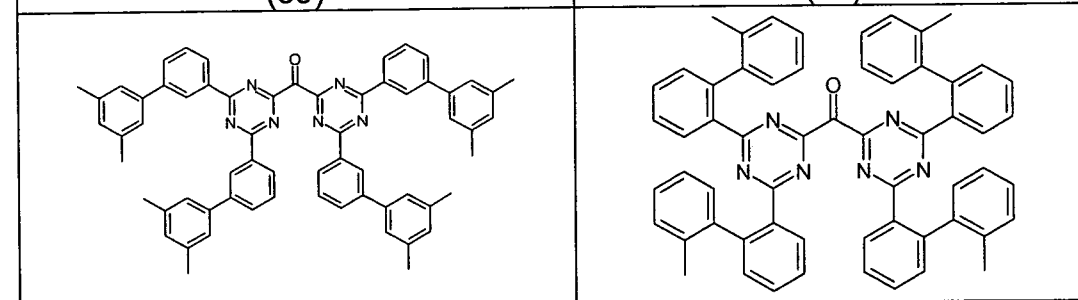
15



20



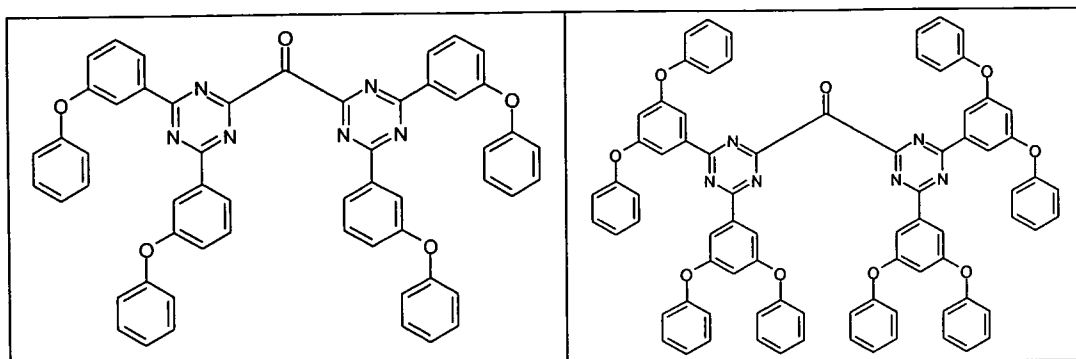
25



30

35

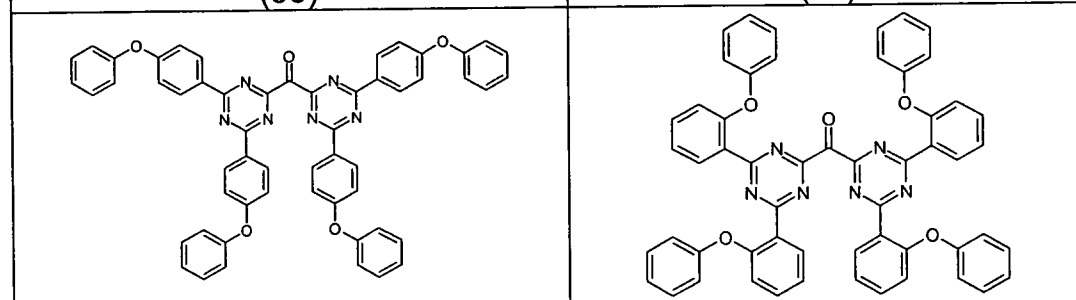
5



(63)

(64)

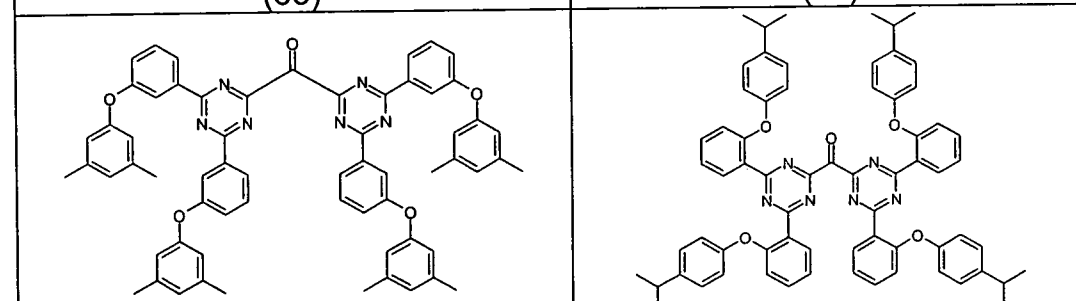
10



(65)

(66)

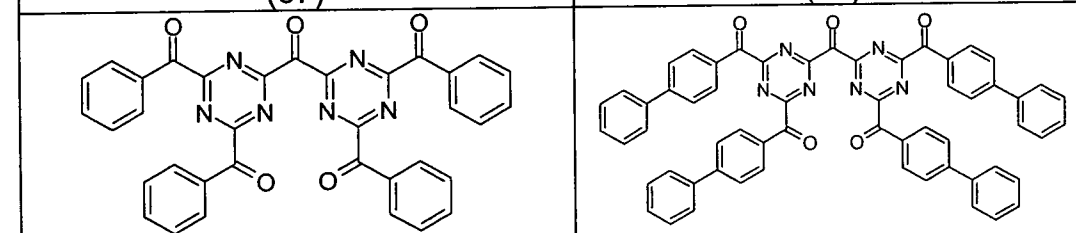
15



(67)

(68)

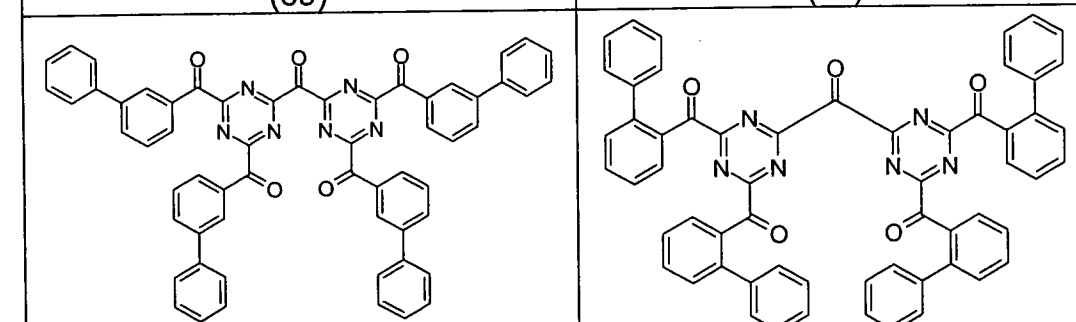
20



(69)

(70)

25



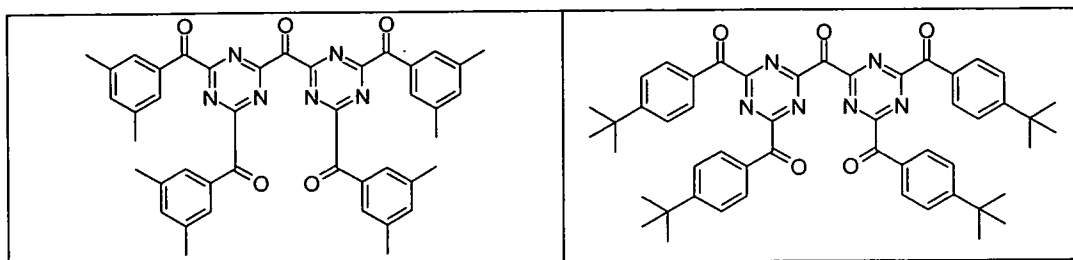
(71)

(72)

30

35

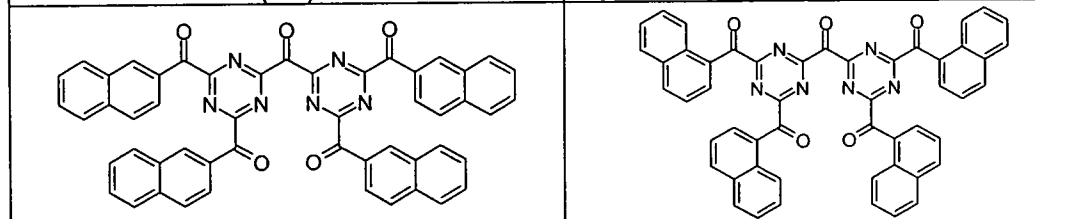
5



(73)

(74)

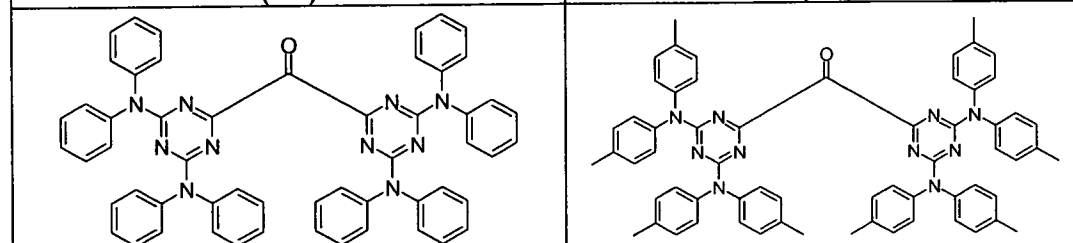
10



(75)

(76)

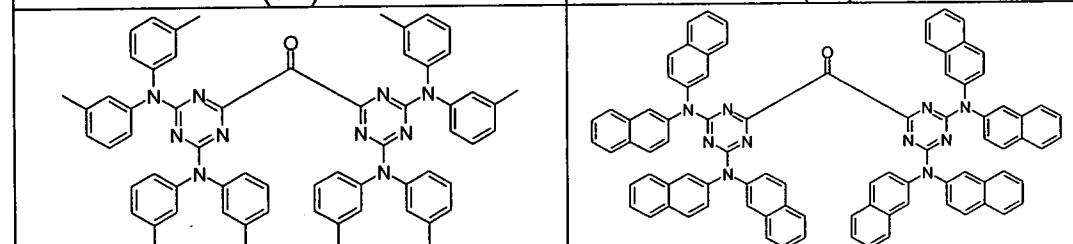
15



(77)

(78)

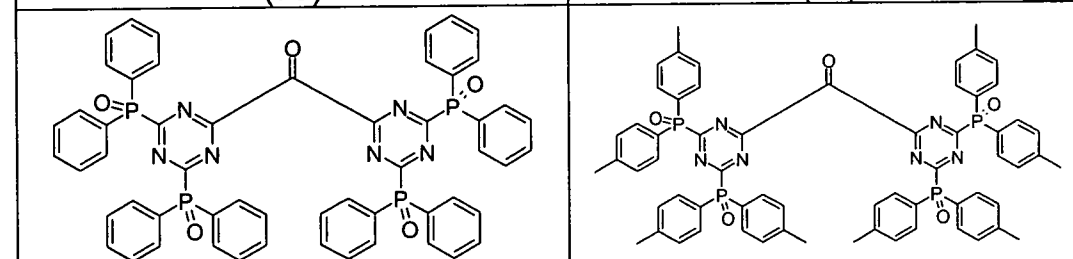
20



(79)

(80)

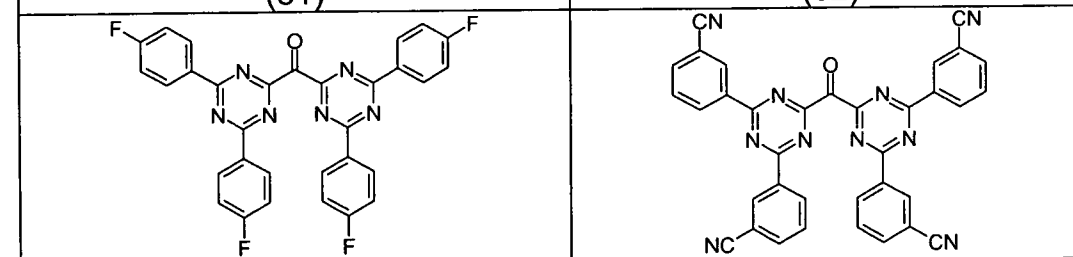
25



(81)

(82)

30

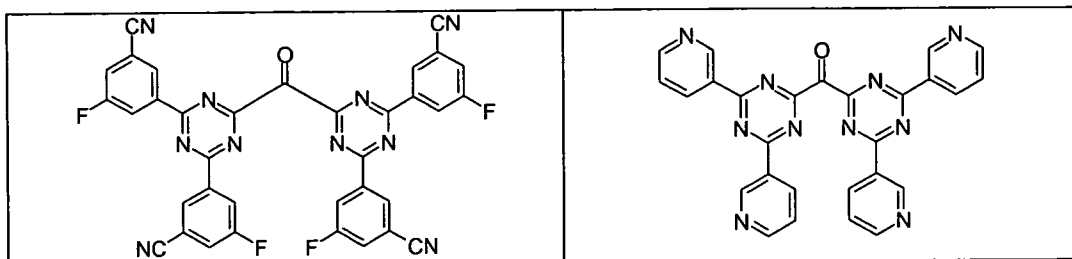


(83)

(84)

35

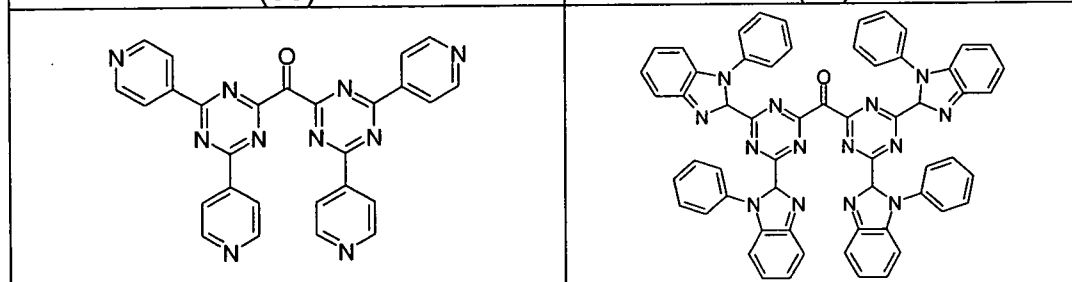
5



(85)

(86)

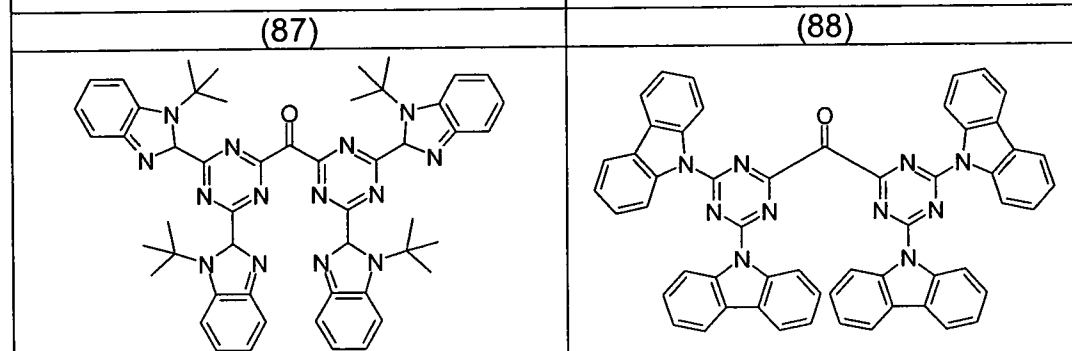
10



(87)

(88)

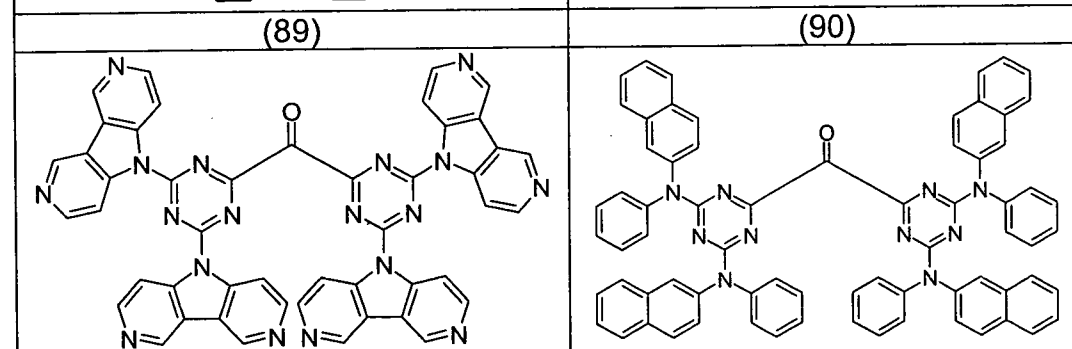
15



(89)

(90)

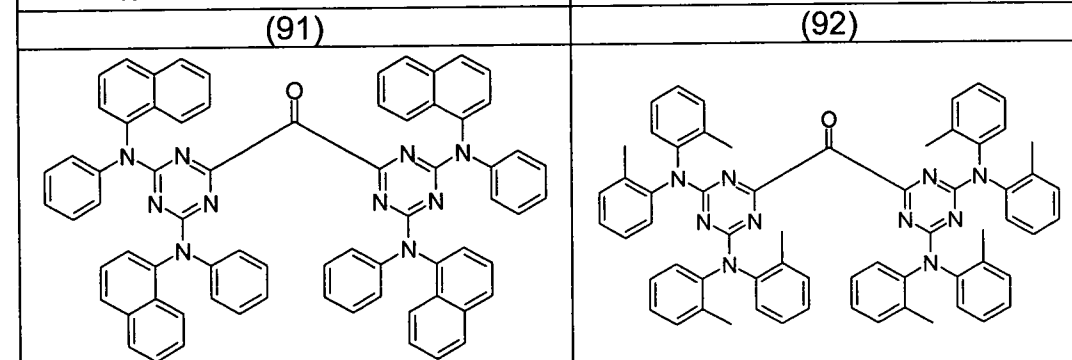
20



(91)

(92)

25

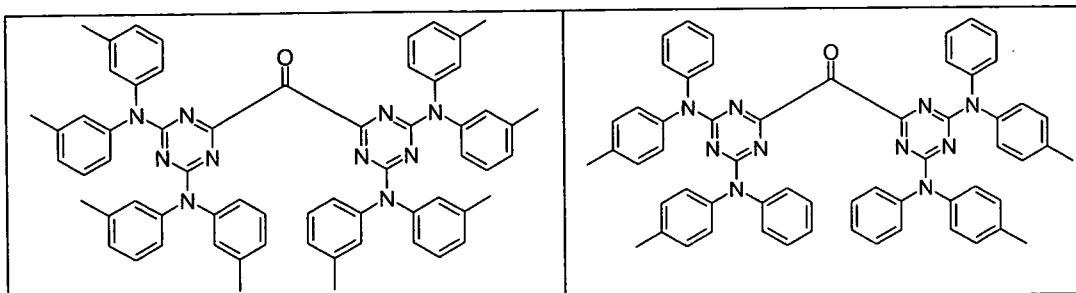


(93)

(94)

35

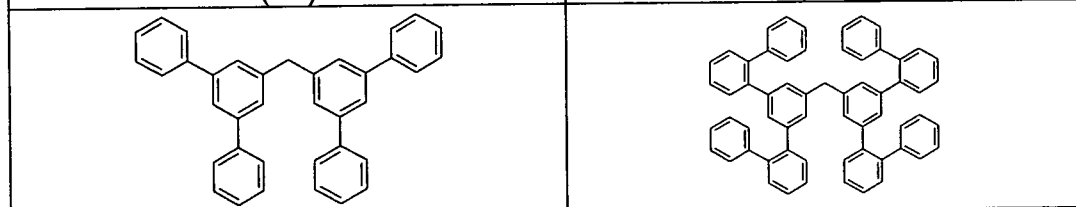
5



(95)

(96)

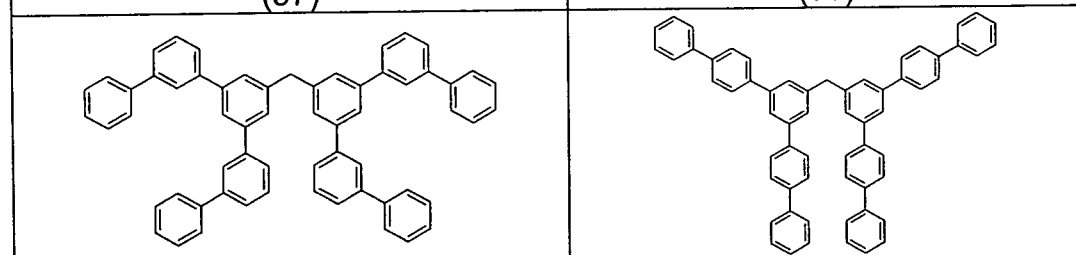
10



(97)

(98)

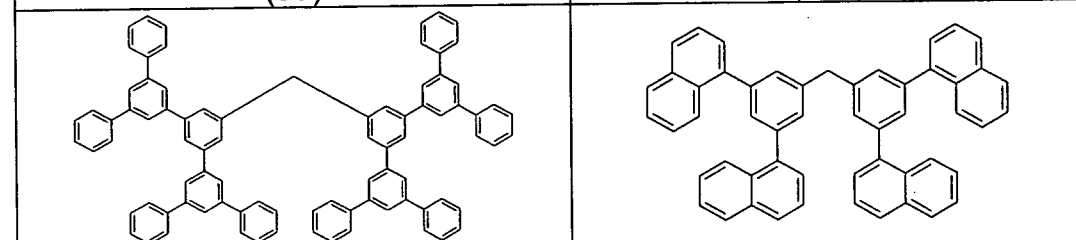
15



(99)

(100)

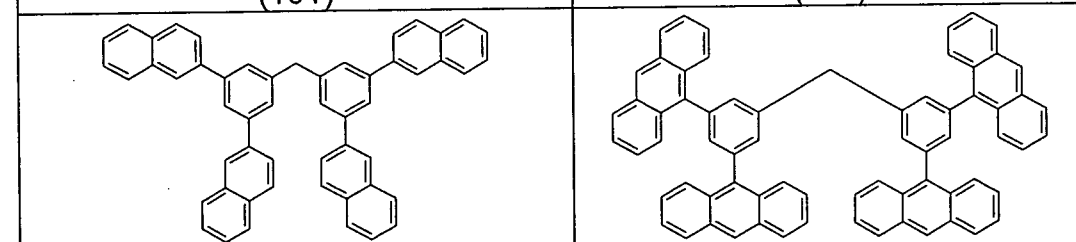
20



(101)

(102)

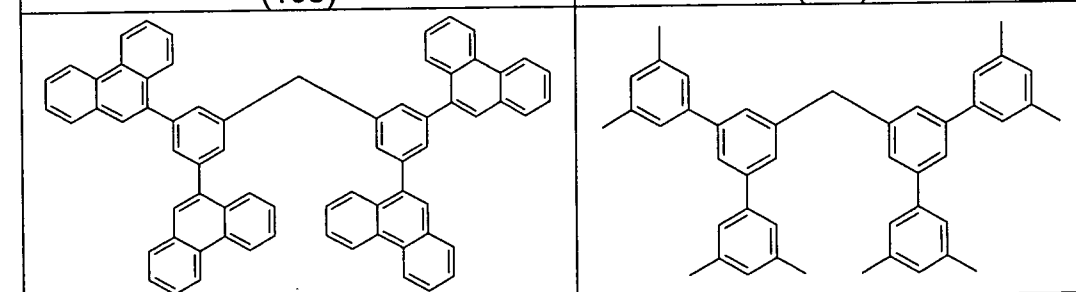
25



(103)

(104)

30

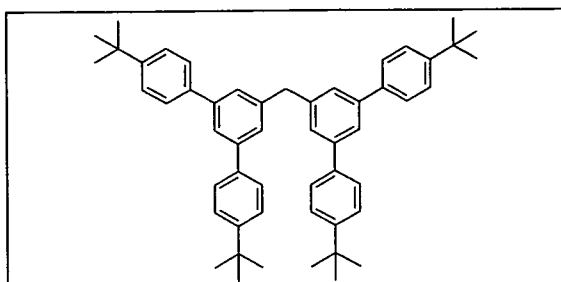


(105)

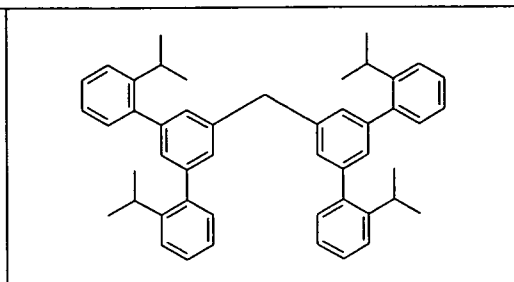
(106)

35

5

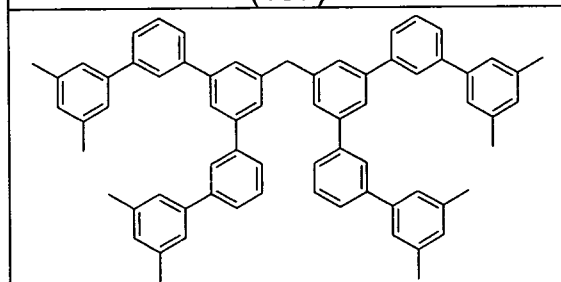


(107)

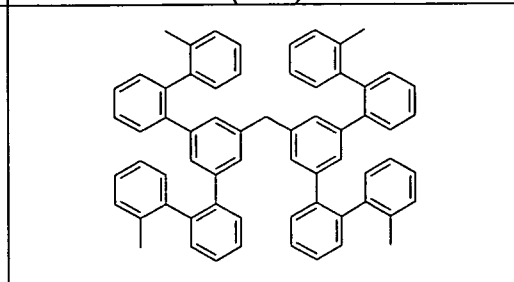


(108)

10

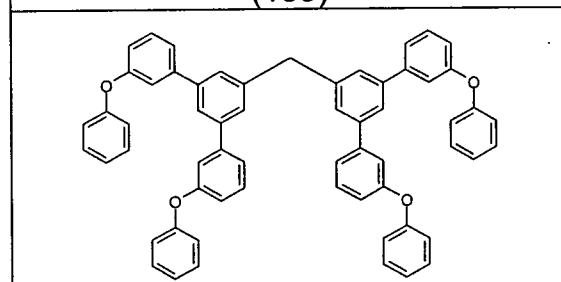


(109)

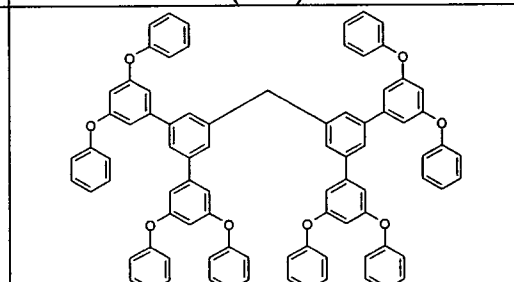


(110)

15

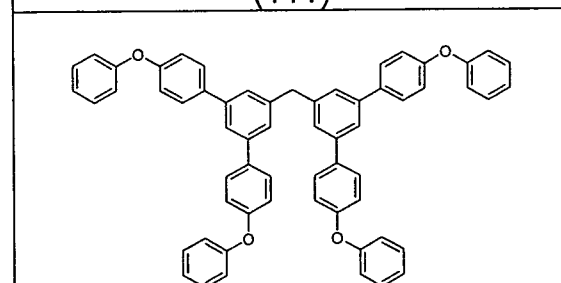


(111)

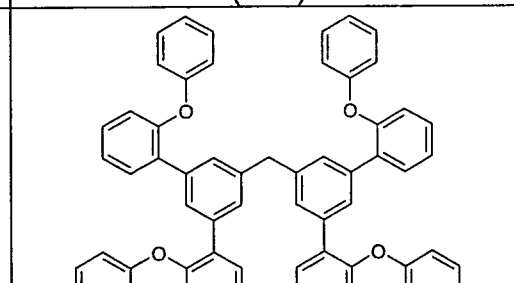


(112)

20



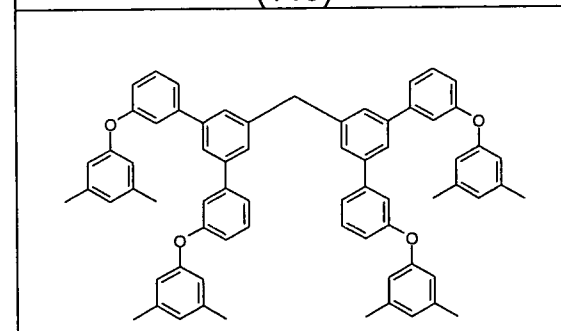
(113)



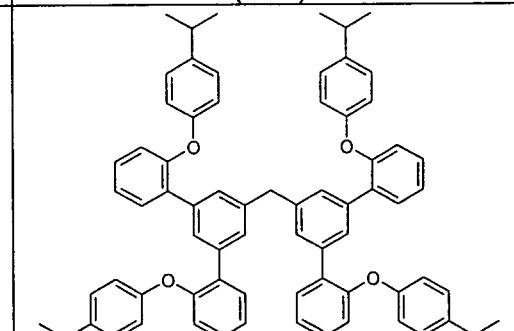
(114)

25

30



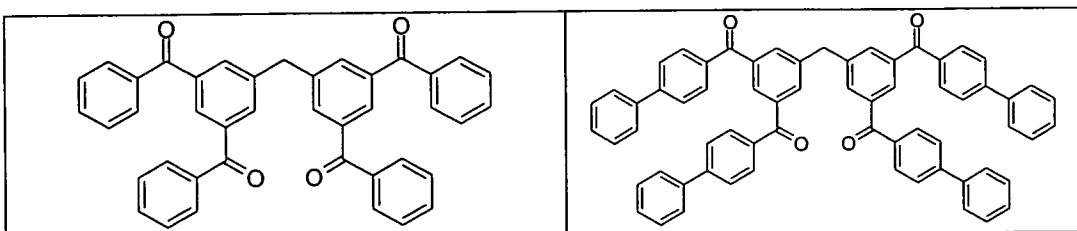
(115)



(116)

35

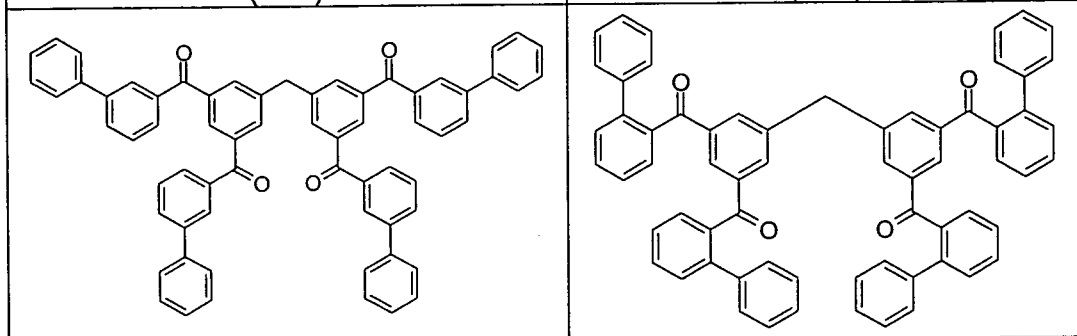
5



(117)

(118)

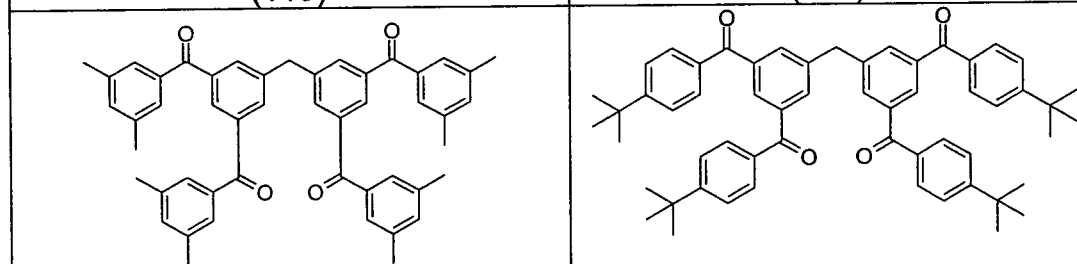
10



(119)

(120)

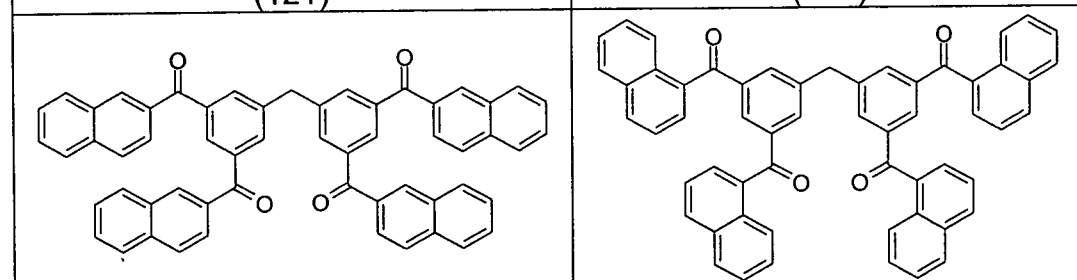
15



(121)

(122)

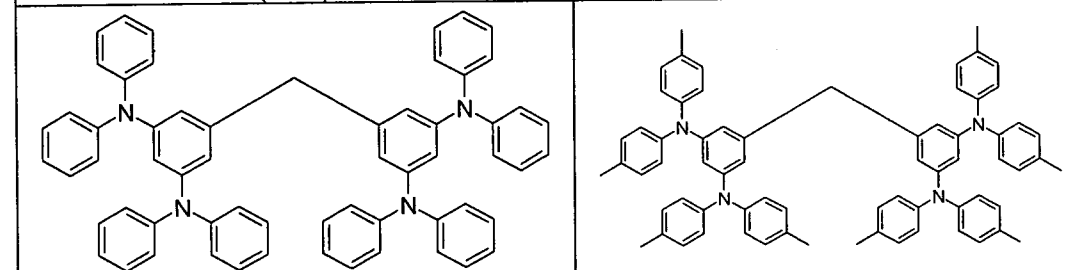
20



(123)

(124)

25



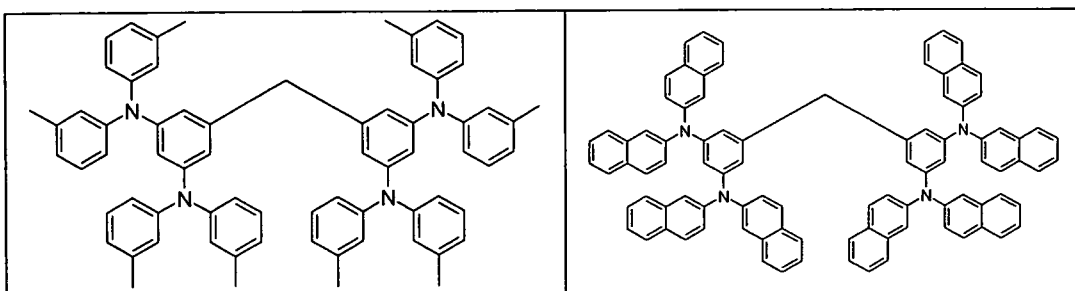
(125)

(126)

30

35

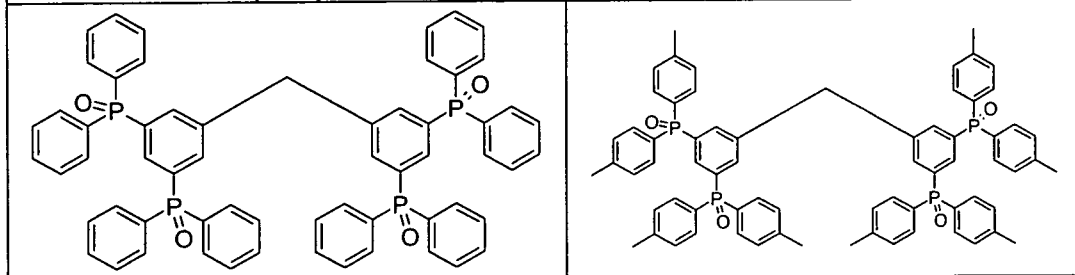
5



(127)

(128)

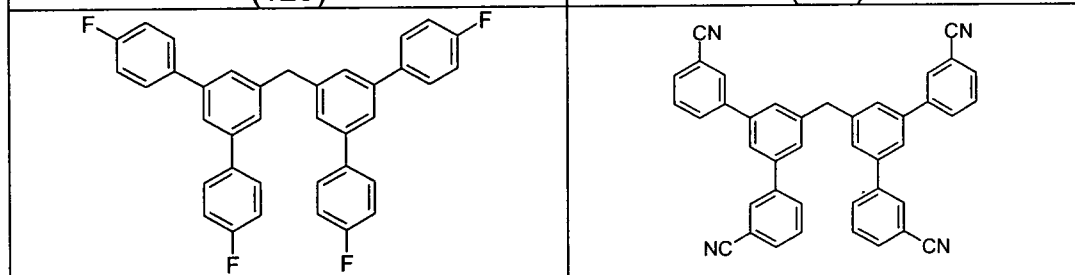
10



(129)

(130)

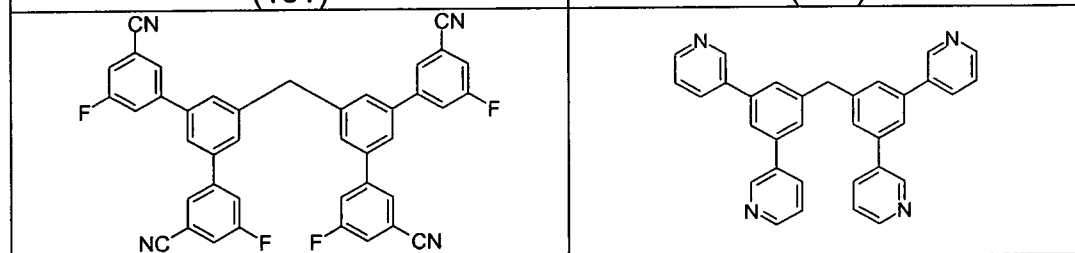
15



(131)

(132)

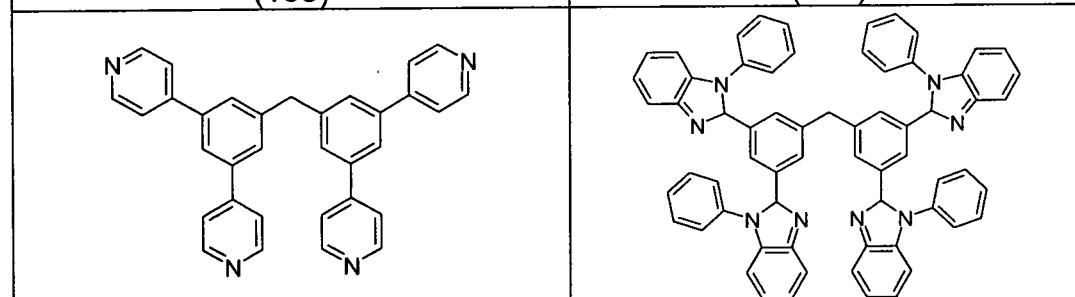
20



(133)

(134)

25



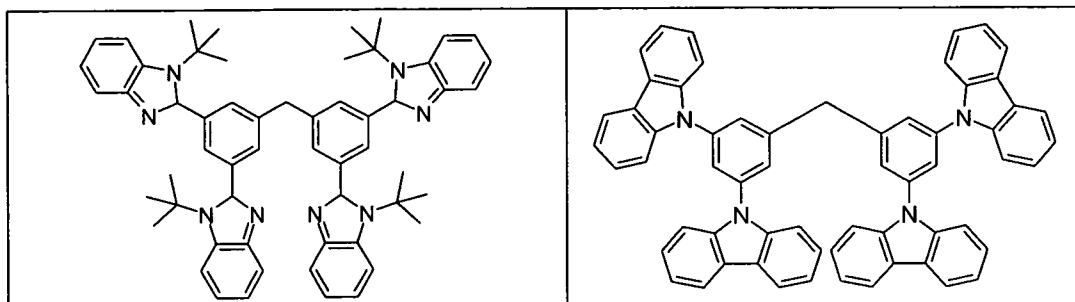
(135)

(136)

30

35

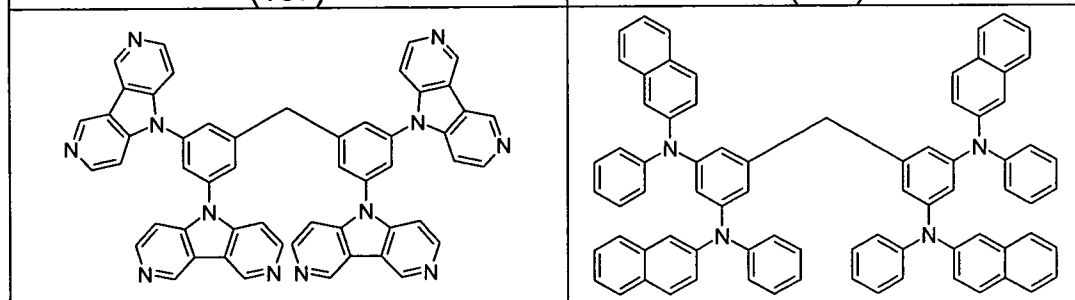
5



(137)

(138)

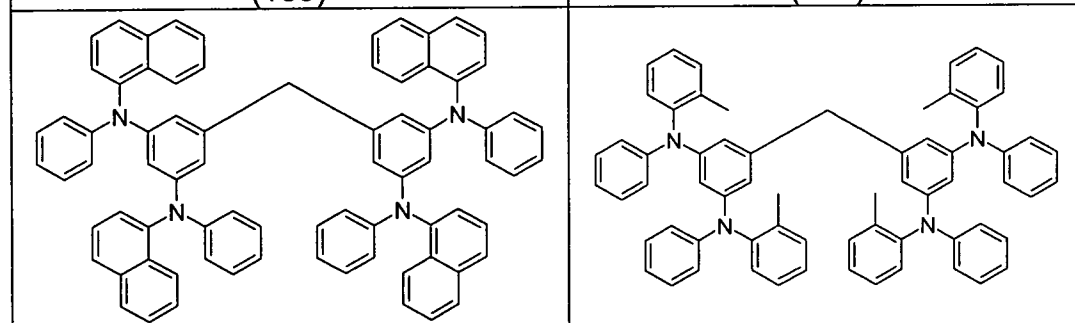
10



(139)

(140)

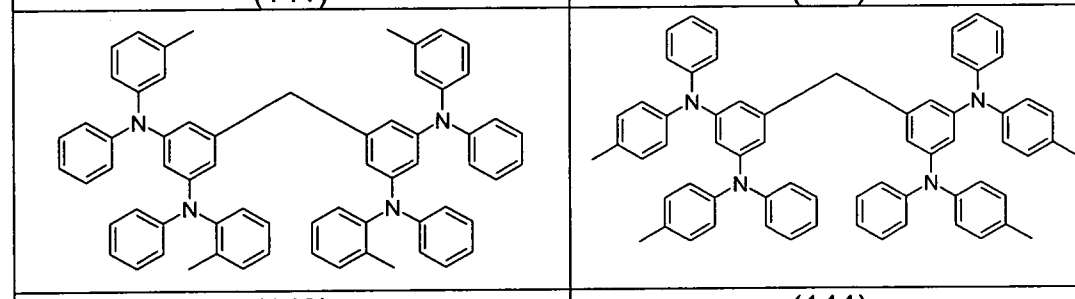
15



(141)

(142)

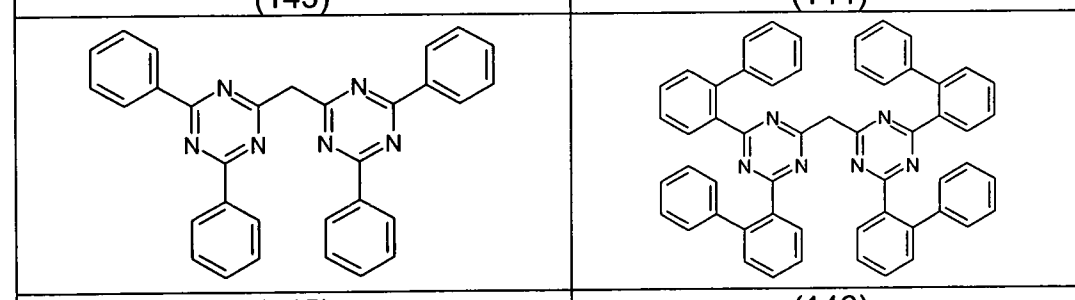
20



(143)

(144)

25



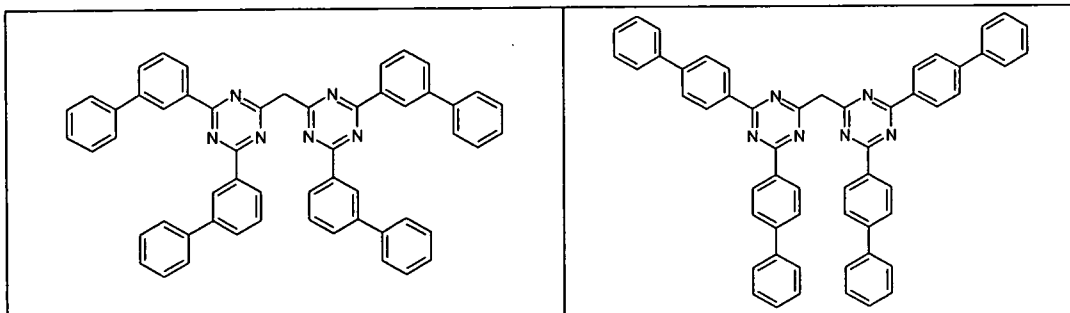
(145)

(146)

30

35

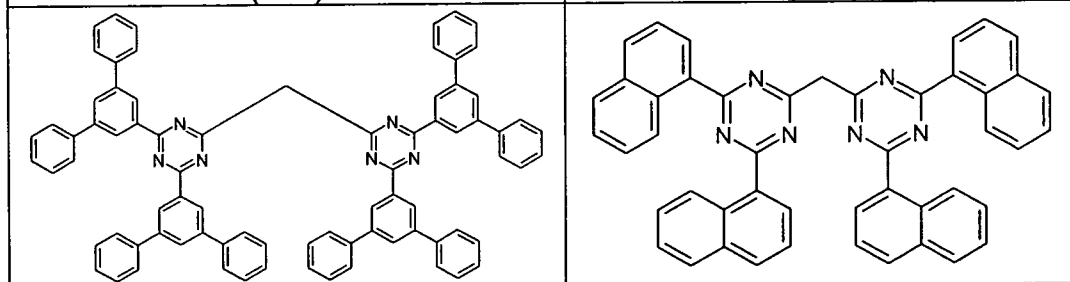
5



(147)

(148)

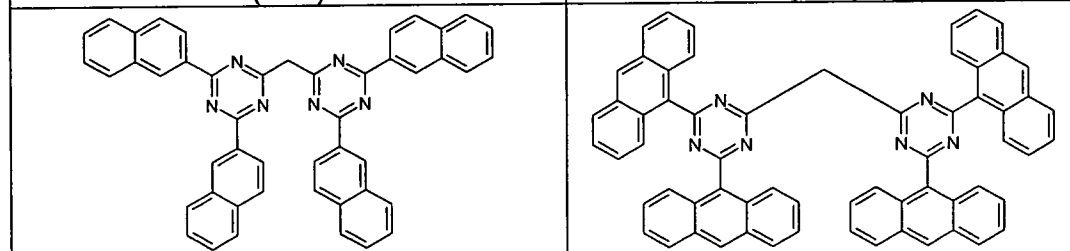
10



(149)

(150)

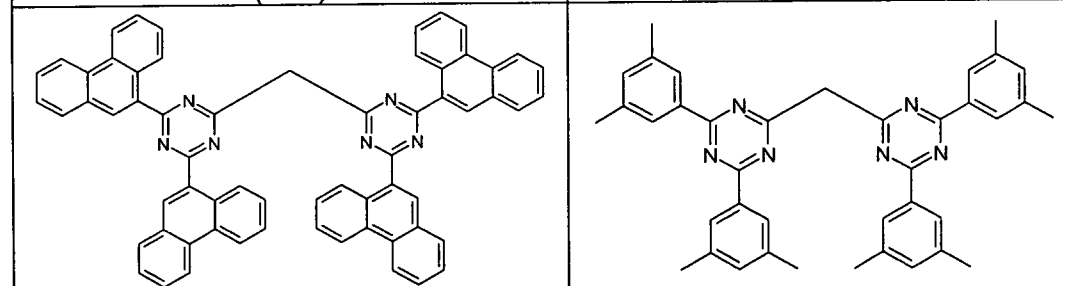
15



(151)

(152)

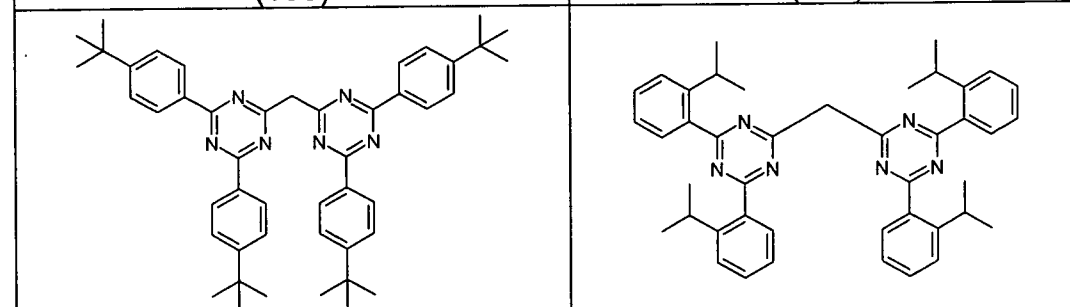
20



(153)

(154)

25



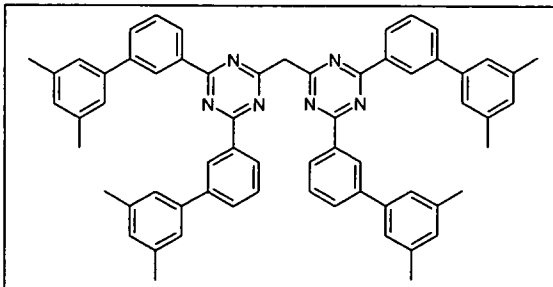
(155)

(156)

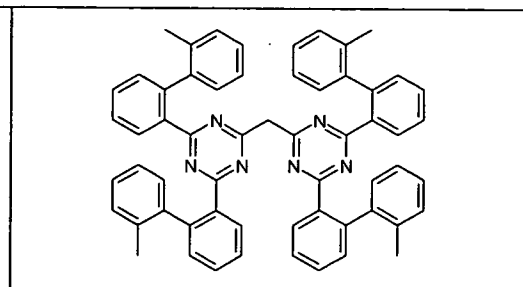
30

35

5

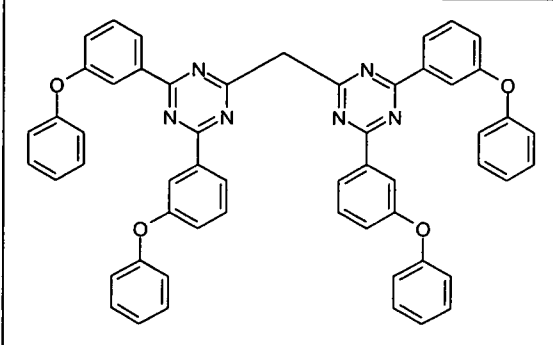


(157)

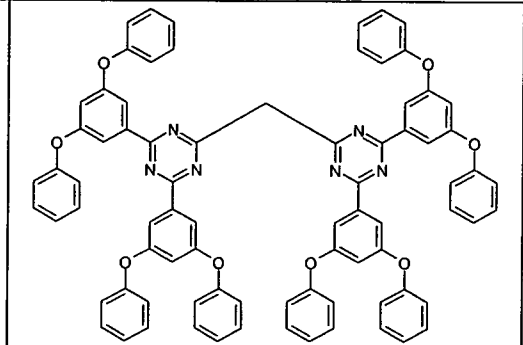


(158)

10

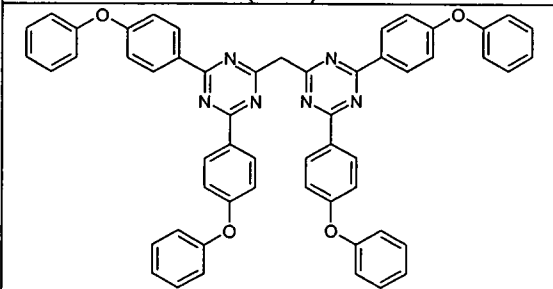


(159)

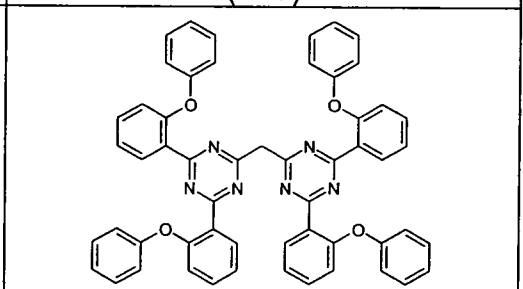


(160)

15

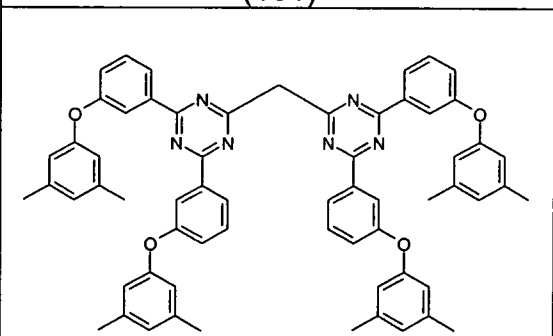


(161)

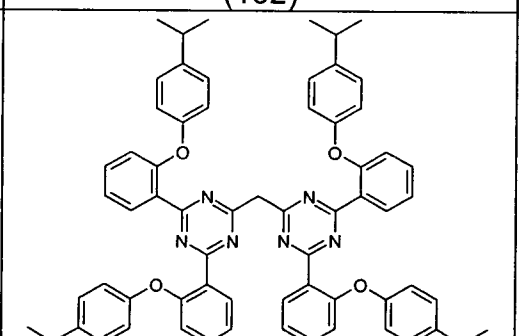


(162)

20



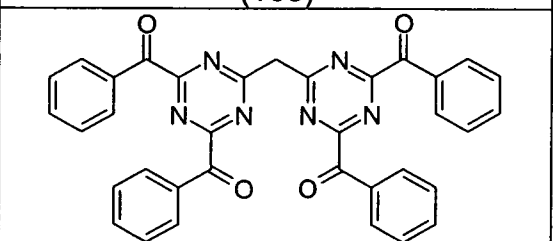
(163)



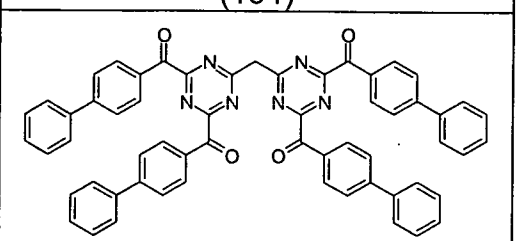
(164)

25

30



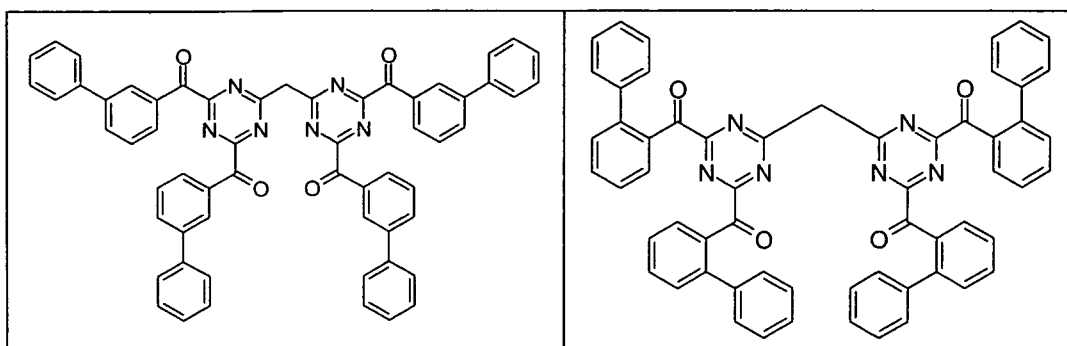
(165)



(166)

35

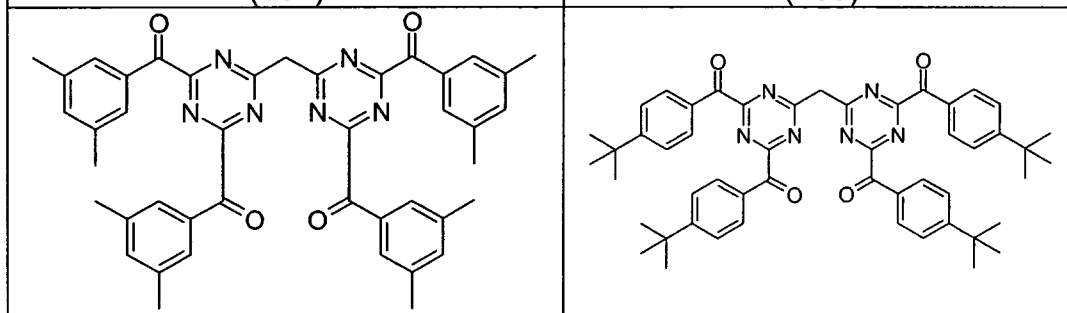
5



(167)

(168)

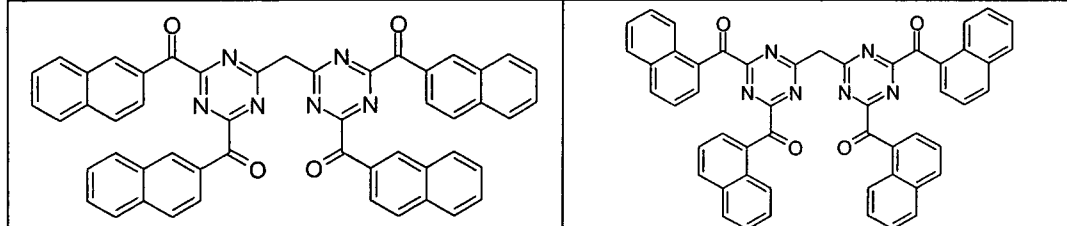
10



(169)

(170)

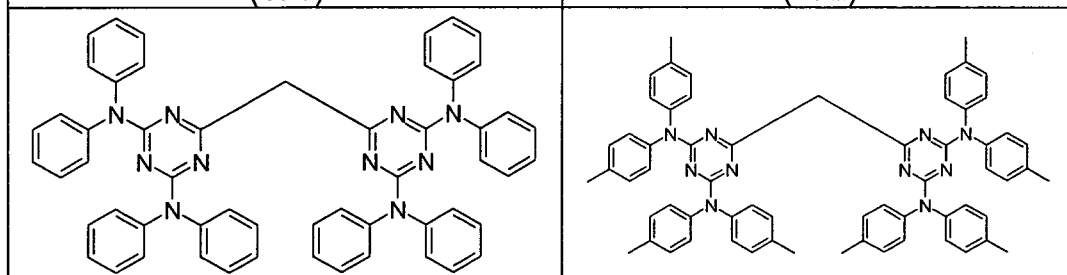
15



(171)

(172)

20

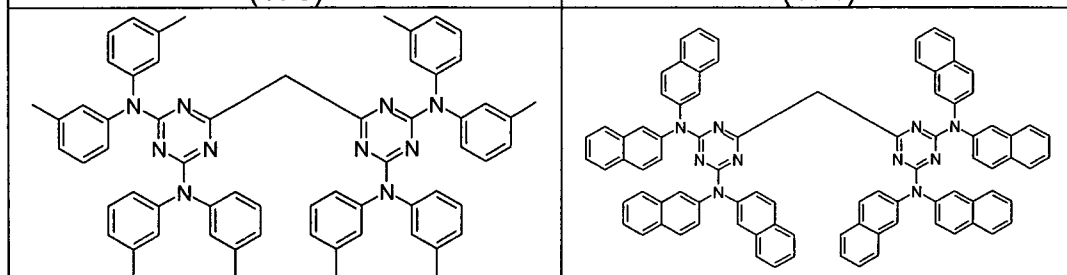


(173)

(174)

25

30

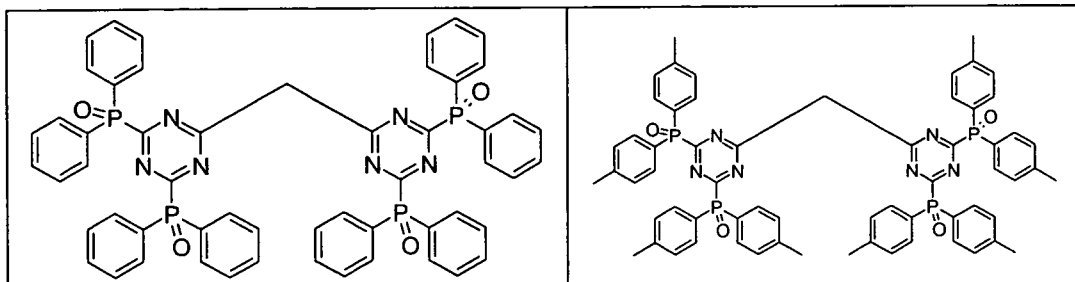


(175)

(176)

35

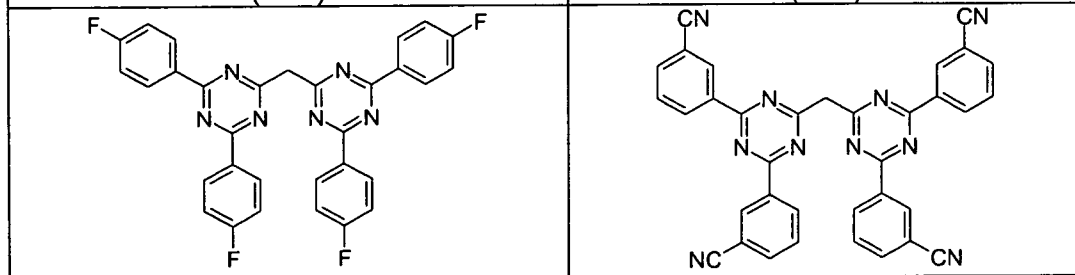
5



(177)

(178)

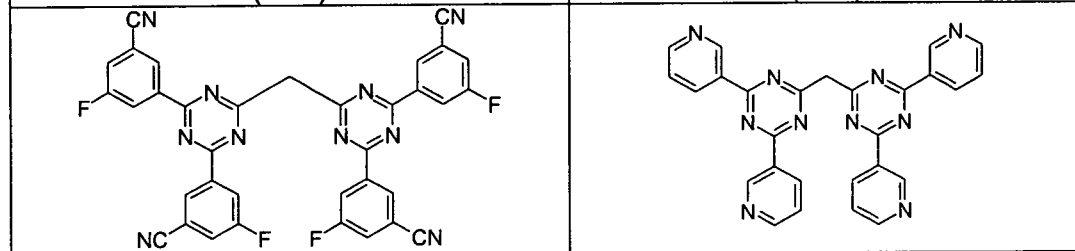
10



(179)

(180)

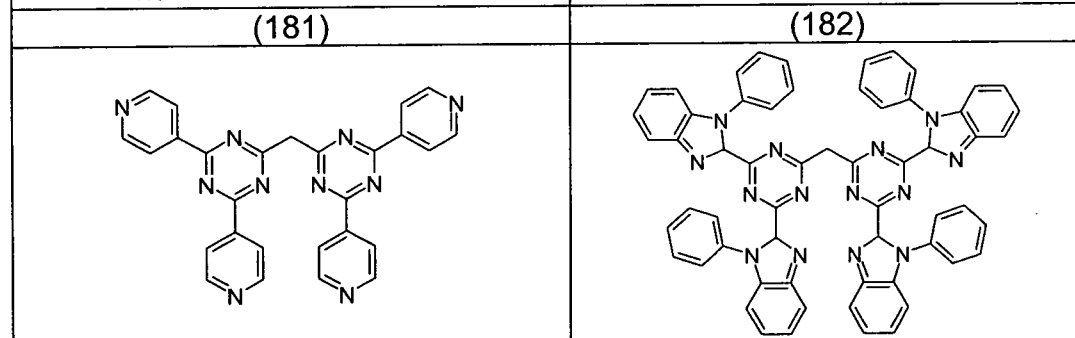
15



(181)

(182)

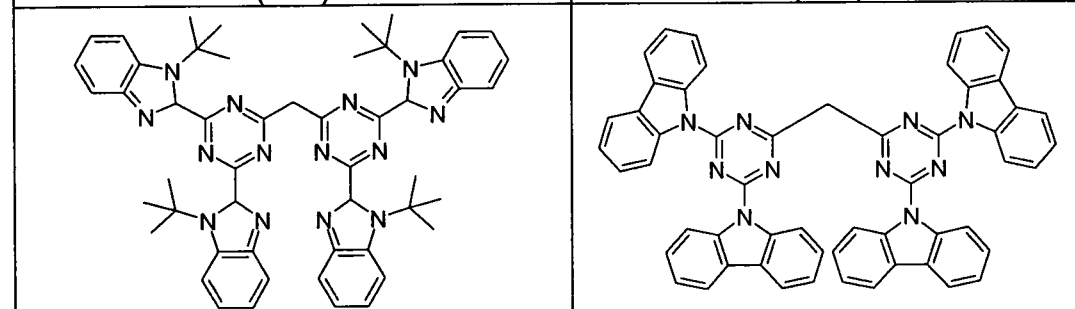
20



(183)

(184)

25



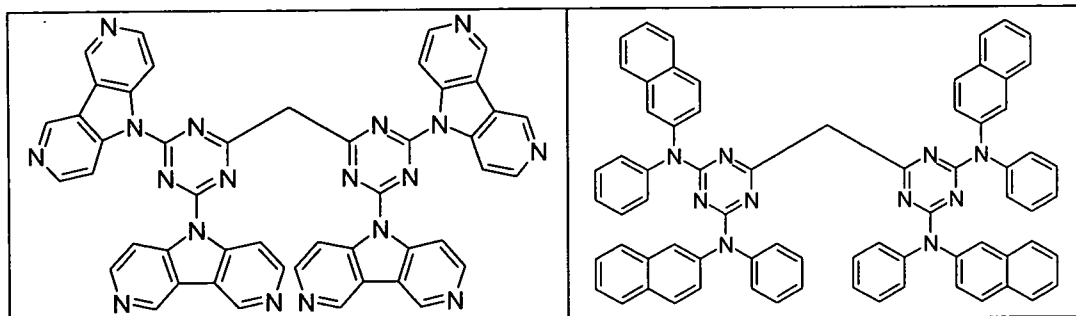
(185)

(186)

30

35

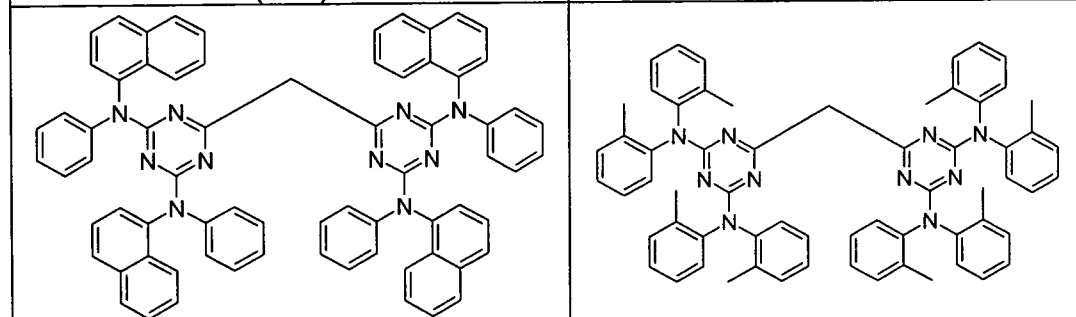
5



(187)

(188)

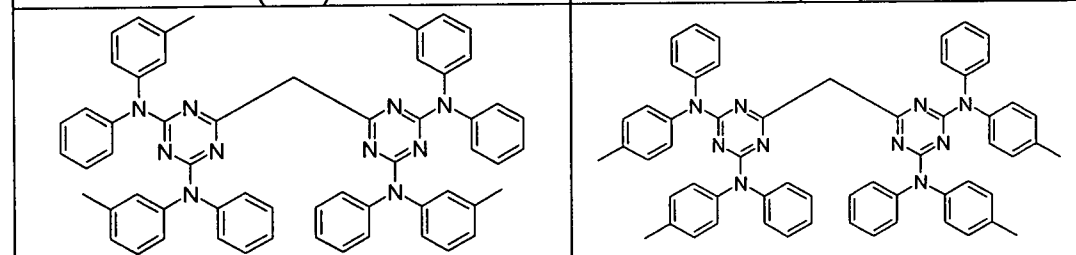
10



(189)

(190)

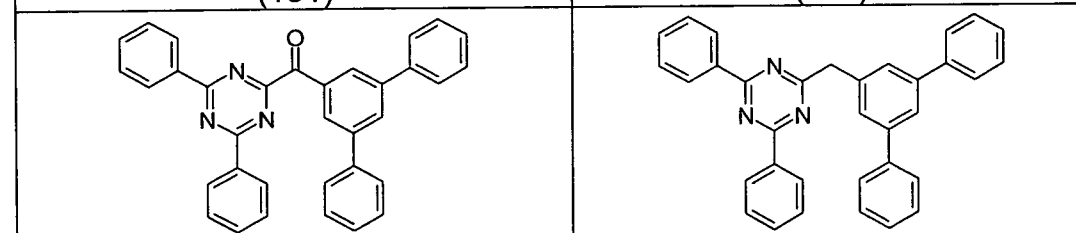
15



(191)

(192)

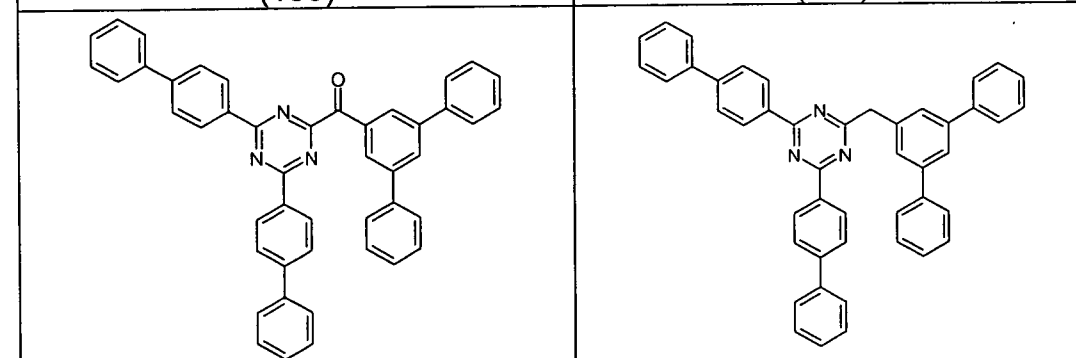
20



(193)

(194)

25

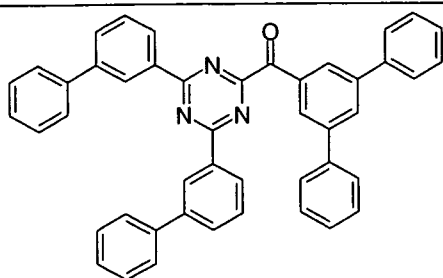


(195)

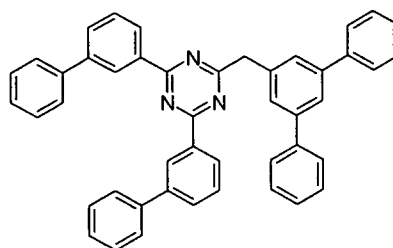
(196)

35

5

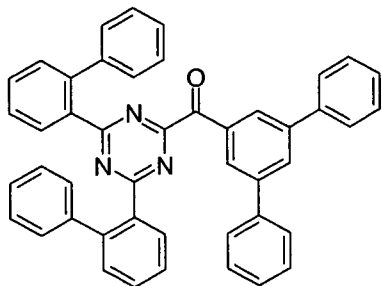


(197)

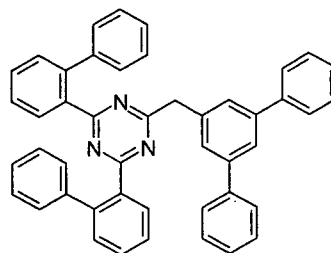


(198)

10

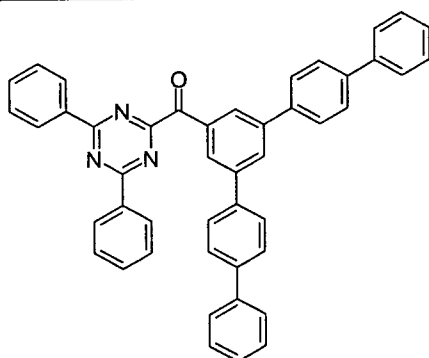


(199)

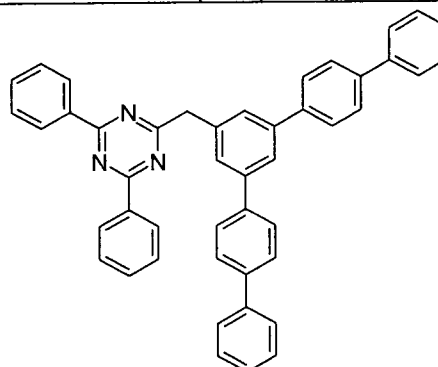


(200)

15



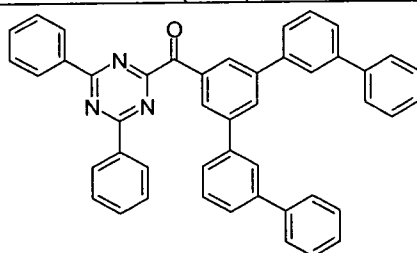
(201)



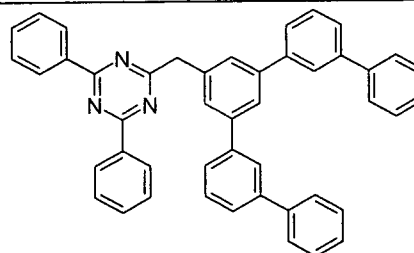
(202)

20

25

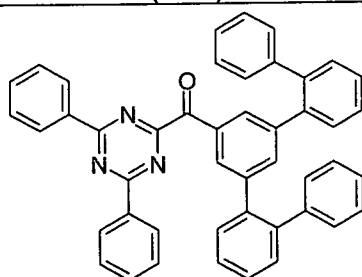


(203)

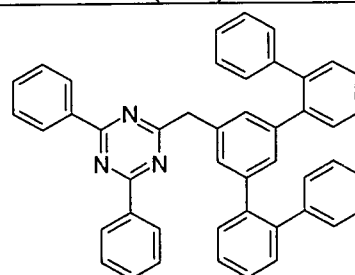


(204)

30



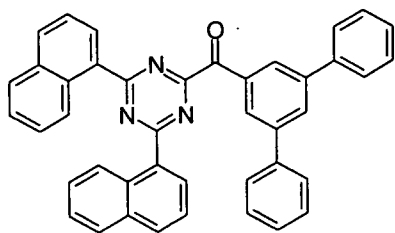
(205)



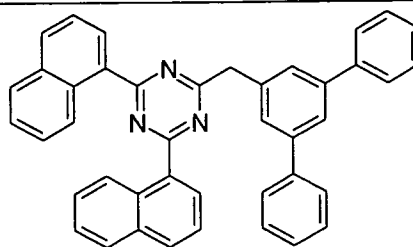
(206)

35

5

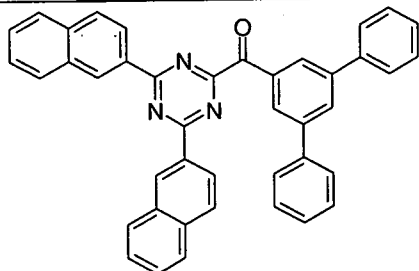


(207)

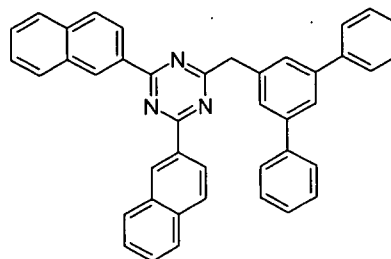


(208)

10

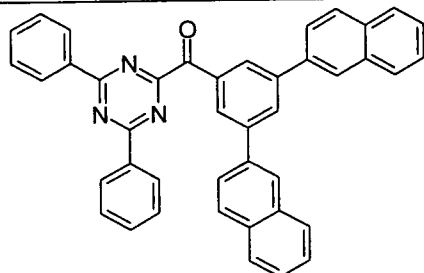


(209)

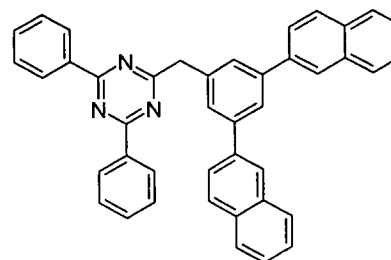


(210)

15

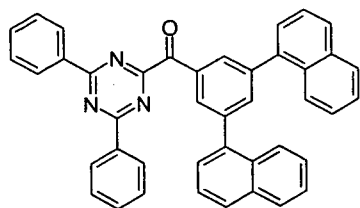


(211)

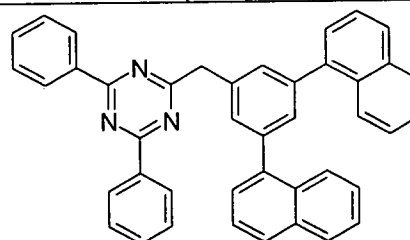


(212)

20

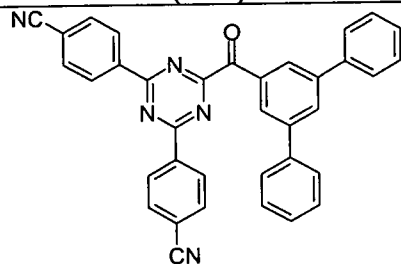


(213)

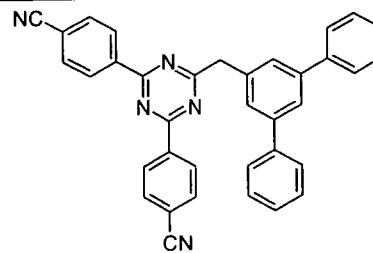


(214)

25



(215)

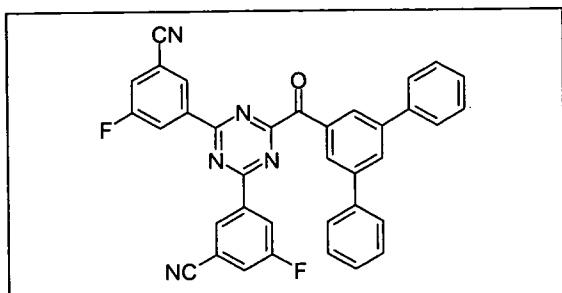


(216)

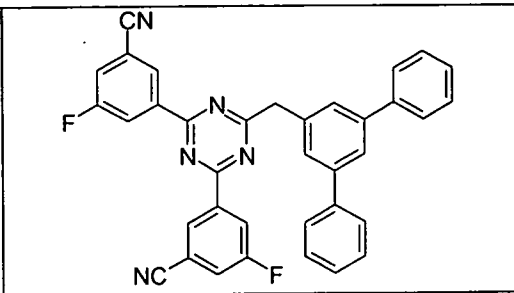
30

35

5

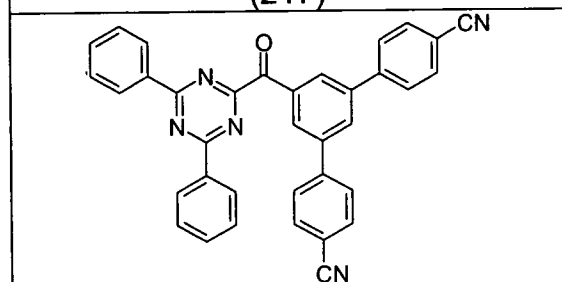


(217)

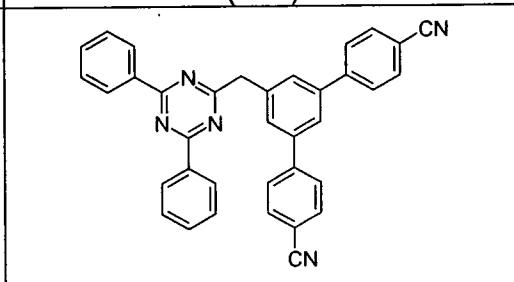


(218)

10

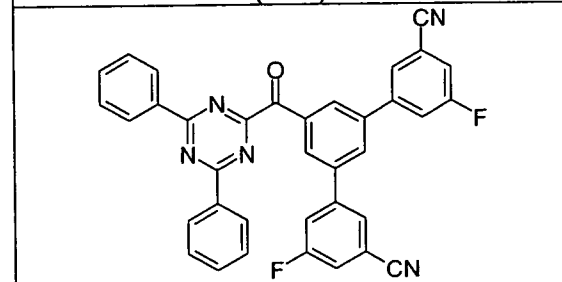


(219)

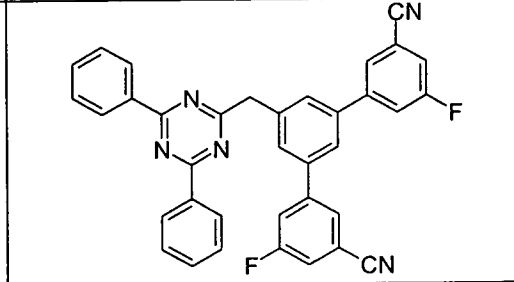


(220)

15

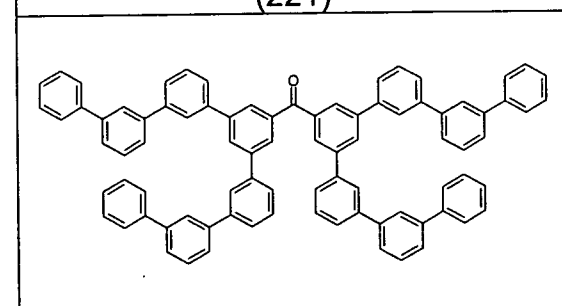


(221)

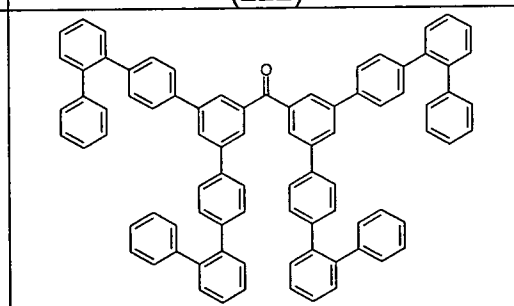


(222)

20



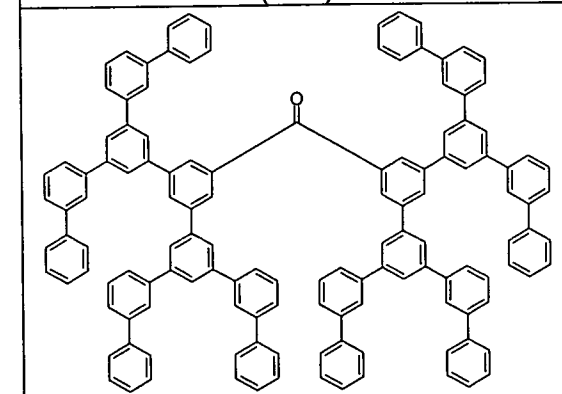
(223)



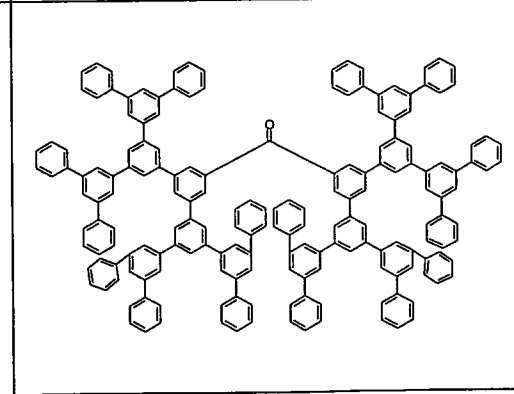
(224)

25

30



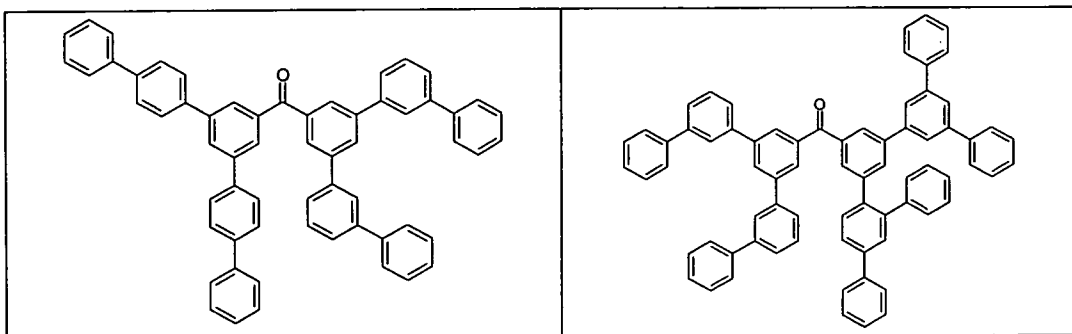
(225)



(226)

35

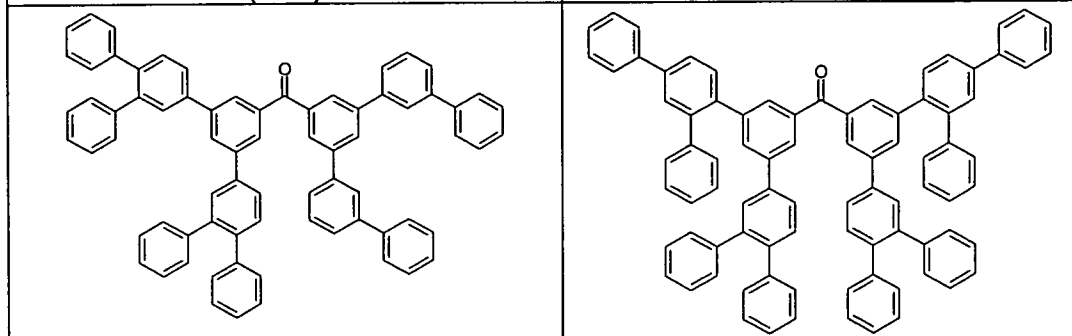
5



(227)

(228)

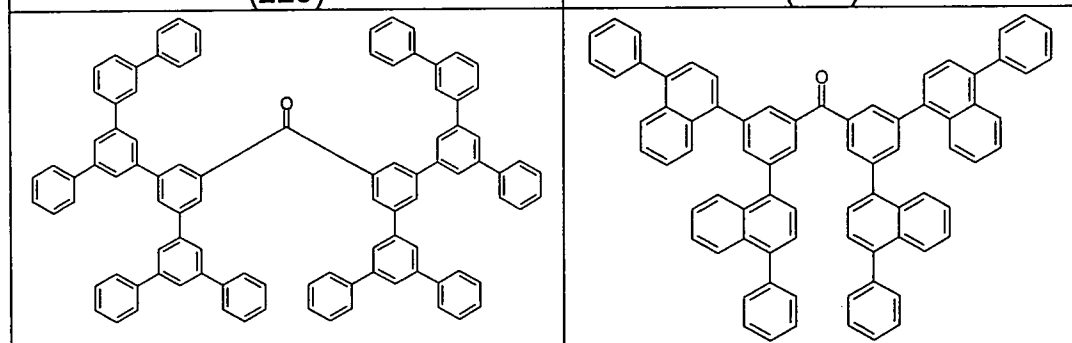
10



(229)

(230)

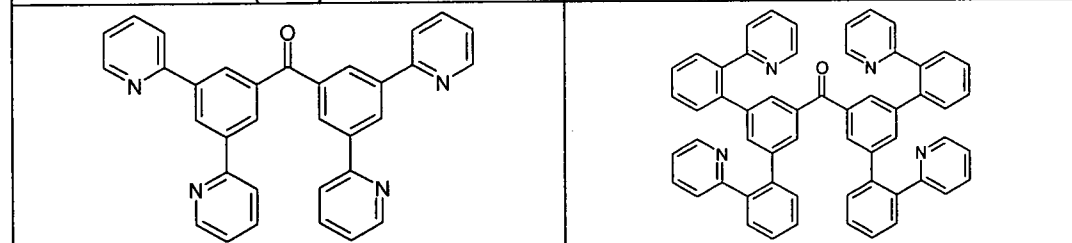
15



(231)

(232)

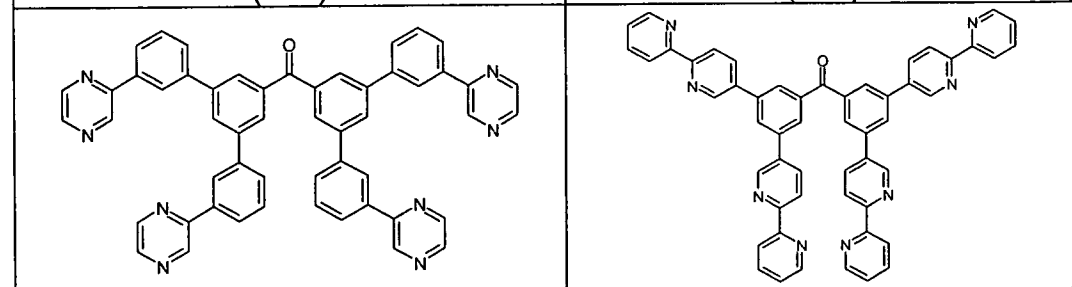
20



(233)

(234)

25



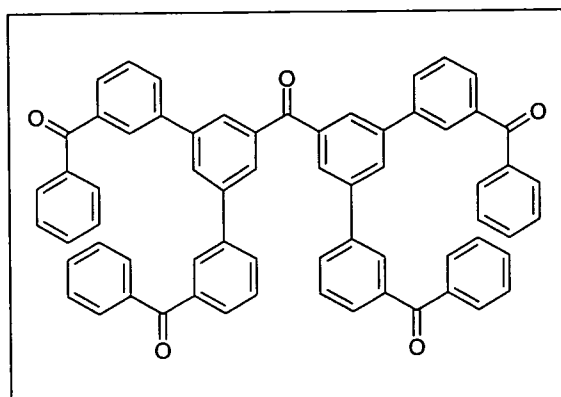
(235)

(236)

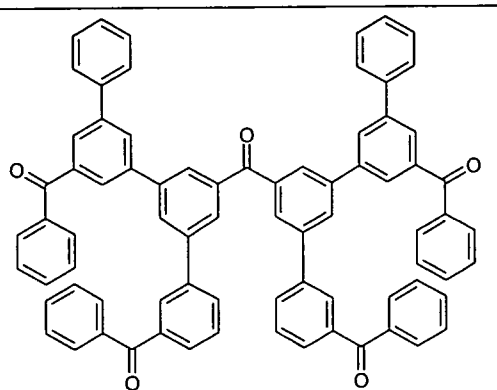
30

35

5

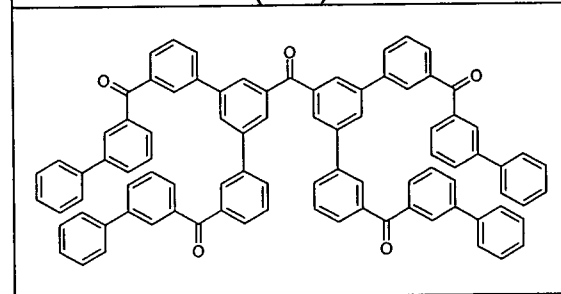


(237)

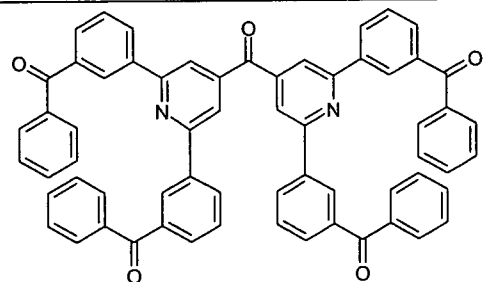


(238)

10

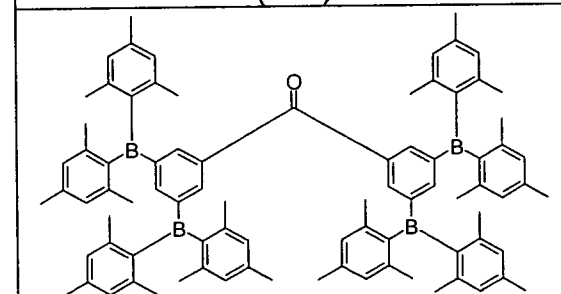


(239)

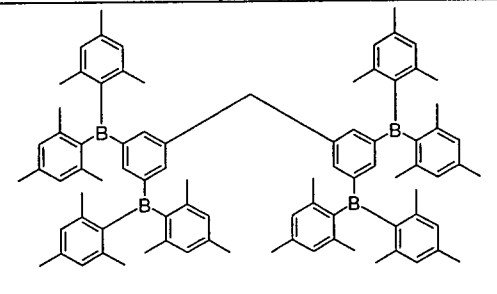


(240)

15

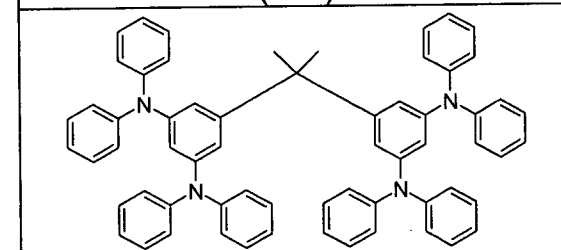


(241)

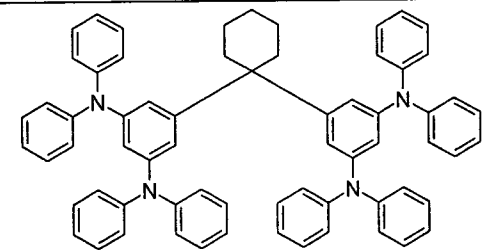


(242)

20



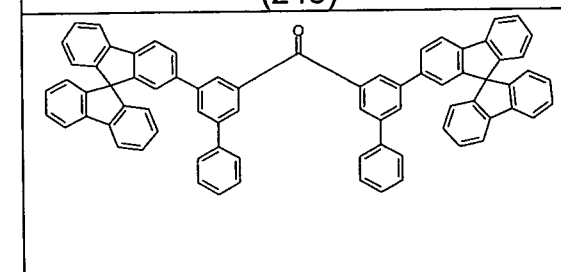
(243)



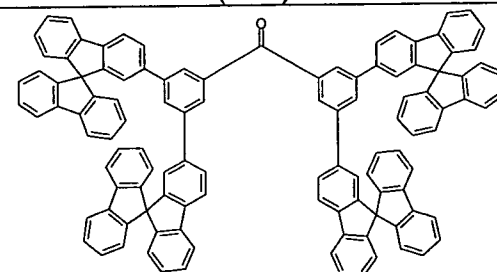
(244)

25

30

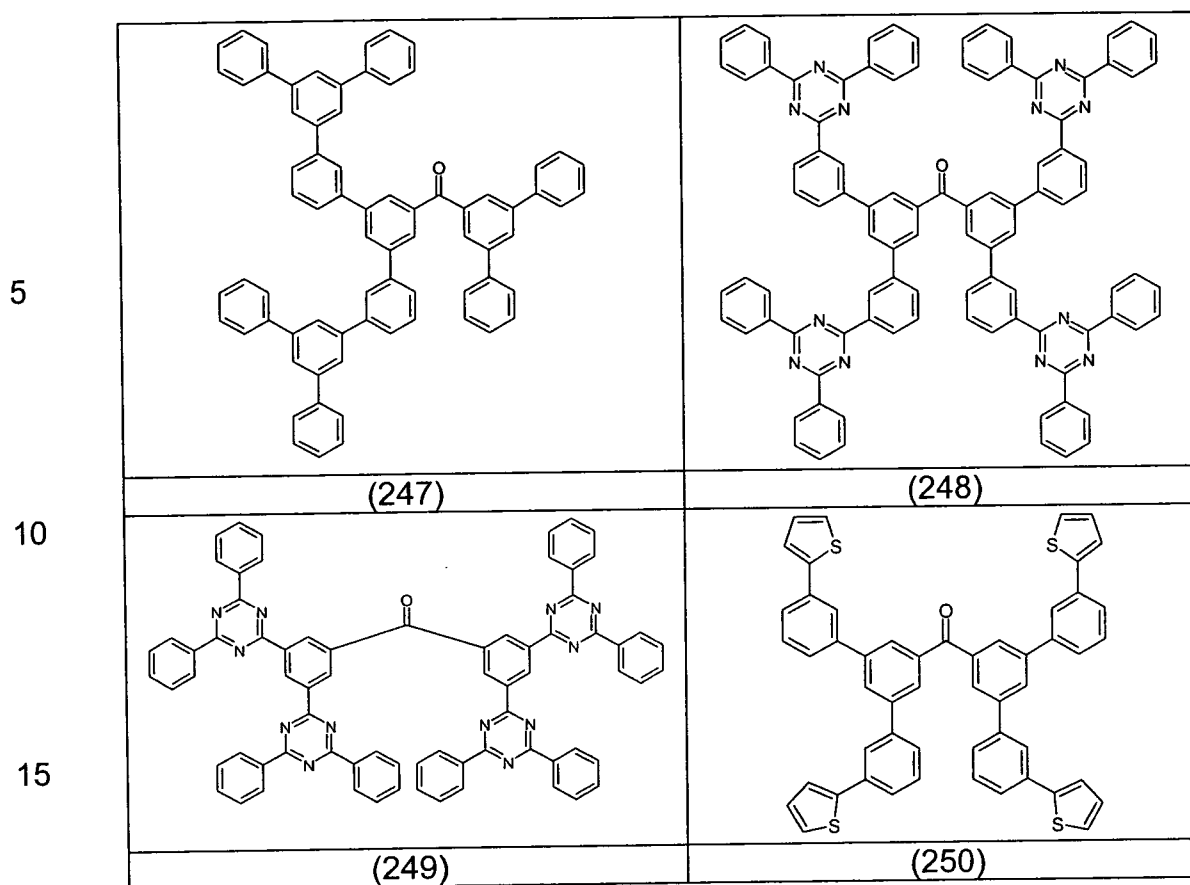


(245)



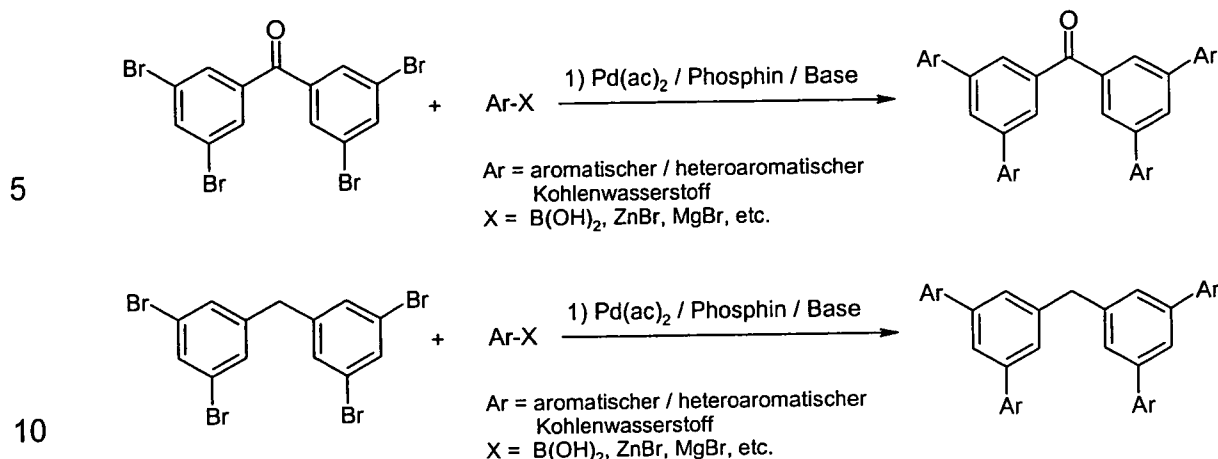
(246)

35



Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß
 20 Formel (19) bis (22) können nach den im Folgenden beschriebenen, dem
 Fachmann allgemein bekannten Syntheseschritten dargestellt werden. Als
 Ausgangsverbindung zu symmetrisch substituierten erfindungsgemäßen
 Verbindungen können z. B. 3,3',5,5'-Tetrabrombenzophenon (*Eur. J. Org.*
Chem. **2006**, 2523-2529) oder Bis(3,5-dibromphenyl)methan (*J. Org.*
 25 *Chem.* **1994**, 59, 7701-7703) dienen. Diese Tetrabromide können nach
 dem Fachmann bekannten Methoden umgewandelt werden. Die
 palladiumkatalysierte Umsetzung mit Boronsäuren bzw. Boronsäure-
 derivaten (Suzuki-Kupplung) oder die palladiumkatalysierte Umsetzung mit
 Organozinkverbindungen (Negishi-Kupplung) führt zu erfindungsgemäßen
 30 aromatischen oder heteroaromatischen Verbindungen (Schema 1). Ein
 weiteres Verfahren zur Herstellung von 3,3',5,5'-Tetrabrombenzophenon
 besteht in der Monolithierung von 1,3,5-Tribrombenzol, gefolgt von
 Umsetzung mit N,N-Dimethylcarbonylchlorid, wie hinten für die Vorstufe
 1 im Detail beschrieben ist.

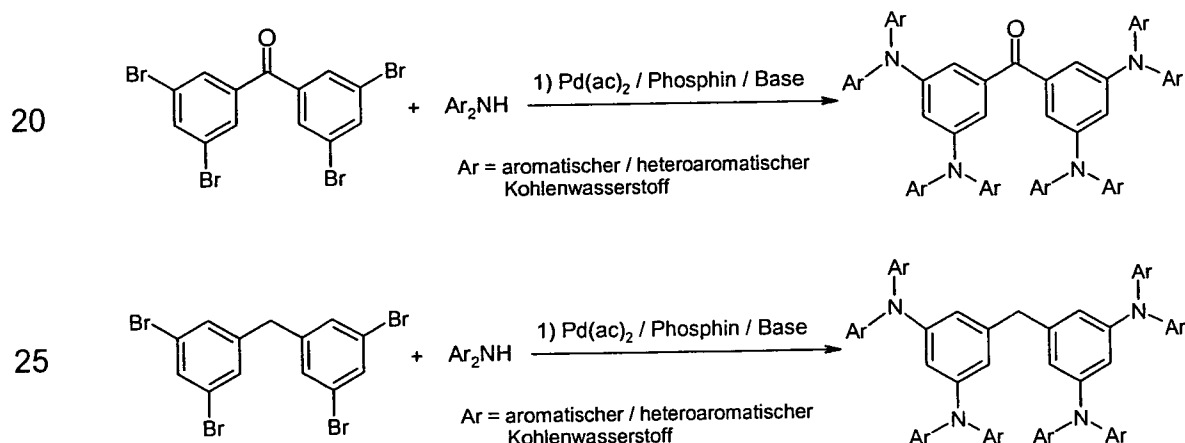
Schema 1



Die palladiumkatalysierte Umsetzung mit Aminen (Hartwig-Buchwald-Kupplung) führt zu erfindungsgemäßen aromatischen oder heteroaromatischen Aminen (Schema 2).

15

Schema 2



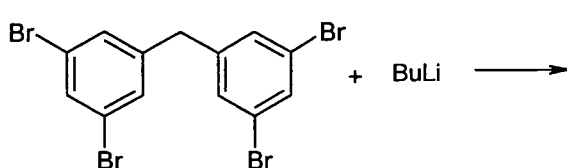
Die Bromfunktion kann durch Transmetallierung mit Organolithiumverbindungen bzw. Grignard-Verbindungen in eine elektrophile Gruppe überführt werden, die dann mit einer Vielzahl von Elektrophilen, wie z. B. Aryl-Bor-Halogeniden, Aldehyden, Ketonen, Nitrilen, Estern, Halogenestern, Kohlendioxid, Arylphosphinhalogeniden, Halogensulfinsäuren, Halogenarylsulfonsäuren, etc., gekoppelt werden, wobei die so erhaltenen Verbindungen erfindungsgemäße Endprodukte oder aber Intermediate

35

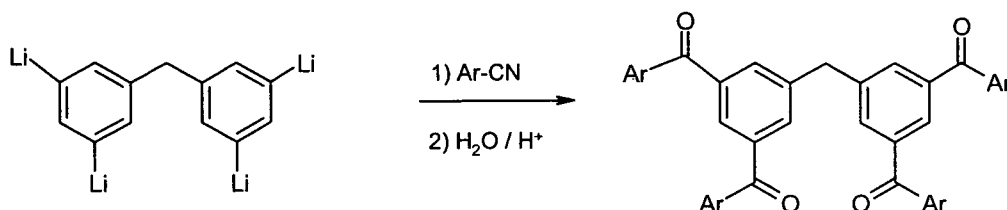
sein können, die weiter umgesetzt werden können. Dies ist exemplarisch am Beispiel der Herstellung eines erfindungsgemäßen Ketons und eines Phosphinoxids verdeutlicht (Schema 3).

Schema 3

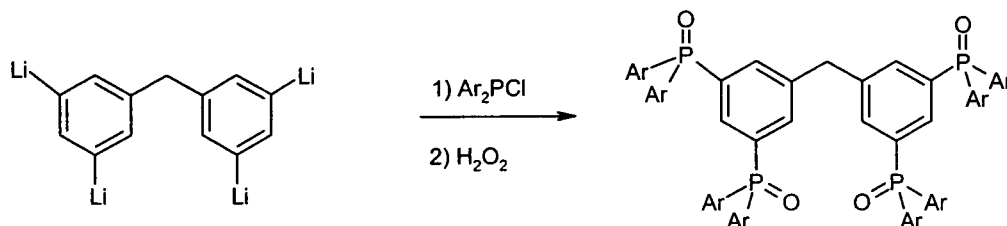
5



10



15



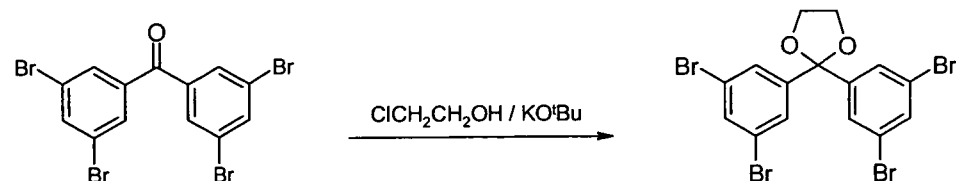
20

In Verbindungen, in denen die Gruppe Y für C=O steht, muss zunächst vor der Umsetzung mit einer Organolithiumverbindung oder einer Grignard-Verbindung eine Schutzgruppe eingeführt werden, die am Ende der Reaktion wieder abgespalten werden kann. Geeignete Schutzgruppen für Carbonylfunktionen sind dem Fachmann der organischen Synthese bekannt. Eine geeignete Schutzgruppe ist beispielsweise 1,3-Dioxolan (Schema 4), welches durch Umsetzung mit 2-Chlorethanol und Kalium-*tert*-butanolat in Dimethylformamid eingeführt werden kann.

25

Schema 4

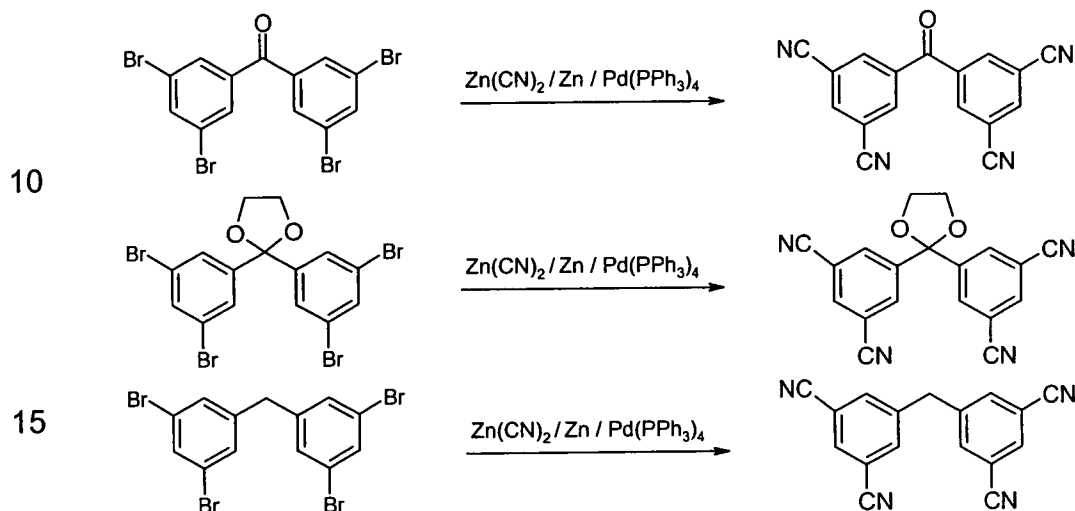
30



35

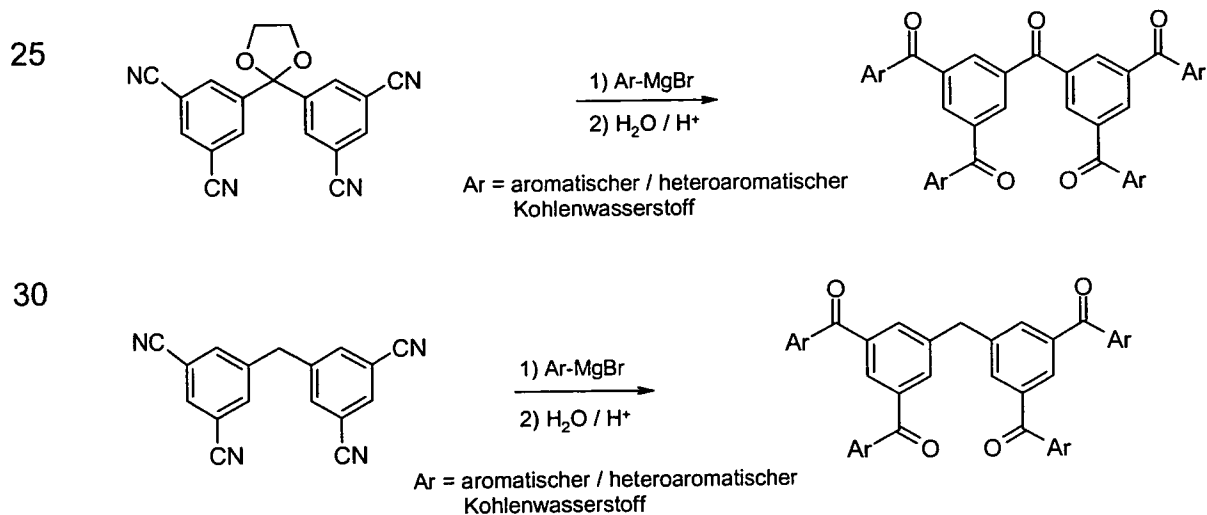
Die Bromfunktion kann durch Einwirkung eines Cyanids, beispielsweise Zinkcyanid in Anwesenheit von Zink und Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium in Dimethylacetamid, in eine Nitrilfunktion überführt werden (Schema 5).

5 Schema 5



20 Durch Umsetzung der Nitrilfunktion mit Grignard-Verbindungen und anschließende saure Hydrolyse können daraus erfindungsgemäße Ketone hergestellt werden (Schema 6).

Schema 6

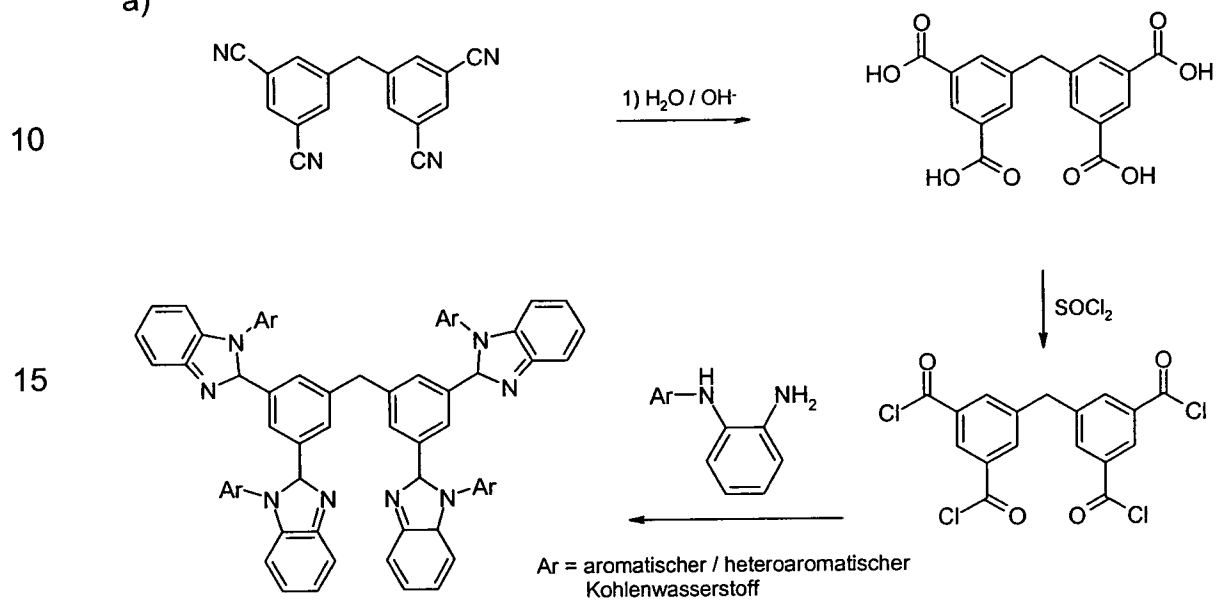


Eine weitere Möglichkeit ist die basische Hydrolyse der Nitrilfunktion zur Carbonsäure, welche durch weitere Umsetzung mit Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid und durch weitere Umsetzung mit geeigneten Diaminen in erfindungsgemäße Benzimidazolderivate überführt werden kann (Schema 7).

5

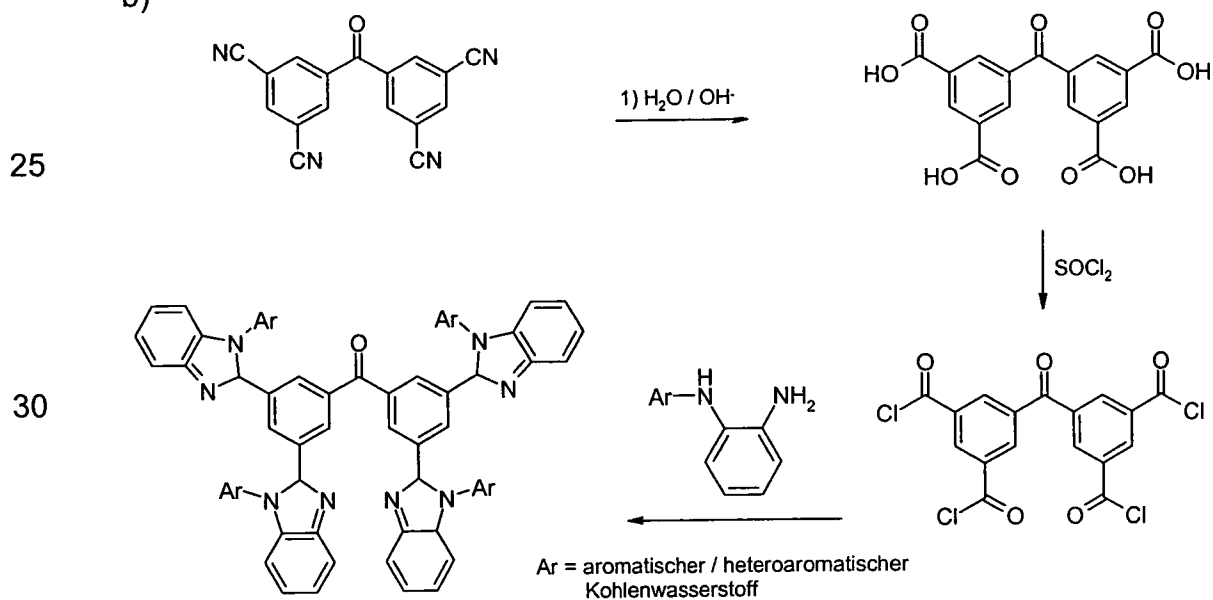
Schema 7

a)



20

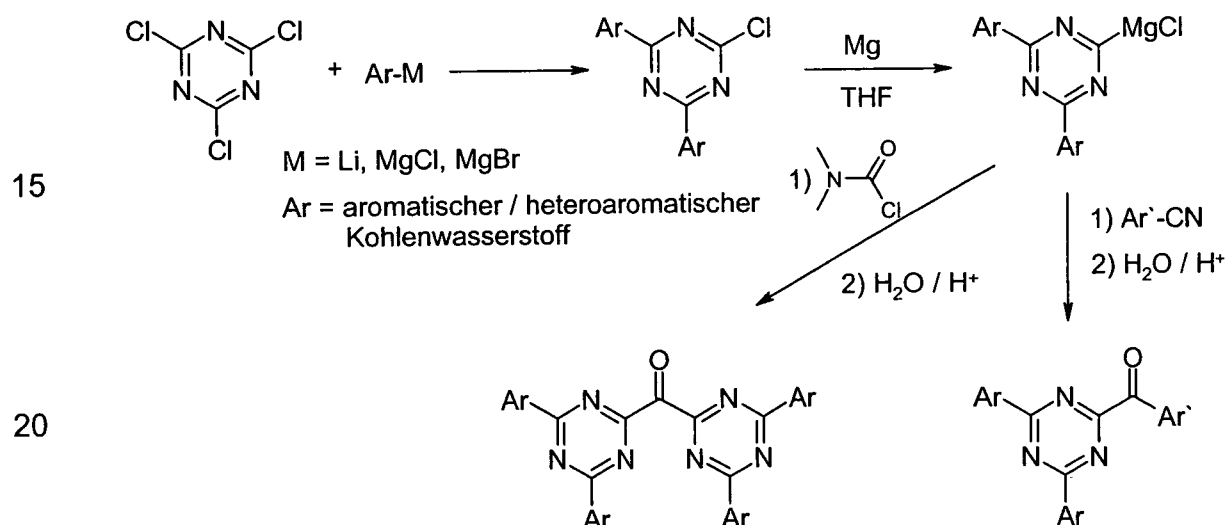
b)



35

Die Darstellung von Triazin-Aryl- bzw. Bis-Triazin-2,4,6-tri-
 5 gehend von Cyanurchlorid erfolgen, welches in Anlehnung an EP 810453
 in das 1-Chlor-3,5-diaryltriazin überführt werden kann, das konsekutiv
 gemäß US 2959589 durch Einwirkung von Magnesium in THF in das 3,5-
 Diaryltriazin-1-magnesiumchlorid überführt werden kann, welches mit
 geeigneten Elektrophilen wie Nitrilen bzw. Carbamidsäurechloriden
 umgesetzt werden kann, wobei aus den so erhaltenen Additions-
 verbindungen durch saure Hydrolyse die gewünschten Ketone hervor-
 gehen (Schema 8).

10 Schema 8



Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung
 25 der Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formeln (19) bis (22)
 umfassend die Kupplung von einem substituierten oder unsubstituierten
 Bis(3,5-dibrombenzophenon) mit einer aromatischen oder heteroaroma-
 tischen Boronsäure oder einem entsprechenden Boronsäurederivat unter
 Metallkatalyse oder mit einem primären oder sekundären aromatischen
 30 Amin unter Metallkatalyse oder mit einem Metallcyanid unter Metall-
 katalyse.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere
 35 Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod,
 Triflat, Tosylat, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind,

können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere, Polymere oder als Kern von Dendrimern Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität.

5

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1), wobei ein oder mehrere Reste R^1 bis R^4 Bindungen zwischen den Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) im Dimer, Trimer, Tetramer bzw. Pentamer bzw. Bindungen der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellen oder wobei diese Bindung über Substituenten an den Gruppen R erfolgt. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche mindestens sechs Einheiten gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) aufweist. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere oder Polymere können linear oder verzweigt sein.

10

15

20

Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) in Dimeren, Trimeren, Tetrameren, Pentameren, Oligomeren und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben beschrieben. Bevorzugte Wiederholeinheiten sind daher auch hier die Einheiten gemäß Formel (19) bis (22).

25

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- oder trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder auch mehreren

30

35

dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 07/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 06/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere Triarylammin-Derivate.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) oder ein entsprechendes Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer oder Polymer und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein fluoreszierender oder phosphoreszierender Dotand sein, wenn die Verbindung der Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) als Matrixmaterial verwendet wird. Geeignete fluoreszierende und phosphoreszierende Dotanden sind unten im Zusammenhang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt und sind auch für die erfindungsgemäßen Mischungen bevorzugt. Die weitere Verbindung kann auch ein Dotierstoff sein, wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) eine Lochtransport- oder Elektronentransportverbindung ist. Geeignete Dotierstoffe sind unten im Zusammenhang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Lösungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder ein entsprechendes Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer oder Polymer und mindestens ein organisches Lösemittel. Derartige Lösungen sind erforderlich für die Herstellung der organischen elektronischen Vorrichtung aus Lösung, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) und entsprechende Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen Feld-Effekt-

Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) oder
5 organischen Photorezeptoren.

Abhängig von der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten eingesetzt.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) bzw. entsprechender Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Dabei gelten die oben
15 genannten bevorzugten Ausführungsformen auch für die Verwendung der Verbindungen in organischen elektronischen Vorrichtungen.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind elektronische Vorrichtungen, insbesondere die oben genannten elektronischen
20 Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) bzw. ein entsprechendes Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer, Polymer oder Dendrimer, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass
25 mindestens eine organische Schicht, die eine emittierende Schicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) oder ein entsprechendes Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthält. Dabei gelten die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen auch
30 für die organischen elektronischen Vorrichtungen.

Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten,
35

Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Elektronenblockierschichten, Exzitonenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Weiterhin können die Schichten, insbesondere die Ladungstransportschichten, auch dotiert sein. Die Dotierung der Schichten kann für einen verbesserten Ladungstransport vorteilhaft sein. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und die Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen abhängt und insbesondere auch von der Tatsache, ob es sich um eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtung handelt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten, wobei mindestens eine organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) enthält. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten 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 und die blaues und gelbes, orange oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). Ebenso eignen sich für weiße Emission Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindungen in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Bei einem Matrixmaterial für phosphoreszierende Verbindungen steht Y bevorzugt für C=O und/oder eine oder mehrere Gruppen R stehen für C(=O)Ar, S(=O)Ar, S(=O)₂Ar,

P(=O)Ar₂ oder N-Carbazolyl. Insbesondere steht die Gruppe Y für C=O. Bei einem Matrixmaterial für fluoreszierende Verbindungen stehen bevorzugt eine oder mehrere Gruppen R für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, insbesondere für ein aromatisches Ringsystem enthaltend Anthracen. Die Gruppe Y steht dann bevorzugt für C(R¹)₂.

Unter einem Matrixmaterial wird in einem System aus Matrix und Dotand diejenige Komponente verstanden, die in dem System im höheren Anteil vorliegt. Bei einem System aus einer Matrix und mehreren Dotanden wird als Matrix diejenige Komponente verstanden, deren Anteil der höchste in der Mischung ist. Es kann auch eine Mischung aus mehreren Matrixmaterialien verwendet werden.

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, kann sie in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt werden. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1, insbesondere aus einem angeregten Tripletzustand. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen insbesondere alle lumineszierenden Iridium- und Platinkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen verstanden werden. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) und der emittierenden Verbindung enthält dann zwischen 99 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Bevorzugt ist auch die Verwendung mehrerer Matrixmaterialien als Mischung. Dabei ist insbesondere eine Komponente dieser Mischung eine

lochtransportierende Verbindung und eine weitere Komponente der Mischung eine elektronentransportierende Verbindung. Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) eine elektronentransportierende Verbindung ist, wenn also beispielsweise die Gruppe Y für C=O und/oder die Gruppen R für C(=O)Ar oder für aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme stehen, wird diese Verbindung bevorzugt in Kombination mit einem lochtransportierenden Matrixmaterial verwendet. Bevorzugte lochleitende Matrixmaterialien sind Triarylamine und Carbazol-derivate. Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) eine lochleitende Verbindung ist, wenn also beispielsweise die Gruppe Y für C(R¹)₂ und die Gruppen R für N(Ar)₂ stehen, wird diese Verbindung bevorzugt in Kombination mit einem elektronentransportierenden Matrixmaterial verwendet. Bevorzugte elektronentransportierende Matrixmaterialien sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide, aromatische Sulfoxide, aromatische Sulfone und Triazin-derivate.

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

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614 und WO 05/033244 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 Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

35

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (19) bis (22) als Matrixmaterial für fluoreszierende Verbindungen eingesetzt wird, beträgt der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 Vol.-%. Entsprechend

5 beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.1 und 20.0 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 0.5 und 15 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 Vol.-%.

Bevorzugte Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden,

10 die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier

15 substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein können. Entsprechende Phosphine und Ether sind in Analogie zu den Aminen definiert. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne

20 dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ring-

25 atomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe

30 gebunden ist, vorzugsweise in 2-Position oder in 9-Position. Unter einem

35

aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 2,6-Position oder in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte Dotanden sind gewählt aus Indenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 06/122630, Benzoidenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 08/006449, und Dibenzoidenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 07/140847.

Beispiele für Dotanden aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Dotanden, die in WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 und WO 07/115610 beschrieben sind.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (19) bis (22) als Lochtransportmaterial bzw. als Lochinjektionsmaterial bzw. als Elektronenblockiermaterial bzw. als Exzitonenblockiermaterial eingesetzt. Die Gruppe Y steht dann bevorzugt für $C(R^1)_2$. Die Verbindungen sind dann bevorzugt mit mindestens einer Gruppe $N(Ar)_2$ substituiert, bevorzugt mit mindestens zwei Gruppen $N(Ar)_2$ und/oder sie enthalten weitere Gruppen, die den Lochtransport verbessern. Besonders bevorzugt stehen hier alle Gruppen R für $N(Ar)_2$. Die Gruppen $N(Ar)_2$ sind bevorzugt ausgewählt aus den oben beschriebenen Formeln (17) oder (18). Weitere bevorzugte Gruppen, die den Lochtransport verbessern, sind beispielsweise die elektronenreiche Heteroaromaten, insbesondere Thiophen, Pyrrol oder Furan als Gruppe R. Die Verbindung wird bevorzugt in einer Lochtransport- bzw. in einer Lochinjektions- bzw. in einer Elektronenblockier- bzw. in einer Exzitonenblockierschicht eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen einer Lochinjektionsschicht und einer Emissionsschicht liegt. Eine Elektronenblockier- bzw. Exzitonenblockierschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die auf Anodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt. Wenn die Verbindungen gemäß Formel (1) als Loch-

transport- bzw. als Lochinjektionsmaterial verwendet werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert werden, beispielsweise mit F₄-TCNQ oder mit Verbindungen, wie in EP 1476881 oder EP 1596445 beschrieben.

5 In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) als Elektronentransportmaterial bzw. als Lochblockiermaterial in einer Elektronentransportschicht bzw. einer Lochblockierschicht eingesetzt. Hier ist es bevorzugt, wenn die Gruppe Y für C=O steht und/oder wenn mindestens eine
10 der aromatischen Gruppen ein Triazin darstellt, also Verbindungen der Formel (20) und (21), und/oder wenn mindestens einer der Substituenten R für eine Heteroarylgruppe, welche einen elektronenarmen Heterocyclus darstellt, wie beispielsweise Imidazol, Pyrazol, Thiazol, Benzimidazol, Benzothiazol, Triazol, Oxadiazol, Benzothiadiazol, Pyridin, Pyrazin,
15 Pyrimidin, Pyridazin, Triazin, Bipyridin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Phenanthrolin, etc., oder für C(=O)Ar, P(=O)Ar₂, S(=O)Ar oder S(O)₂Ar steht. Weiterhin kann es bevorzugt sein, wenn die Verbindung in der Elektronentransportschicht dotiert ist, beispielsweise mit Elektronendonoverbindungen oder Lithiumsalzen, wie z. B. Liq. Eine Lochblockierschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen einer emittierenden Schicht und einer Elektronentransportschicht liegt und direkt
20 an die emittierende Schicht angrenzt.

25 Auch in Polymeren können Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) entweder als Polymergrundgerüst (Backbone), als lochtransportierende Einheit und/oder als elektronentransportierende Einheit eingesetzt werden. Dabei entsprechen die bevorzugten Substitutionsmuster den oben beschriebenen.

30 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner
10⁻⁵ mbar, bevorzugt kleiner 10⁻⁶ mbar aufgedampft. Es sei jedoch ange-

merkt, dass der Druck auch noch geringer sein kann, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

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

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung,
15 wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete
20 Substitution der Verbindungen erreichen. Dabei können nicht nur Lösungen aus einzelnen Materialien aufgebracht werden, sondern auch Lösungen, die mehrere Verbindungen enthalten, beispielsweise Matrixmaterialien und Dotanden.

25 Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch als Hybrid-system hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden. Da die Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) im Allgemeinen eine hohe Löslichkeit in organischen Löse-
30 mitteln aufweisen, können diese Verbindungen gut aus Lösung verarbeitet werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (19) bis (22) und einen fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Dotanden aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine
35 Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen.

5 Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (19) bis (22) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine hohe thermische Stabilität auf und lassen sich unzersetzt sublimieren.
- 15 2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y für C=O steht, insbesondere solche, in denen die Reste R jeweils für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem stehen, führen bei Verwendung als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter zu einer erheblichen Verbesserung der Lebensdauer und einer leichten Verbesserung der Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.
- 20 3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere solche, die Diarylamino-Substituenten als Gruppen R enthalten, führen bei Verwendung in einer Elektronen-/Exzitonenblockierschicht in einer phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtung zu einer
25 erheblichen Verbesserung der Effizienz gegenüber Materialien gemäß dem Stand der Technik. Dies gilt insbesondere für Verbindungen, in denen Y für C(R¹)₂ steht.
- 30 4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere solche, welche mit Diarylaminogruppen als Gruppen R substituiert sind und/oder welche mit elektronenreichen Heteroaromaten substituiert sind, eignen sich sehr gut für die Verwendung als Lochinjektions- und Lochtransportmaterial und führen zu einer Verringerung der Betriebs-
35 spannung.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele genauer beschrieben, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann, ohne erfinderisch tätig zu werden, weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen und diese in organischen elektronischen Vorrichtungen verwenden.

5

Beispiele:

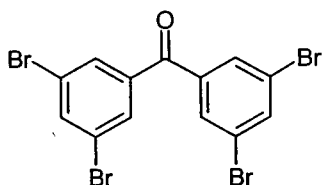
Die nachfolgenden Synthesen werden - sofern nicht anders angegeben - unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Lösungsmittel und Reagenzien können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden.

10

Die Vorstufen können wie folgt hergestellt werden (Vorstufen 1-13):

Vorstufe 1: Synthese von Bis(3,5-dibromphenyl)keton

15



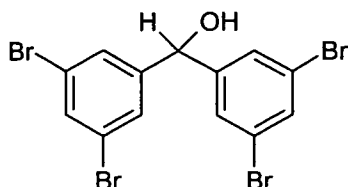
20

Eine Suspension von 252.0 g (801 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol in 4000 ml Diethylether wird auf -72 °C gekühlt. 320 ml (800 mmol) einer Lösung von *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) werden so zugetropft, dass die Temperatur -60 °C nicht übersteigt, dann wird eine Stunde nachgerührt. Anschließend wird eine Mischung aus 38.8 ml (399 mmol) *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid und 80 ml Diethylether zugegeben und eine Stunde nachgerührt, dann wird die Kühlung entfernt. Ab einer Innentemperatur von 0 °C wird ein Gemisch aus 1000 ml Wasser und 80 ml Essigsäure innerhalb einer Stunde zugetropft. Es wird zwei Stunden nachgerührt und über Nacht stehen gelassen, wobei sich ein Feststoff absetzt. 3000 ml Diethylether werden abgesaugt, dann wird der Feststoff abgesaugt, einmal mit 100 ml Ethanol, zweimal mit 100 ml Ethanol/Wasser (1:1), zweimal mit 100 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 168.5 g (338 mmol), 84.9%, Reinheit ca. 98.5% (HPLC).

35

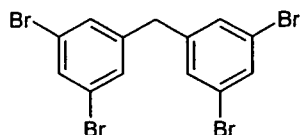
Vorstufe 2: Synthese von Bis(3,5-dibromophenyl)methanol

5



Bis(3,5-dibromophenyl)methanol wird dargestellt, wie in *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7701-7703 beschrieben.

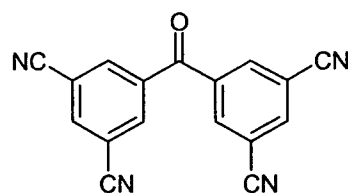
10

Vorstufe 3: Synthese von Bis(3,5-dibromophenyl)methan

15

Bis(3,5-dibromophenyl)methan wird dargestellt wie in *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7701-7703 beschrieben.

20

Vorstufe 4: Synthese von Bis(3,5-dicyanophenyl)keton

25

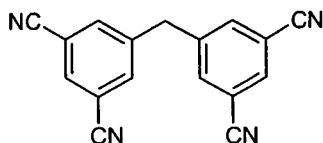
49.7 g (100 mmol) Bis(3,5-dibromophenyl)keton, 29.4 g (250 mmol) Zinkcyanid, 2.0 g (31 mmol) Zinkstaub und 8.1 g (7 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium werden in 900 ml Dimethylacetamid für sieben Tage unter kräftigem Rühren auf 135 °C Innentemperatur erhitzt. Nach Abkühlen wird die Mischung mit 500 ml Wasser und 500 ml Ammoniaklösung (25%) versetzt und zwei Stunden gerührt. Der sich bildende Feststoff wird abgesaugt, fünfmal mit 200 ml Wasser, fünfmal mit 100 ml Methanol gewaschen und anschließend in Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet, über Kieselgel filtriert und im Vakuum stark eingeeengt. Durch Zugabe von 200 ml Ethanol wird ein

35

Feststoff ausgefällt, der abgesaugt und mit Ethanol gewaschen wird. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid bleibt ein farbloser Feststoff. Ausbeute 19.4 g (69 mmol), 68.7%, Reinheit ca. 99% (HPLC).

Vorstufe 5: Synthese von Bis(3,5-dicyanophenyl)methan

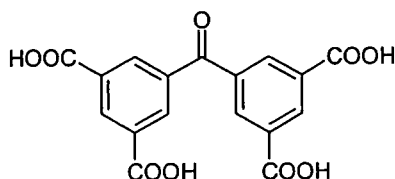
5



10 Bis(3,5-dicyanophenyl)methan wird analog zu Vorstufe 4 aus 38.7 g (80 mmol) Bis(3,5-dibromophenyl)methan dargestellt. Ausbeute: 15.2 g (57 mmol), 71.0%, Reinheit ca. 99.5% (HPLC).

Vorstufe 6: Synthese von 3,3',5,5'-Benzophenontetracarbonsäure

15



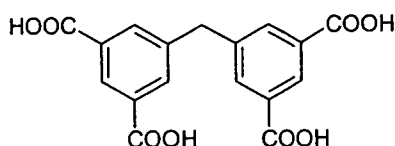
20

28.2 g (100 mmol) Bis(3,5-dicyanophenyl)keton werden in 500 ml Ethanol suspendiert, langsam mit 40.0 g (1 mol) Natriumhydroxid in 500 ml Wasser versetzt und für 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die Mischung auf 1000 ml wässrige Salzsäure (5 M) gegossen. Der sich bildende Niederschlag wird abgesaugt, bis zum Neutralpunkt mit Wasser und anschließend zweimal mit 150 ml Ethanol gewaschen. Ausbeute: 33.5 g (93.5 mmol), 93.5%, Reinheit ca. 99.5% (HPLC).

25

Vorstufe 7: Synthese von 3,3',5,5'-Diphenylmethantetracarbonsäure

30

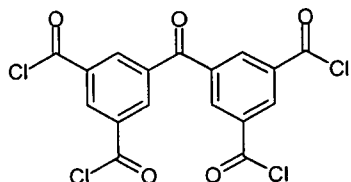


35

3,3',5,5'-Diphenylmethantetracarbonsäure wird analog zu Vorstufe 6 aus 16.1 g (60 mmol) Bis(3,5-dicyanophenyl)methan dargestellt. Ausbeute: 20.0 g (58 mmol), 96.8%, Reinheit ca. 99.5% (HPLC).

Vorstufe 8: Synthese von 3,3',5,5'-Benzophenontetracarbonsäurechlorid

5



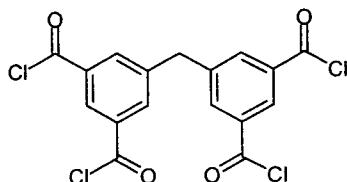
10

28.7 g (80 mmol) 3,3',5,5'-Benzophenontetracarbonsäure werden mit 150 ml Thionylchlorid vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird überschüssiges Thionylchlorid im Vakuum entfernt. Ausbeute: 34.2 g (79 mmol) 98.8%, Reinheit ca. 99.5% (HPLC).

15

Vorstufe 9: Synthese von 3,3',5,5'-Diphenylmethantetracarbonsäurechlorid

20



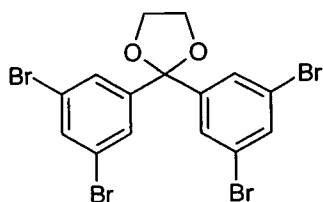
25

3,3',5,5'-Diphenylmethantetracarbonsäurechlorid wird analog zu Vorstufe 8 aus 17.2 g (50 mmol) 3,3',5,5'-Diphenylmethantetracarbonsäure dargestellt. Ausbeute: 20.6 g (49 mmol), 98.6%, Reinheit ca. 99.5% (HPLC).

30

Vorstufe 10: Synthese von 2,2-Bis(3,5-dibromophenyl)-1,3-dioxolan

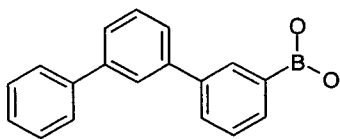
35



- 60 -

99.6 g (200 mmol) Bis(3,5-dibromophenyl)keton werden vorgelegt und langsam mit 20.1 ml (300 mmol) 2-Chlorethanol versetzt. Dann werden 300 ml Dimethylformamid zugegeben, und die Mischung wird auf -63 °C gekühlt. Ein Gemisch aus 33.7 g (112 mmol) Kalium-*tert*-butanolat und 250 ml Dimethylformamid wird innerhalb von 40 Minuten zugetropft, wobei
5 eine hellbraune Suspension entsteht. Nach sechs Stunden wird die Kühlung entfernt. Bei etwa -45 °C Innentemperatur wird ein Gemisch aus 200 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und 20 ml Ammoniaklösung (25%) zugegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abgesaugt, einmal mit Wasser und dreimal mit Ethanol/Wasser (1:1)
10 gewaschen. Der Rückstand wird dreimal am Rotationsverdampfer mit Toluol azeotrop getrocknet, in 300 ml *n*-Heptan aufgenommen, abfiltriert, mit *n*-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 100.0 g (179 mmol), 89.5%, Reinheit ca. 97% (HPLC).

15 **Vorstufe 11: Synthese von *m*-Terphenyl-3-boronsäure**

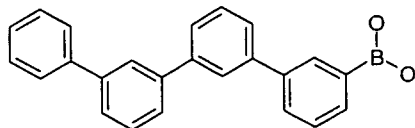


20

m-Terphenyl-3-boronsäure wird dargestellt wie in WO 07/043357 beschrieben.

25 **Vorstufe 12: Synthese von *m*-Quaterphenyl-3-boronsäure**

25



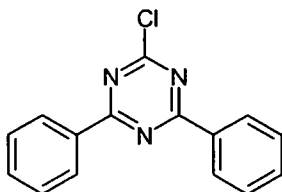
30

m-Quaterphenyl-3-boronsäure wird in Anlehnung an *m*-Terphenyl-3-boronsäure wie in WO 07/043357 beschrieben dargestellt

35

Vorstufe 13: 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin

5

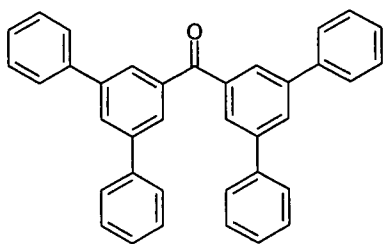


Darstellung nach EP 810453. Analoge 2-Chlor-4,6-diaryl-1,3,5-triazine (Aryl = 4-Biphenyl, 3-Biphenyl, 3-*m*-Terphenyl, 3,5-Diphenylphen-1-yl) werden ebenfalls nach diesem Verfahren gewonnen.

10

Beispiel 1: Synthese von Bis(3,5-diphenylphenyl)keton

15



20

74.7 g (150 mmol) Bis(3,5-dibromphenyl)keton, 109.7 g (900 mmol) Phenylboronsäure, 267.5 g (1162 mmol) Trikaliumphosphat-Monohydrat, 5.5 g (18 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und 673.5 mg (3 mmol) Palladium(II)-acetat werden in einem Gemisch von 600 ml Toluol, 300 ml Dioxan und 750 ml Wasser suspendiert und für 72 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird über Aluminiumoxid filtriert, auf etwa 200 ml eingeeengt und mit 500 ml Ethanol versetzt, wobei das Rohprodukt ausfällt. Der Feststoff wird abgesaugt und mit 100 ml Ethanol gewaschen, dann wird fünfmal in siedendem Toluol gelöst und durch Zugabe von Ethanol in der Hitze wieder ausgefällt. Ausbeute: 44.0 g (90 mmol), 60.2%, Reinheit ca. 99.9% (HPLC).

30

Analog zu Beispiel 1 werden aus Bis(3,5-dibromophenyl)keton und entsprechenden Boronsäuren folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 2-8):

35

5

10

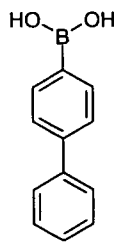
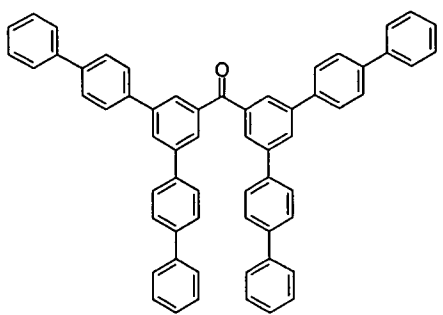
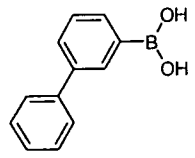
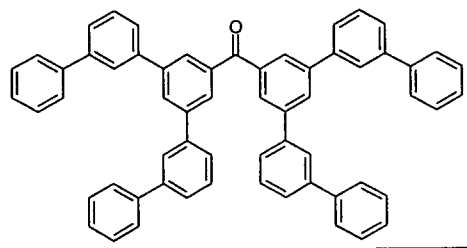
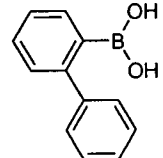
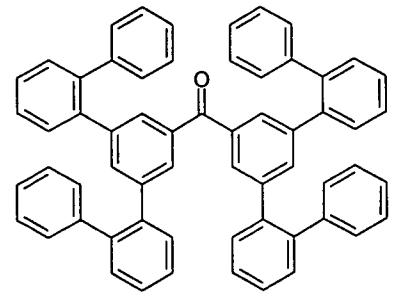
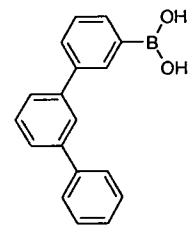
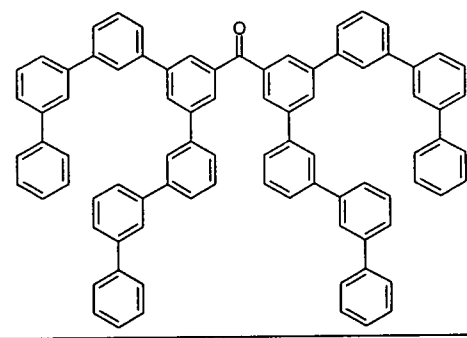
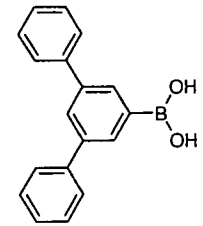
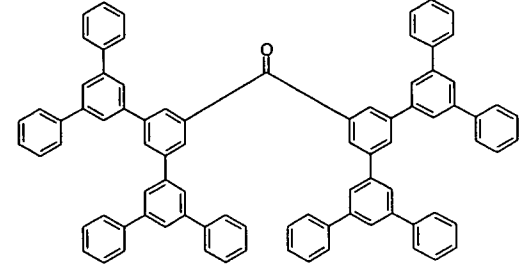
15

20

25

30

35

Bsp.	Boronsäure	Produkt	Ausbeute
2			61.3%
3			64.1%
4			68.7%
5			33.3%
6			35.6%

5

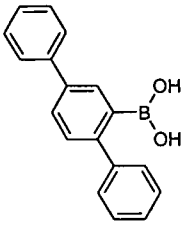
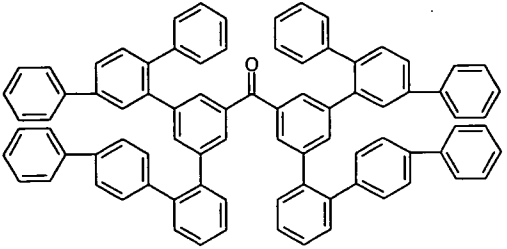
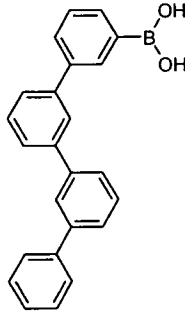
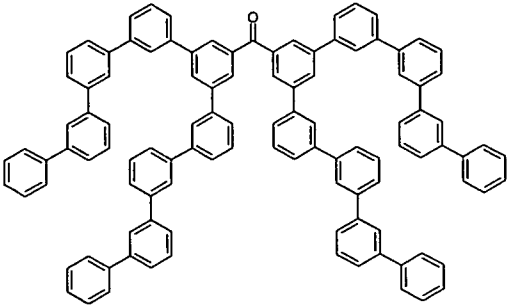
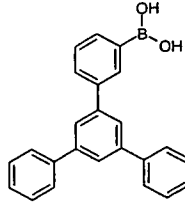
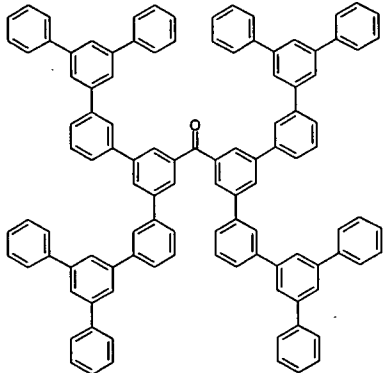
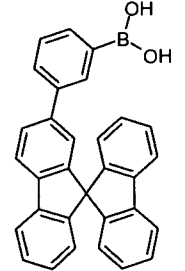
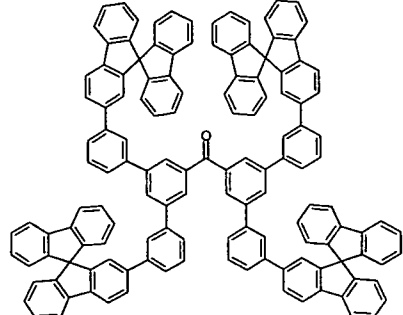
10

15

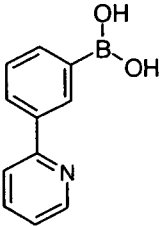
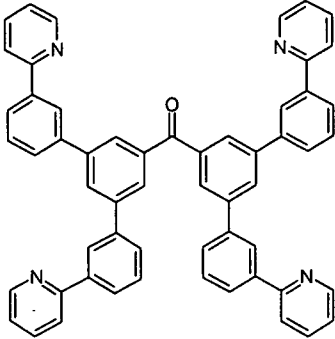
20

25

30

7			28.3%
8			30.5%
9			82.0%
10			80.0%

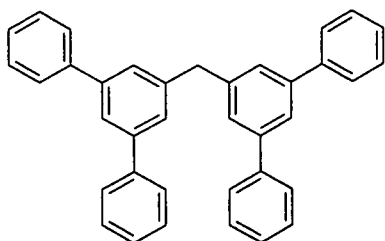
35

11			34.5%
----	---	---	-------

5

Beispiel 12: Synthese von Bis(3,5-diphenylphenyl)methan

10



15

13.9 g (28 mmol) Bis(3,5-diphenylphenyl)keton, 6.8 g (121 mmol) Kaliumhydroxid und 4.9 ml (100 mmol) Hydrazinhydrat werden in 450 ml Diethylenglycol suspendiert und für fünf Stunden auf 175 °C Innentemperatur erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht; sich bildendes Wasser wird dabei über einen Wasserabscheider aus der Mischung entfernt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein Feststoff aus. Es werden 400 ml Wasser zugegeben, der Feststoff wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen, zweimal aus Toluol und dreimal aus Dimethylformamid umkristallisiert und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 10.7 g (23 mmol), 80.9%, Reinheit ca. 99.8% (HPLC).

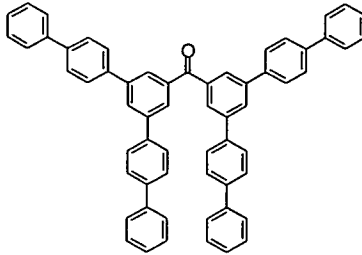
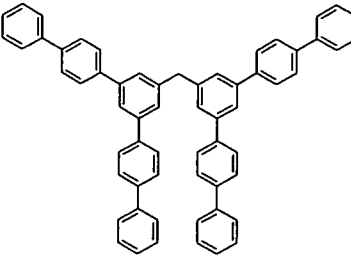
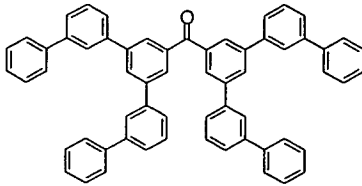
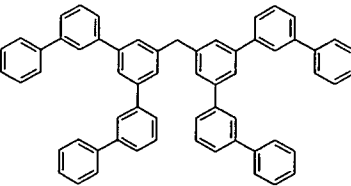
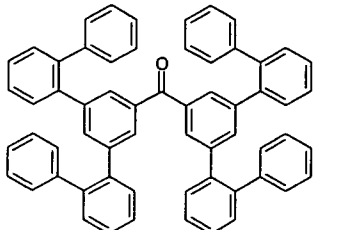
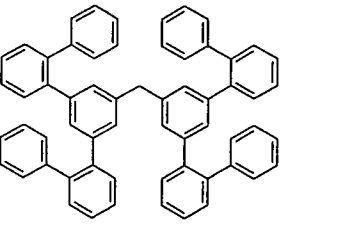
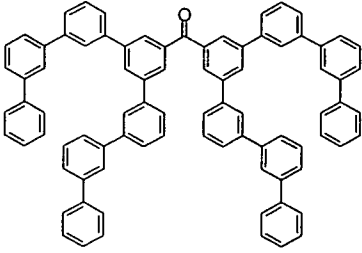
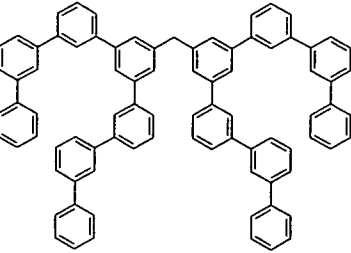
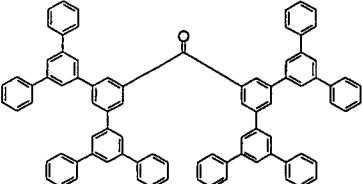
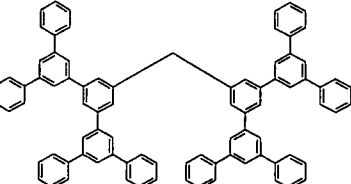
20

25

30

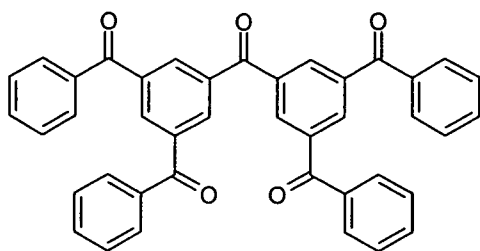
Analog zu Beispiel 12 werden aus entsprechenden Ketonen folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 13-17):

35

Bsp.	Keton	Produkt	Aus- beute
5 13			76.4%
10 14			82.3%
15 15			79.7%
20 25 16			64.2%
30 17			69.2%

Beispiel 18: Synthese von 3,3',5,5'-Tetrabenzoylbenzophenon

5



10

15

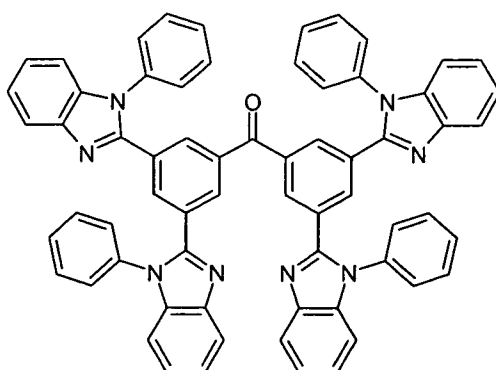
20

Eine Lösung von 16.3 g (30 mmol) 2,2-Bis(3,5-dibromophenyl)-1,3-dioxolan in 250 ml Tetrahydrofuran wird auf -62 °C gebracht. 52 ml (130 mmol) *n*-Butyllithium werden langsam zugetropft und die Mischung zwei Stunden nachgerührt. Dann werden 16.8 ml (165 mmol) Benzonitril in 20 ml Tetrahydrofuran zugetropft, die Mischung wird zwei Stunden nachgerührt und dann auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Man versetzt mit 50 ml 1 N wässriger Salzsäure, kocht 16 h unter Rückfluss, entfernt das Lösemittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 300 ml Dichlormethan auf, wäscht mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum wird der Rückstand dreimal an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Heptan:Essigsäureethylester 3:1 > 1:1). Ausbeute: 7.7 g (13 mmol), 42.9 %, Reinheit ca. 99.8% (HPLC).

Beispiel 19: Synthese von 3,3',5,5'-Tetrakis(1-phenyl-benzimidazol-2-yl)benzophenon

25

30



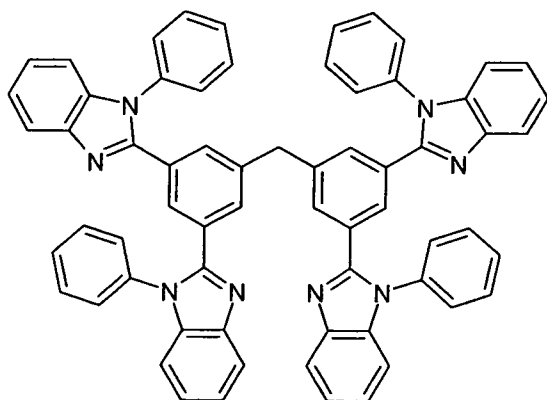
35

21.6 g (50 mmol) 3,3',5,5'-Benzophenontetracarbonsäurechlorid und 46.1 g (250 mmol) 2-Aminodiphenylamin werden in 300 ml Dichlormethan

- 67 -

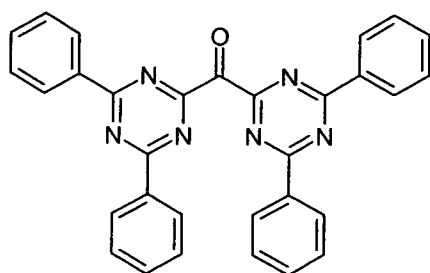
gelöst. 78 ml (560 mmol) Triethylamin werden langsam zugetropft und das Gemisch für 24 Stunden gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit 350 ml Ethanol aufgenommen und eine Stunde gerührt. Der Feststoff wird abgesaugt und viermal aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausbeute: 19.9 g (21 mmol), 41.8%, Reinheit ca. 99.5% (HPLC).

Beispiel 20: Synthese von 3,3',5,5'-Tetrakis(1-phenyl-benzimidazol-2-yl)diphenylmethan



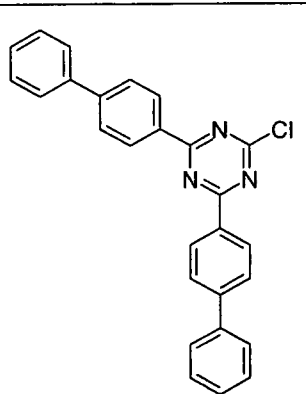
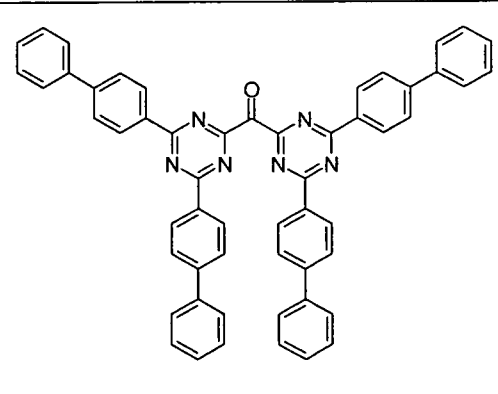
Analog zu Beispiel 16 wird 3,3',5,5'-Tetrakis(1-phenyl-benzimidazol-2-yl)-diphenylmethan aus 16.7 g (40 mmol) 3,3',5,5'-Diphenylmethantetracarbonsäurechlorid hergestellt. Ausbeute: 17.8 g (19 mmol), 47.5%, Reinheit ca. 99.7% (HPLC).

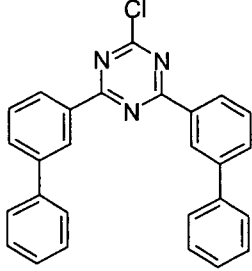
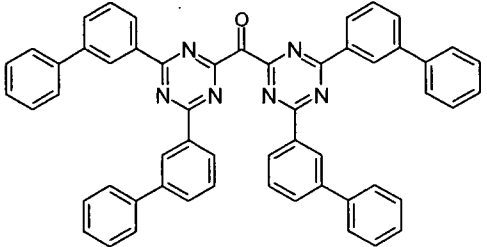
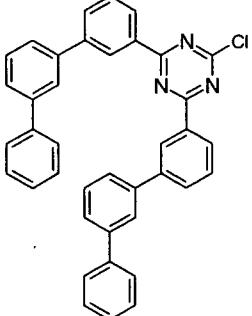
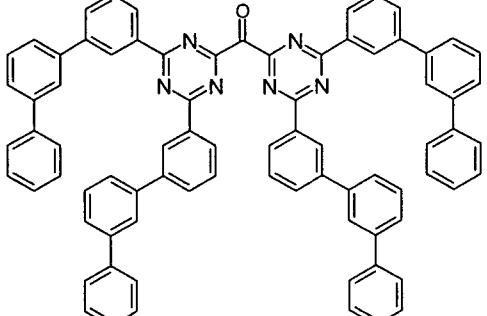
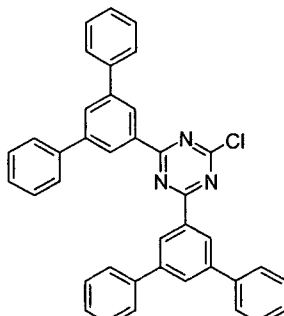
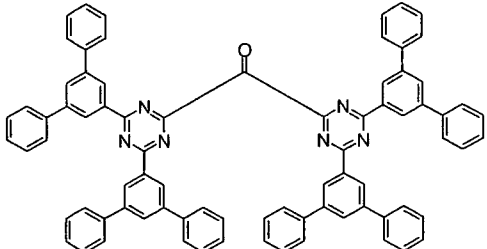
Beispiel 21: Synthese von Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)keton



Aus 53.5 g (200 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 4.9 g (200 mmol) Magnesium, aktiviert mit einem Körnchen Iod, wird unter Kochen in 700 ml THF die entsprechende Grignard-Verbindung dargestellt. Die Grignard-Lösung wird auf -78°C abgekühlt und unter gutem Rühren tropfenweise mit einem Gemisch aus 9.7 g (90 mmol) *N,N*-Dimethylcarbamidsäurechlorid in 100 ml THF versetzt. Nach vollendeter Zugabe wird 1 h bei -78°C nachgerührt, dann wird die Kühlung entfernt. Ab einer Innentemperatur von 0°C wird ein Gemisch aus 500 ml Wasser und 30 ml Essigsäure innerhalb einer Stunde zugetropft. Es wird zwei Stunden nachgerührt und über Nacht stehengelassen. Die Wasserphase wird abgetrennt, die organische Phase wird im Vakuum getrocknet, der Rückstand wird mit 300 ml Ethanol versetzt und eine Stunde mit Ethanol ausgerührt. Dann wird der Feststoff abgesaugt, einmal mit 100 ml Ethanol, zweimal mit 100 ml Ethanol / Wasser (1:1), zweimal mit 100 ml Ethanol gewaschen, im Vakuum getrocknet und abschließend fünfmal aus DMF / BuOH umkristallisiert Ausbeute: 22.0 g (45 mmol), 49.6 %, Reinheit ca. 99.9% (HPLC).

Analog zu Beispiel 21 werden aus und entsprechenden 2-Chlor-4,6-diaryl-1,3,5-triazinen folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 22-25):

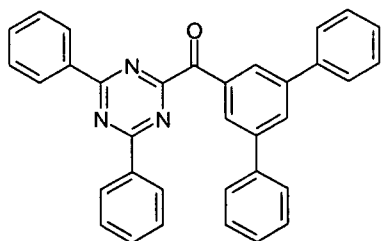
Bsp.	Triazin	Produkt	Ausbeute
22			59.4%

5	23			51.1%
10	24			35.0%
15	25			39.1%

Beispiel 26: Synthese von (4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-(3,5-diphenylphen-1-yl)keton

25

30



35

Aus 53.5 g (200 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 4.9 g (200 mmol) Magnesium, aktiviert mit einem Körnchen Iod, wird unter Kochen in 700 ml THF die entsprechende Grignard-Verbindung dargestellt. Die

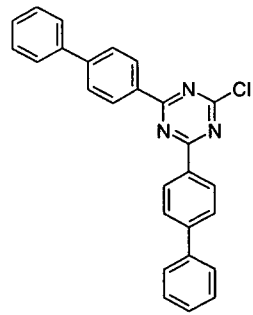
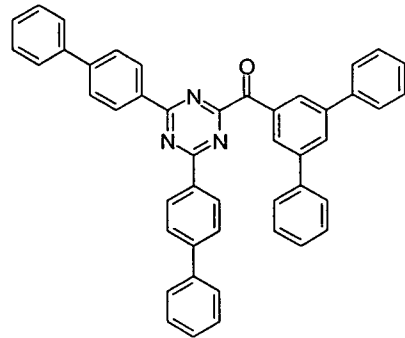
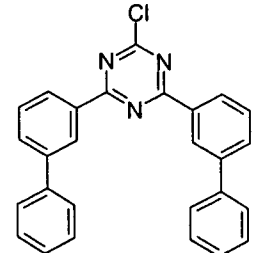
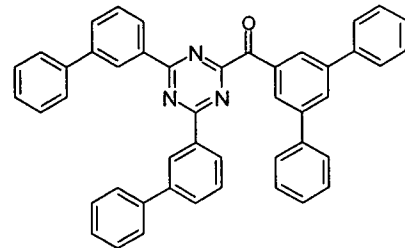
- 70 -

Grignard-Lösung wird auf 0° C abgekühlt und unter gutem Rühren tropfenweise mit einer Suspension von 48.5 g (190 mmol) 1-Cyano-3,5-diphenylbenzol in 250 ml THF versetzt. Nach vollendeter Zugabe wird eine Stunde bei 0 °C nachgerührt, dann wird die Kühlung entfernt und sechs Stunden bei Raumtemperatur und abschließend 3 Stunden unter Rückfluss gerührt.

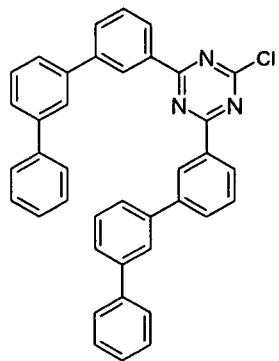
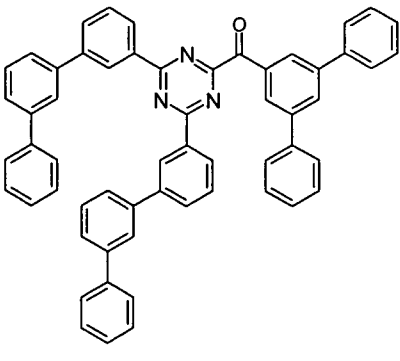
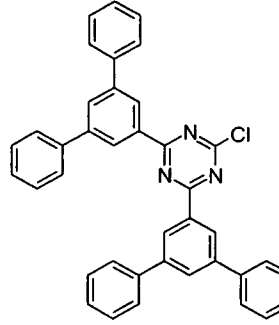
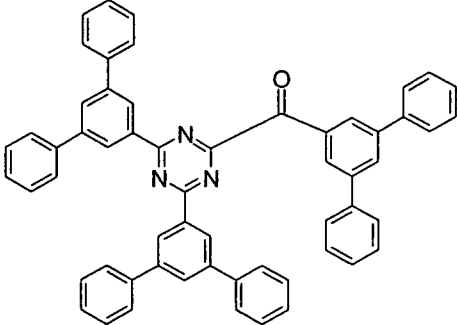
5 Nach Zugabe eines Gemischs aus 200 ml Wasser und 100 ml Essigsäure wird sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die Wasserphase abgetrennt, die organische Phase wird in Vakuum entfernt, der Rückstand wird mit 300 ml Ethanol versetzt und eine Stunde mit Ethanol ausgerührt. Dann wird der Feststoff abgesaugt, einmal mit 100 ml

10 Ethanol, zweimal mit 100 ml Ethanol/Wasser (1:1), zweimal mit 100 ml Ethanol gewaschen, im Vakuum getrocknet und abschließend fünfmal aus Aceton / EtOH umkristallisiert. Ausbeute: 55.3 g (113 mmol), 59.5 %, Reinheit ca. 99.9% (HPLC).

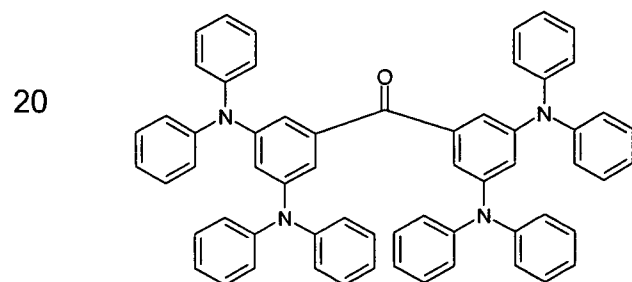
15 Analog zu Beispiel 26 werden aus und entsprechenden 2-Chlor-4,6-diaryl-1,3,5-triazinen folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 27-30):

20	Bsp.	Triazin	Produkt	Ausbeute
25	27			41.7%
30	28			33.2%

35

5			27.0%
10 15			35.8%

Beispiel 31: Synthese von Bis-1,3-(diphenylamino-phenyl)keton



25

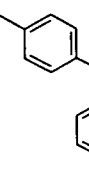
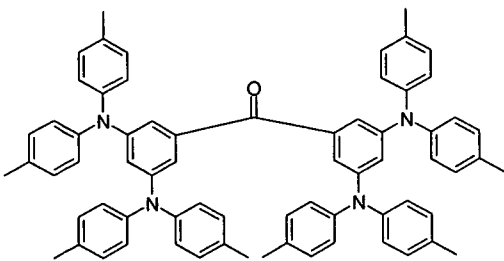
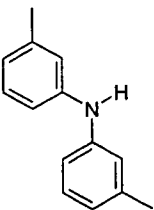
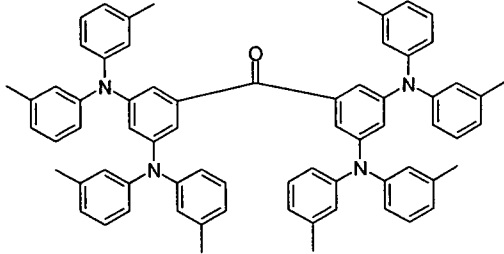
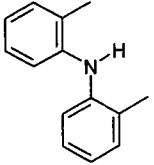
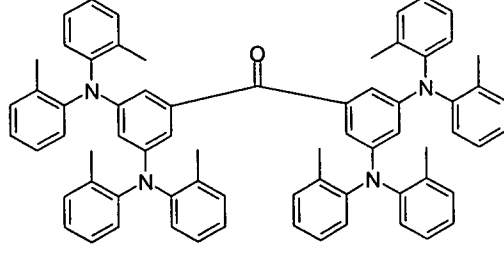
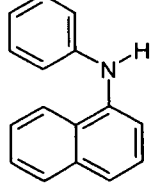
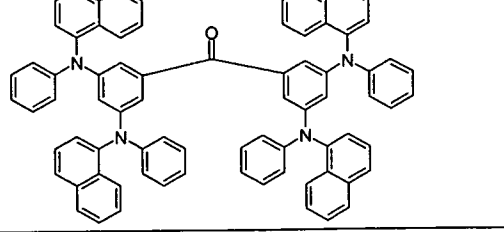
30

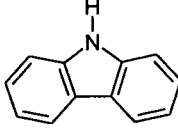
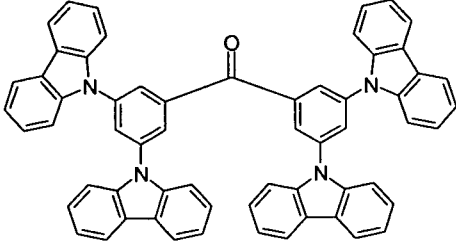
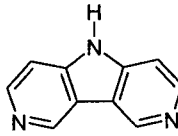
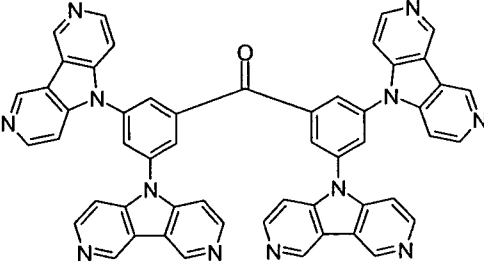
35

Eine Suspension vom 37.3 g (75 mmol) Bis(3,5-dibromphenyl)keton, 76.2 g (450 mmol) Diphenylamin und 49.0 g (510 mmol) Natrium-tert-butylat in 1000 ml Toluol wird mit 607 mg (3 mmol) Tri-tert-butylphosphio und dann mit 337 mg (1.5 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird mit 500 ml Wasser versetzt, über eine kurze Säule aus Kieselgel filtriert, die organische Phase wird abgetrennt, dreimal mit 500 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum fast bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 1000 ml warmem Ethanol aufgenommen. Nach Erkalten saugt man vom ausge-

fallenen Feststoff ab, trocknet diesen im Vakuum und kristallisiert fünfmal aus DMF um. Ausbeute: 23.8 g (28 mmol), 37.7 %, Reinheit ca. 99.9% (HPLC).

5 Analog zu Beispiel 31 werden aus und entsprechenden Amin folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 32-37):

Bsp.	Amin	Produkt	Ausbeute
10 32			41.5 %
15 33			32.7 %
20 34			37.6 %
25 35			46.4 %
30 35			

5	36			43.5 %
10	37			44.3 %

Beispiel 38: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen

15 Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in WO 05/003253 beschrieben, dargestellt werden. Hier werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, der Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken sind zur besseren Vergleichbarkeit identisch.

20 Die ersten vier Devicebeispiele beschreiben Vergleichsstandards nach dem Stand der Technik, bei dem die Emissionsschicht aus dem Wirtsmaterial (bzw. Matrix) Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton (SK) und verschiedenen Gastmaterialien (Dotanden) TEG für eine grüne Emission bzw. TER für eine rote Emission bzw. TEB für eine blaue Emission besteht. Des Weiteren werden OLEDs verschiedener Aufbauten beschrieben. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

30	Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-para-tolyl-amino)spiro-9,9'-bifluoren
30	Lochtransportschicht (HTL)	20 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl).
	Elektronenblockierschicht (EBL, optional)	15 nm EBL-1 (9,9-Bis-(3,5-diphenylaminophenyl)fluoren)
35	Emissionsschicht (EML)	40 nm Wirtsmaterial: Spiro-Keton (SK) (Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton) als

- 74 -

Vergleich oder erfindungsgemäße Verbindungen. Das Wirtsmaterial kann auch aus einer Mischung zweier Materialien bestehen.

Dotand: 10 Vol.-% Dotierung;
Verbindungen s. unten.

5

Lochblockierschicht (HBL, optional) 10 nm erfindungsgemäße Verbindung (s. Tabelle 1)

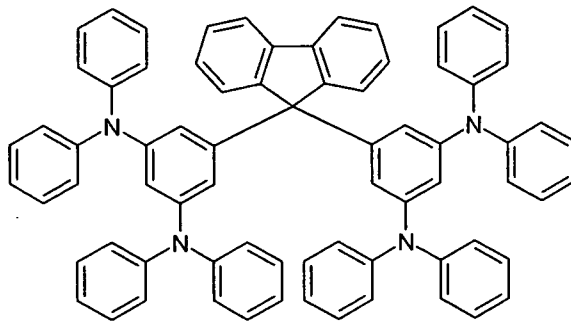
Elektronenleiter (ETL) 20 nm AlQ₃ (Tris(chinolinato)-aluminium(III)) als Vergleich.

10

Kathode 1 nm LiF, darauf 100 nm Al.

Die Strukturen von EBL-1, TEG-1 (synthetisiert nach WO 04/085449), TEG-2 und TEG-3 (jeweils synthetisiert nach US 2001/0019782), TER-1, TER-2, TEB-1, SK, LSK, CBZ und TCTA sind der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet.

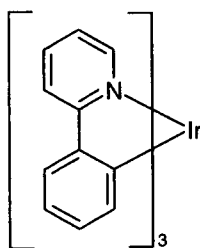
15



20

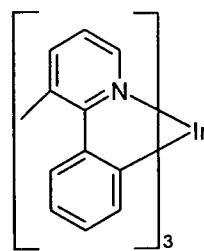
EBL-1

25

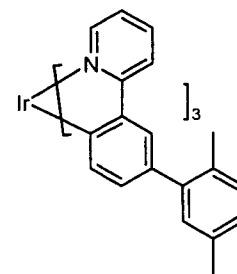


30

TEG-1

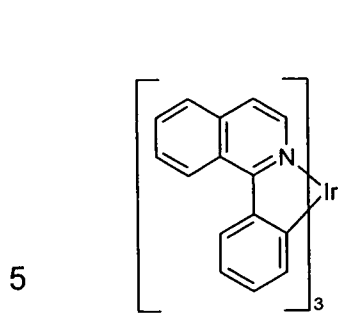


TEG-2

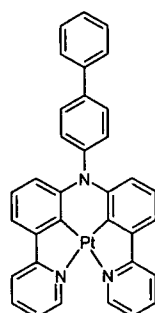


TEG-3

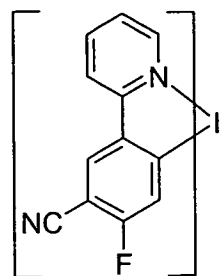
35



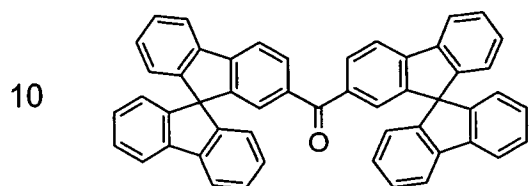
TER-1



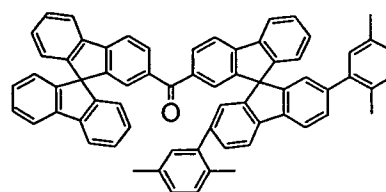
TER-2



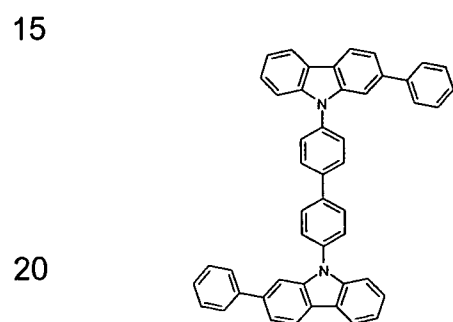
TEB-1



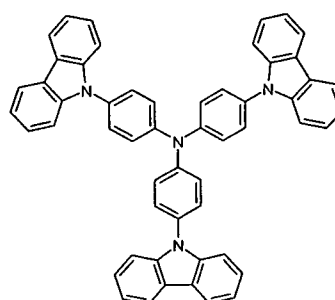
Spiro-Keton (SK)



Lös. Spiro-Keton (LSK)

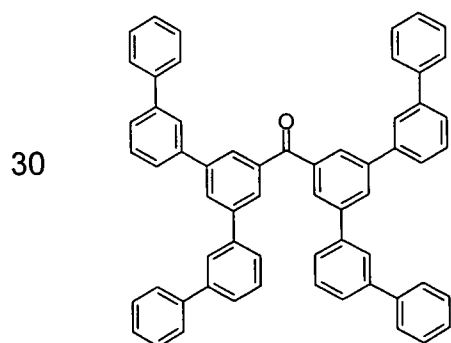


CBZ

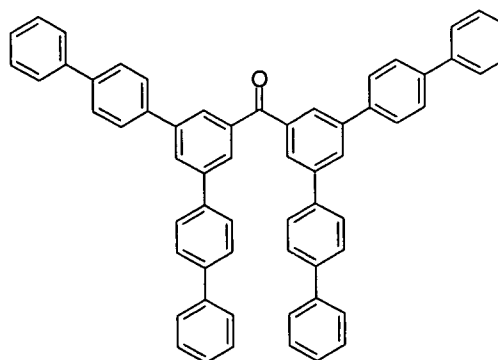


TCTA

25 Die verwendeten erfindungsgemäßen Verbindungen 1 bis 6 sind im Folgenden abgebildet:



Verbindung 1

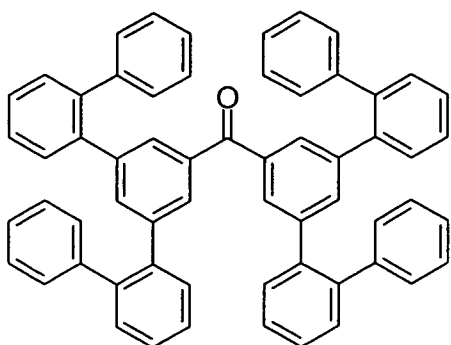


Verbindung 2

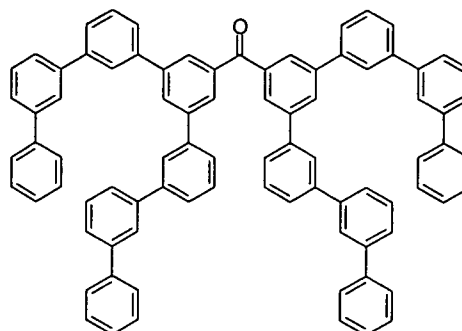
35

- 76 -

5

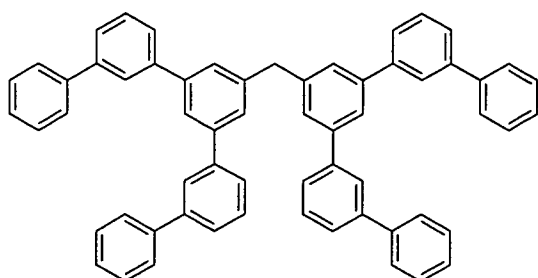


Verbindung 3



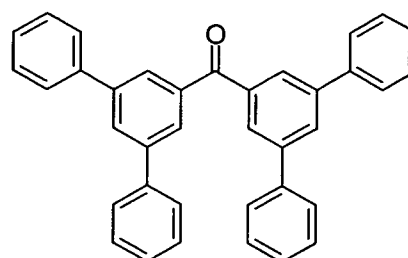
Verbindung 4

10



Verbindung 5

15



Verbindung 6

20

Diese noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt.

25

Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, zeigen Elektrolumineszenzvorrichtungen mit den grün bzw. rot emittierenden Dotanden (TEG und TER) in den gemessenen Effizienzen, Spannungen, Farbe und Lebensdauer ein überlegenes Verhalten gegenüber den Vergleichsdevices mit dem Wirtsmaterial SK.

30

Tabelle 2 führt entsprechende Werte für den blauen Dotanden TEB-1 auf. Das Wirtsmaterial SK ist für blaue Dotanden ungeeignet. Man beobachtet mit diesem Material eine äußerst schwache Elektrolumineszenz, so dass die Werte für die Effizienz und Spannung nicht sinnvoll bestimmt werden können.

35

Tabelle 1: Device-Ergebnisse mit erfindungsgemäßen Verbindungen mit TEG-1, TEG-2, TER-1 und TER-2 als Dotanden

Bsp.	EML 40 nm	Max. Eff. [cd/A]	Spannung [V] bei 1000 cd/m ²	CIE (x, y)	Lebensdauer [h], Anfangshelligkeit 1000 cd/m ²
5 39 Vergl.	SK : TEG-1	30	4.4	0.38/ 0.57	8000
40 Vergl.	SK : TEG-2	33	4.3	0.39/ 0.57	12000
10 41 Vergl.	SK : TER-1	6	4.2	0.69/0.31	30000
42 Vergl.	SK : TER-2	5.4	5.6	0.66/0.34	15000
15 43	Verb. 1 : TEG-1	37	4.0	0.34/0.61	21000
44	Verb. 1 : TEG-2	40	3.9	0.34/0.61	25000
45	Verb. 1 : TER-1	6.1	4.1	0.69/0.31	40000
46	Verb. 1 : TER-2	7	6.3	0.66/0.34	14000
47	EBL-1 / Verb. 1 : TEG-1	49	4.4	0.34/0.61	22000
20 48	EBL-1 / Verb. 1 : TEG-2	51	4.3	0.34/0.60	28000
49	Verb. 2 : TER-2	10.5	6.6	0.66/0.34	17000
50	Verb. 3 : TEG-1	38	4.4	0.32/0.62	12000
51	Verb. 1 : TEG-1 30 nm / (HBL= Verb. 1 10 nm)	37	4.0	0.34/0.61	22000
25 52	Verb. 4 : TEG-1 30 nm / (HBL= Verb. 1 10 nm)	35	4.5	0.32/0.61	12000
53	EBL-1 / Verb. 1 : Verb. 5 : TEG-1 30 nm / (HBL= Verb. 1 10 nm)	34.3	4.5	0.32/0.62	15000
30 54 Vergl.	SK : CBZ : TEG-1	36	4.7	0.34/0.60	14000
55	Verb. 1 : CBZ : TEG-1	40	4.7	0.32/0.62	25000
56 Vergl.	SK : TCTA : TEG-1	38	3.7	0.35/0.60	3000
35 57	Verb. 1 : TCTA : TEG-1	42	3.7	0.32/0.62	6000

Tabelle 2: Device-Ergebnisse mit erfindungsgemäßen Verbindungen mit
TEB-1 als Dotanden

Bsp.	EML 40 nm	Max. Eff. [cd/A]	Spannung [V] bei 1000 cd/m ²	CIE (x, y)
58 Vergl.	SK : TEB-1	-	-	-
59	EBL-1 / Verb. 1 : TEB-1	13	8.2	0.17/0.28
60	EBL-1 / Verb. 4 : TEB-1	16	9.6	0.16/0.27
61	EBL-1 / Verb. 6 : TEB-1	17	8.5	0.17/0.27
62	EBL-1 / Verb. 1 : Verb. 5 : TEB-1 (HBL= Verb. 1 10 nm)	16	9.3	0.15/0.26

Beispiel 63: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aus Lösung

Die erfindungsgemäßen Materialien können auch aus Lösung verwendet werden und führen dort zu wesentlich einfacheren Devices mit weiterhin 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). Im vorliegenden Fall werden die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. ebenfalls lösliche Vergleichsverbindungen (LSK) zusammen mit dem Triplettemitter TEG-3 in Toluol bzw. Chlorbenzol gelöst. Die Strukturen der verwendeten Materialien sind oben in Beispiel 38 abgebildet. 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 Spin-coating erzielt werden soll. Dabei weist die Vorrichtung den folgenden Aufbau auf:

ITO-Anode / 80 nm Pufferschicht aus PEDOT / 20 nm Interlayer / 80 nm emittierende Schicht enthaltend 17 Gew.-% TEG-3 im entsprechenden Matrixmaterial (siehe Tabelle 3) / Kathode aus 3 nm Ba und 150 nm Al.

Strukturierte ITO-Substrate und das Material für die so genannte Pufferschicht (PEDOT, eigentlich PEDOT:PSS) sind käuflich erhältlich (ITO von Technoprint und anderen, PEDOT:PSS als wässrige Dispersion Clevios Baytron P von H.C. Starck). Die verwendete Interlayer dient der Lochinjektion; in diesem Fall wird HIL-012 von Merck verwendet. Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 10 min. bei 120 °C ausgeheizt. Zuletzt wird eine Kathode aus Barium und Aluminium im Vakuum aufgedampft. Zwischen die emittierende Schicht und die Kathode können auch die in den vorgenannten Beispielen verwendeten Lochblockier- bzw. Elektronentransportschichten per Bedampfung aufgebracht werden, auch kann die Interlayer durch eine oder mehrere Schichten ersetzt werden, die lediglich die Bedingung erfüllen müssen, durch den nachgelagerten Prozessierungsschritt der Abscheidung der emittierenden Schicht aus Lösung nicht wieder abgelöst zu werden.

Auch die lösungsprozessierten Devices werden standardmäßig charakterisiert. Tabelle 3 fasst die erhaltenen Daten zusammen. Auch im Bereich löslich prozessierter Devices zeigt sich hier, dass die erfindungsgemäßen Materialien den zuvor zur Verfügung stehenden in Effizienz und Lebensdauer überlegen sind.

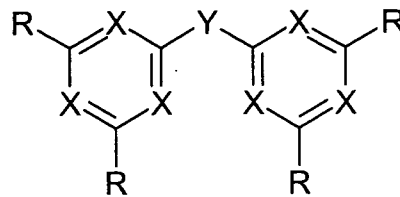
Tabelle 3: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	EML 40 nm	Max. Eff. [cd/A]	Spannung [V] bei 1000 cd/m ²	CIE (x, y)	Lebensdauer [h], Anfangshelligkeit 1000 cd/m ²
64 Vergl.	LSK : TEG-3	22	5.9	0.35/0.61	3000
65	Verb.1 : TEG-3	28	6.8	0.35/0.61	3500
66	Verb.3 : TEG-3	28	6.7	0.31/0.63	NA
67	LSK : Verb.5 : TEG-3	31	5.5	0.33/0.62	3000
68 Vergl.	LSK : CBZ : TEG-3	29	6.0	0.35/0.61	9500
69	Verb. 1 : CBZ : TEG-3	34	7.5	0.33/0.63	14000
70 Vergl.	LSK : TEG-3 (+ aufgedampfte ETL)	21	7.4	0.36/0.61	100
71	Verb. 1 : TEG-3 (+ aufgedampfte ETL)	30	5.5	0.34/0.62	8000

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1),

5



Formel (1)

10

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

Y ist C=O oder C(R¹)₂;

15

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen CR² oder N;

20

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Gruppe N(Ar)₂, Si(Ar)₃, C(=O)Ar, OAr, ArSO, ArSO₂, P(Ar)₂, P(O)(Ar)₂ oder B(Ar)₂;

25

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R³ substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar, welche an dasselbe Stickstoff-, Phosphor- oder Boratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R⁴), C(R⁴)₂, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, C=C(R⁴)₂, O, S, S=O, SO₂, N(R⁴), P(R⁴) und P(=O)R⁴, miteinander verknüpft sein;

30

35

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen;

dabei können mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden;

5 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^4C=CR^4$, $C\equiv C$, O oder S ersetzt sein können und wobei
10 ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

15 R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^4)_3$, $B(OR^4)_2$, $B(R^4)_2$, $B(N(R^4)_2)_2$, OSO_2R^4 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^4C=CR^4$, $C\equiv C$, $Si(R^4)_2$, $Ge(R^4)_2$, $Sn(R^4)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁴, $P(=O)(R^4)$, SO, SO₂, NR⁴, O, S oder CONR⁴ ersetzt sein können und wobei ein oder
20 mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme;
25 dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^3 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

30 R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer
35

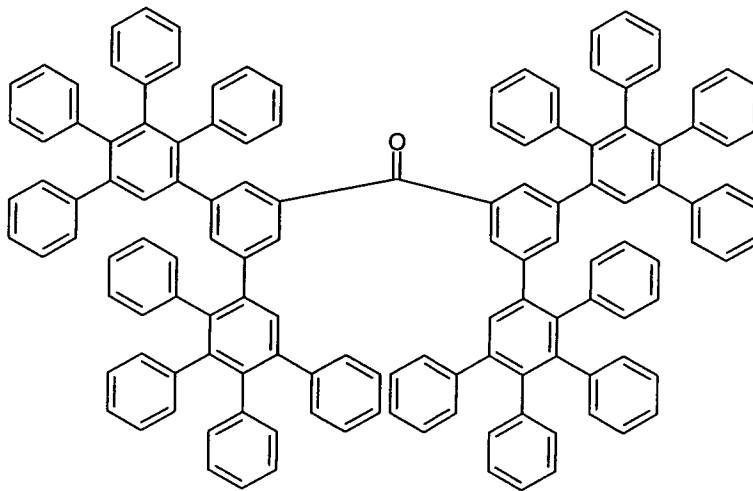
- 82 -

Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^4 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

5

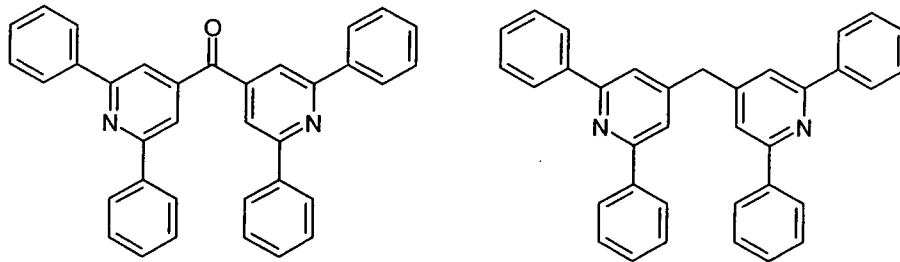
dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgenommen:

10



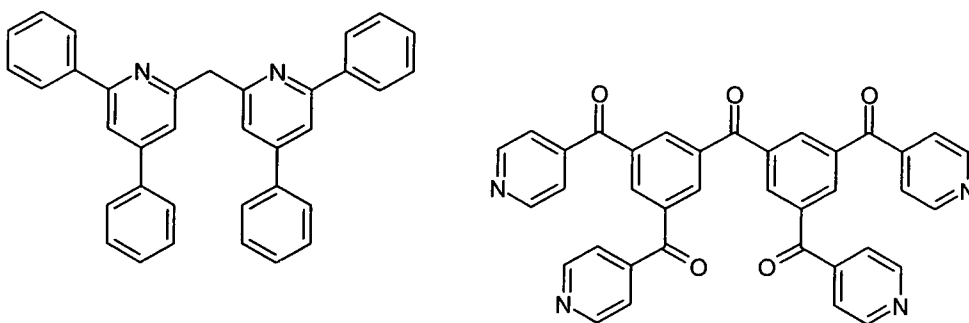
15

20



25

30

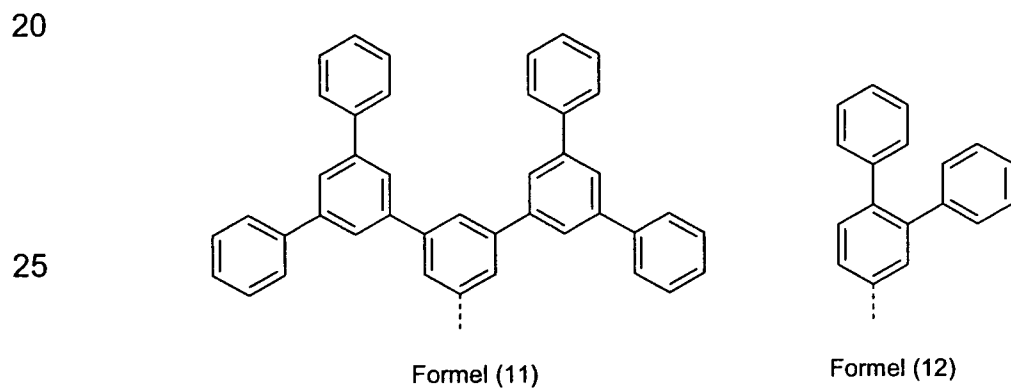
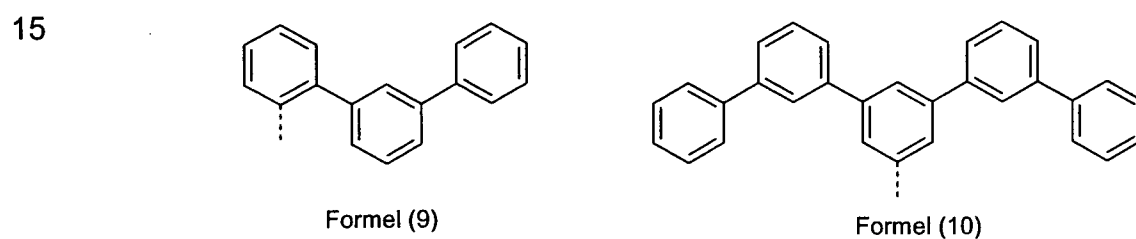
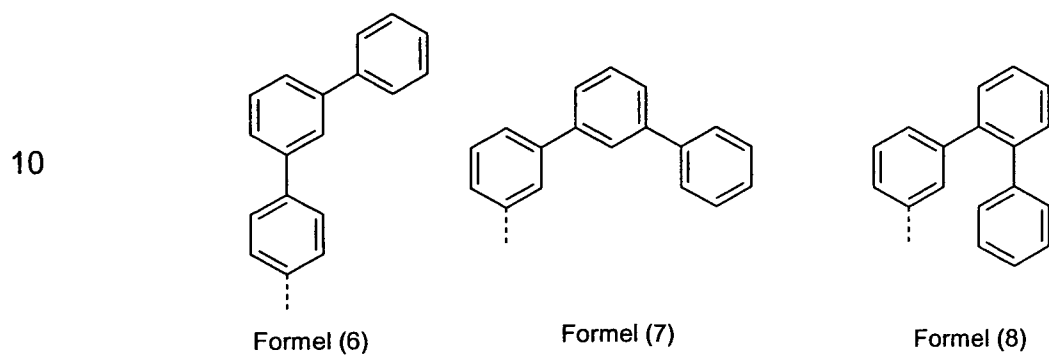
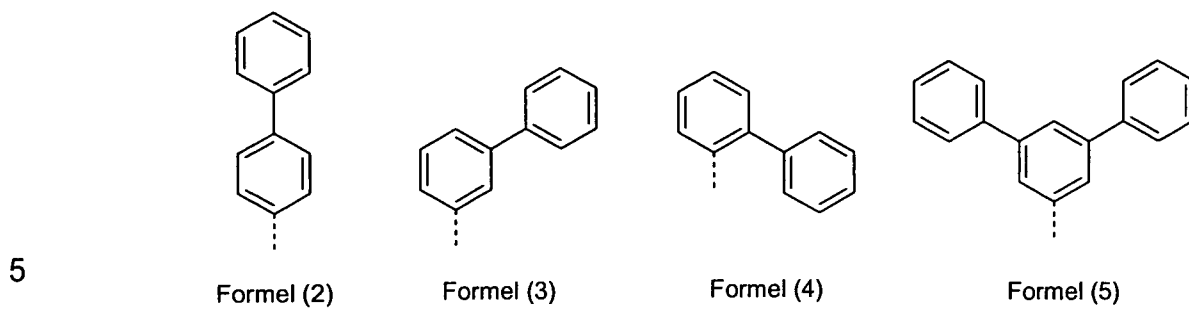


35

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass alle Symbole X in einem Cyclus entweder für CR^2 stehen oder dass alle Symbole X in einem Cyclus für N stehen.
- 5 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder für eine Gruppe $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$ oder $P(=O)Ar_2$ steht.
- 10 4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe R, wenn sie für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem steht, ausgewählt ist aus den Gruppen Phenyl, o-Biphenyl, m-Biphenyl, p-Biphenyl, 15 o-Terphenyl, m-Terphenyl, p-Terphenyl, 3,5-(Diphenyl)phenyl, m-Quarterphenyl, 2-Fluorenyl, 2-Spirobifluorenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-, 2- oder 9-Anthracenyl, Phenylanthracenyl, 1- oder 2-Naphthylanthracenyl, Binaphthyl, Pyrenyl, Fluoranthenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzanthracenyl, 2-, 4- oder 5-Pyrimidinyl, 1,3,5- 20 Triazinyl, insbesondere substituiert mit aromatischen Gruppen, N-Benzimidazolyl, Phenyl-N-benzimidazolyl, N-Phenylbenzimidazolyl, Phenyl-N-phenylbenzimidazolyl, Thiophen, Oxazol, Oxadiazol, Thiadiazol oder Benzthiazol, wobei diese Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Substituenten R^3 substituiert sein können; bevorzugt ist R ausgewählt aus Strukturen der Formeln (2) bis (16), wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Verknüpfung dieser Einheit andeutet und wobei die Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein können:

30

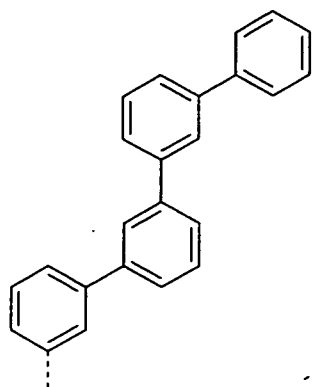
35



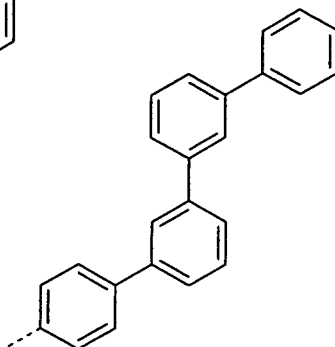
30

35

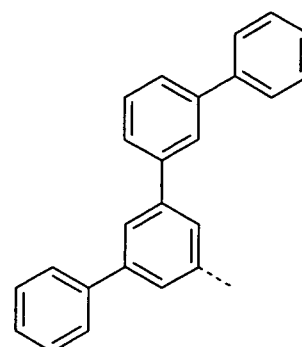
5



Formel (13)

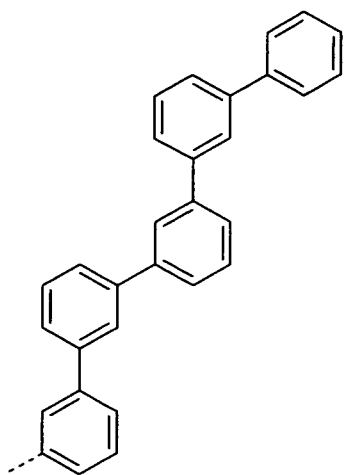


Formel (14)



Formel (15)

10



Formel (16)

20

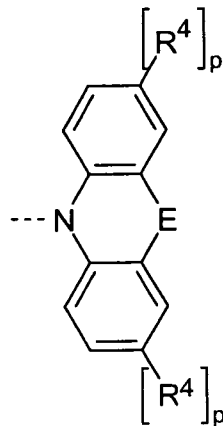
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R, wenn er für eine Gruppe $N(Ar)_2$ steht, ausgewählt ist aus den Gruppen der Formel (17) oder der Formel (18),

25

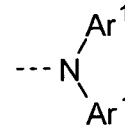
30

35

5



Formel (17)



Formel (18)

10

wobei R^4 die in Anspruch 1 aufgeführte Bedeutung hat und weiterhin gilt:

15

E steht für eine Einfachbindung, O, S, $N(R^4)$ oder $C(R^4)_2$;

20

Ar^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 15 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, bevorzugt eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 18 bis 30 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 18 bis 22 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann;

25

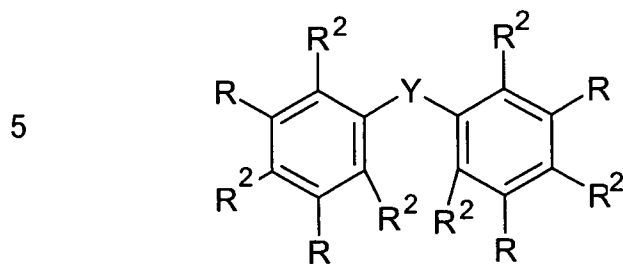
p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

30

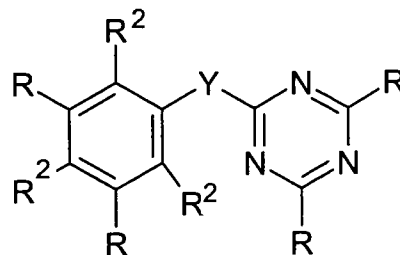
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass alle Gruppen R in Verbindungen der Formel (1) gleich gewählt sind oder dass beide Substituenten R, welche an denselben Ring binden, jeweils gleich gewählt sind, sich jedoch von den Substituenten R am anderen Ring unterscheiden.

35

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, ausgewählt aus Verbindungen der Formeln (19), (20) und (21),

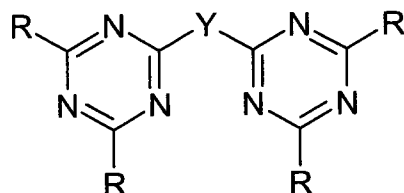


Formel (19)



Formel (20)

10



Formel (21)

15

wobei Ar, R³ und R⁴ wie in Anspruch 1 definiert sind und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

20

Y ist C=O oder C(R¹)₂;

25

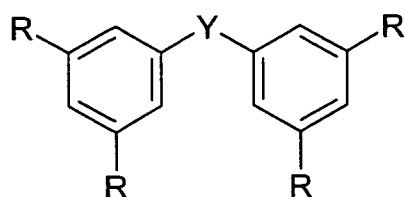
R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Biphenyl, m-Biphenyl, p-Biphenyl, o-Terphenyl, m-Terphenyl, p-Terphenyl, 3,5-(Diphenyl)phenyl, m-Quarterphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Anthracenyl, Phenylanthracenyl, 1- oder 2-Naphthylanthracenyl, Binaphthyl, Pyrenyl, Fluoranthenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzanthracenyl, N-Benzimidazolyl, Phenyl-N-benzimidazolyl, N-Phenylbenzimidazolyl oder Phenyl-N-phenylbenzimidazolyl, insbesondere ausgewählt aus den Formeln (2) bis (16) gemäß Anspruch 4 oder eine Gruppe N(Ar)₂, bevorzugt ausgewählt aus den Formeln (17) oder (18) gemäß Anspruch 5, C(=O)Ar oder P(=O)Ar₂;

35

5 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 3 bis 6 C-Atomen; dabei können mehrere Gruppen R^1 miteinander ein Ringsystem bilden;

10 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen, oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 3 bis 6 C-Atomen, bevorzugt H, F oder Methyl.

15 8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 gemäß Formel (22),



20

Formel (22)

25 wobei Ar, R^3 und R^4 wie oben definiert sind und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

Y ist C=O, CH₂, CF₂ oder C(Alkyl)₂, wobei Alkyl eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, insbesondere Methyl;

30 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Biphenyl, m-Biphenyl, p-Biphenyl, o-Terphenyl, m-Terphenyl, o-Terphenyl, 3,5-(Diphenyl)phenyl, m-Quarterphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Anthracenyl, Phenylanthracenyl, 1- oder 2-Naphthylanthracenyl, 35 Binaphthyl, Pyrenyl, Fluoranthenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-

- anthracenyl, N-Benzimidazolyl, Phenyl-N-benzimidazolyl, N-Phenylbenzimidazolyl oder Phenyl-N-phenylbenzimidazolyl, insbesondere ausgewählt aus den Formeln (2) bis (16) gemäß Anspruch 4, oder eine Gruppe $N(Ar)_2$, bevorzugt ausgewählt aus den Formeln (17) oder (18) gemäß Anspruch 5, oder
- 5 $C(=O)Ar$ oder $P(=O)Ar_2$.
9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol Ar gleich oder
- 10 verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen steht, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Biphenyl, m-Biphenyl, p-Biphenyl, o-Terphenyl, m-Terphenyl, p-Terphenyl, 3,5-(Diphenyl)-phenyl, m-Quarterphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Anthracenyl, Phenylanthracenyl, 1- oder 2-Naphthylanthracenyl, Binaphthyl,
- 15 Pyrenyl, Fluoranthenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzanthracenyl, N-Benzimidazolyl, Phenyl-N-benzimidazolyl, N-Phenylbenzimidazolyl oder Phenyl-N-phenylbenzimidazolyl.
10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder
- 20 mehreren der Ansprüche 1 bis 9, umfassend die Kupplung von einem substituierten oder unsubstituierten Bis(3,5-dibrombenzophenon) mit einer aromatischen oder heteroaromatischen Boronsäure oder einem entsprechenden Boronsäurederivat unter Metallkatalyse oder mit einem primären oder sekundären aromatischen Amin unter
- 25 Metallkatalyse oder mit einem Metallcyanid unter Metallkatalyse.
11. Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem
- 30 oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei ein oder mehrere Reste R^1 bis R^4 Bindungen zwischen den Verbindungen gemäß Formel (1) im Dimer, Trimer, Tetramer bzw. Pentamer bzw. Bindungen der Verbindung gemäß Formel (1) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellen oder wobei diese Bindung über Substituenten an den Gruppen R erfolgt.
- 35

12. Lösung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder ein Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer oder Polymer nach Anspruch 11 und mindestens ein organisches Lösemittel.
- 5 13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 bzw. eines Dimers, Trimers, Tetramers, Pentamers, Oligomers, Polymers oder Dendrimers nach Anspruch 11 in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.
- 10 14. Organische elektronische Vorrichtung, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) oder organischen Photorezeptoren, enthaltend mindestens eine
- 15 Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 bzw. ein Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 11.
- 20 15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder nach Anspruch 11 als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung in einer emittierenden Schicht oder als Lochtransportmaterial bzw. Lochinjektionsmaterial oder als Elektronenblockiermaterial bzw. Exzitonenblockiermaterial oder als Elektronentransportmaterial oder als Lochblockiermaterial eingesetzt wird.
- 25
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/004448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/06 H05B33/14 C07C49/213

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 H01L C07D C07C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/077453 A1 (SANO SATOSHI [JP] ET AL) 5 April 2007 (2007-04-05) abstract paragraphs [0028], [0073], [0113] - [0119], [0147] - [0149] compounds 52,56,61 claims 1-12	1-15
X	CN 101 096 357 A (UNIV TSINGHUA [CN]) 2 January 2008 (2008-01-02) abstract compounds 16-18 examples 6,11-23	1-15
A	WO 2004/093207 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; GERHARD ANJA [DE]; VESTWEBER HORST) 28 October 2004 (2004-10-28) the whole document	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

27 Juli 2009

Date of mailing of the international search report

05/08/2009

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

Heer, Stephan

Box No. II Observations 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.: **1-10 (part), 11, 12-15 (part)**
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:
See additional sheet PCT/ISA/210

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 Observations 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:

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.:

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.

Continuation of Box II.2**Claims 1-10 (parts), 11, 12-15 (parts)****1. Claims 1-10 and 12**

Claim 1 relates to an extremely large number of possible compounds. However, support and disclosure (PCT Articles 6 and 5) can only be found for a very small proportion of the claimed compounds, see synthesis examples 1-37. The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration in determining the scope of protection (PCT Guidelines 9.19 and 9.23).

The search on claim 1 was restricted to those claimed compounds which are supported by the description and to a generalization of their structural formulae. The exact scope of the searched generalization can be defined as follows:

Claim 1 with the following restrictions:

- formula (1) as defined in formulae (19) to (21), i.e. as defined in claim 7.
- Y is -C(H₂)- or -C(O)-
- R₂ is -H.

The independent claims 10 and 12 which contain a reference to at least the independent claim 1 were restricted in an analogous manner.

The dependent claims 2-9 which contain a reference to at least the independent claim 1 were restricted in an analogous manner.

2. Claims 13-15

The claims 13 and 14 relate to an extremely large number of possible uses in organic electronic devices and organic electronic devices. However, support and disclosure (PCT Articles 6 and 5) can only be found for a very small proportion of the claimed uses in organic electronic devices and organic electronic devices, see the organic electronic devices in the examples 38-71. The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration in determining the scope of protection (PCT Guidelines 9.19 and 9.23).

The search on claims 13 and 14 were restricted to those claimed uses in organic electronic devices and organic electronic devices which are supported by the description and to a generalization of their structural formulae. The exact scope of the searched generalization can be defined as follows:

- Formula (1) as defined in formulae (19) to (21), i.e. as defined in claim 7.
- Y is -C(H₂)- or -C(O)-
- R₂ is -H.
- Use of these devices in an organic electroluminescent device in the light-emitting layer as a matrix material for a fluorescent or a phosphorescent compound or as a hole blocking material.

The dependent claim 14 was restricted in an analogous manner.

3. Claim 11

The independent claim 11 was not searched. The subject matter of this claim relates to an extremely large number of compounds. However, support and disclosure (PCT Articles 6 and 5) cannot be found for any proportion of the claimed compounds. The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration in determining the scope of protection (PCT Guidelines 9.19 and 9.23).

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/004448

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007077453	A1	05-04-2007	NONE
CN 101096357	A	02-01-2008	NONE
WO 2004093207	A	28-10-2004	EP 1618170 A2 25-01-2006 JP 2006523740 T 19-10-2006 KR 20060003020 A 09-01-2006 US 2006208221 A1 21-09-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09K11/06 H05B33/14 C07C49/213

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09K H05B H01L C07D C07C

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, 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 2007/077453 A1 (SANO SATOSHI [JP] ET AL) 5. April 2007 (2007-04-05) Zusammenfassung Absätze [0028], [0073], [0113] - [0119], [0147] - [0149] Verbindungen 52,56,61 Ansprüche 1-12	1-15
X	CN 101 096 357 A (UNIV TSINGHUA [CN]) 2. Januar 2008 (2008-01-02) Zusammenfassung Verbindungen 16-18 Beispiele 6,11-23	1-15
A	WO 2004/093207 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; GERHARD ANJA [DE]; VESTWEBER HORST) 28. Oktober 2004 (2004-10-28) das ganze Dokument	1-15

 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 älteres Dokument, 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 anderen 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

27. Juli 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/08/2009

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

Heer, Stephan

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. 1-10 (Teile), 11, 12-15 (Teile)
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
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

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:

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:

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

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-10 (Teile), 11, 12-15 (Teile)

1. Ansprüche 1-10 und 12

Der Anspruch 1 bezieht sich auf eine extrem großen Anzahl von möglichen Verbindungen. Stützung und Offenbarung im Sinne von Artikel 6 und 5 PCT kann jedoch nur für einen sehr kleinen Teil der beanspruchten Verbindungen gefunden werden, siehe Synthesebeispiele 1-37. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs berücksichtigt wurde (PCT Richtlinien 9.19 und 9.23).

Die Recherche von Anspruch 1 wurde auf jene beanspruchten Verbindungen beschränkt, die durch die Beschreibung gestützt sind, und eine Verallgemeinerung ihrer strukturellen Formeln. Der exakte Umfang der recherchierten Verallgemeinerung kann wie folgt definiert werden:

Anspruch 1 mit folgenden Einschränkungen:

- Formel (1) wie in Formeln (19) bis (21) definiert, i.e. wie in Anspruch 7 definiert.
- Y ist $-C(H_2)-$ oder $-C(O)-$
- R₂ ist -H

Die unabhängigen Ansprüche 10 und 12, die eine Bezugnahme auf mindestens den unabhängigen Anspruch 1 enthalten wurden analog eingeschränkt.

Die Abhängigen Ansprüche 2-9, die eine Bezugnahme auf mindestens den unabhängigen Anspruch 1 enthalten wurden analog eingeschränkt.

2. Ansprüche 13-15

Die Ansprüche 13 und 14 beziehen sich auf eine extrem großen Anzahl von möglichen Verwendungen in organischen elektronischen Vorrichtungen und organischen elektronischen Vorrichtungen. Stützung und Offenbarung im Sinne von Artikel 6 und 5 PCT kann jedoch nur für einen sehr kleinen Teil der beanspruchten Verwendungen in organischen elektronischen Vorrichtungen und organischen elektronischen Vorrichtungen gefunden werden, siehe organische elektronische Vorrichtungen in den Beispielen 38-71. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs berücksichtigt wurde (PCT Richtlinien 9.19 und 9.23).

Die Recherche der Ansprüche 13 und 14 wurde auf jene beanspruchten Verwendungen in organischen elektronischen Vorrichtungen und organischen elektronischen Vorrichtungen beschränkt, die durch die Beschreibung gestützt sind, und eine Verallgemeinerung ihrer strukturellen Formeln. Der exakte Umfang der recherchierten Verallgemeinerung kann wie folgt definiert werden:

- Formel (1) wie in Formeln (19) bis (21) definiert, i.e. wie in

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Anspruch 7 definiert.

- Y ist -C(H₂)- oder -C(O)-

- R₂ ist -H

- Verwendung dieser Verbindungen in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung in der lichtemittierenden Schicht als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung oder als Lochblockiermaterial.

Der abhängige Anspruch 15 wurde analog eingeschränkt.

3. Anspruch 11

Der unabhängige Anspruch 11 wurde nicht recherchiert. Der Gegenstand dieses Anspruchs bezieht sich auf eine enorm grosse Anzahl von Verbindungen. Stützung und Offenbarung im Sinne von Artikel 6 und 5 PCT kann jedoch für keinen Teil der beanspruchten Verbindungen gefunden werden. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs berücksichtigt wurde (PCT Richtlinien 9.19 und 9.23).

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/004448

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007077453 A1	05-04-2007	KEINE	
CN 101096357 A	02-01-2008	KEINE	
WO 2004093207 A	28-10-2004	EP 1618170 A2	25-01-2006
		JP 2006523740 T	19-10-2006
		KR 20060003020 A	09-01-2006
		US 2006208221 A1	21-09-2006